



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ



**BİRLEŞİK HARTREE-FOCK-ROOTHAAN
KURAMI İLE ELEKTRONİK YAPI
HESAPLAMALARINDA TAM ÖZ-SÜRTÜNME
POLİNOMLARININ KULLANIMI**

Gürkan DEMİRDAK

Fizik Anabilim Dalı

ÇANAKKALE

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKTORA TEZİ

BİRLEŞİK HARTREE-FOCK-ROOTHAAN
KURAMI İLE ELEKTRONİK YAPI
HESAPLAMALARINDA TAM ÖZ-SÜRTÜNME
POLİNOMLARININ KULLANIMI

Gürkan DEMİRDAK

Fizik Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 08/08/2019

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Bahtiyar MEHMETOĞLU

Eş Danışman:

Doç. Dr. Murat ERTÜRK

ÇANAKKALE

Gürkan DEMİRDAK tarafından Prof. Dr. Bahtiyar MEHMETOĞLU yönetiminde ve Doç. Dr. Murat ERTÜRK ikinci danışmanlığında hazırlanan ve **08/08/2019** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Birleşik Hartree-Fock-Roothaan Kuramı ile Elektronik Yapı Hesaplamalarında Tam Öz-Sürtünme Polinomlarının Kullanımı**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Fizik Anabilim Dalı**’nda **DOKTORA TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Prof. Dr. Bahtiyar MEHMETOĞLU

Başkan

Prof. Dr. İsmail TARHAN

Üye

Prof. Dr. Selehattin YILMAZ

Üye

Doç. Dr. Nurşen SEÇKİN GÖRGÜN

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Ercan ŞAHİN

Üye

Prof. Dr. Levent GENÇ

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:.....

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.

Gürkan DEMİRDAK

TEŞEKKÜR

Başta bu tezin gerçekleŐmesinde büyük payı olan, çalışmaya beraber baŐladıĐımız ve uzun yıllar desteğini gördüğüm saygıdeğer hocam Prof. Dr. İsrafil HÜSEYİN (1934 - 2019) olmak üzere, ihtiyaç duyduğum bilgi ve deneyimlerini hiçbir zaman esirgemeyen, çalıŐmalarımda bana destek olan tez danıŐmanım Prof. Dr. Bahtiyar MEHMETOĞLU'na, çalıŐmalarım süresince karŐılaŐtıĐım tüm zorlukları benimle göğüsleyen eş danıŐmanım Doç. Dr. Murat ERTÜRK'e, bilgi ve tecrübeleriyle alıŐmalarımada katkıda bulunan Dr. ŐĐr. Üyesi Ercan ŞAHİN'e, maddi ve manevi desteğini eksik etmeyen arkadaŐım Görkem KANTAŐ'a ve hayatımın her evresinde bana destek olan değerli aileme sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, bilgi ve birikimleri ile bilim dünyasına ve bana çok Şey katmıŐ olan, zamansız vefatı ile hepimizi derin bir üzüntüye boğan saygıdeğer hocam Prof. Dr. İsrafil HÜSEYİN'e atfedilmiŐtir.

Gürkan DEMİRDAK
anakkale, AĞustos 2019

SİMGELER VE KISALTMALAR

Ψ	Dalga (durum) fonksiyonu
ψ	Orbital baz fonksiyonu
n	Baş kuantum sayısı
n^*	Kesirli baş kuantum sayısı
l	Açısal momentum kuantum sayısı
L	Toplam açısal momentum kuantum sayısı
S	Toplam spin kuantum sayısı
\vec{p}	Momentum vektörü
\vec{k}	Dalga vektörü
\vec{r}	Konum vektörü
λ	De Broglie dalga boyu
\hbar	Dirac sabiti
h	Planck sabiti
c	Vakumda ışık hızı sabiti
ω	Açısal frekans
μ_i	İndirgenmiş kütle
\hat{H}	Hamilton operatörü
\hat{T}	Kinetik enerji operatörü
\hat{V}	Potansiyel enerji operatörü
∇^2	Laplace operatörü
L^2	Açısal momentum operatörü
$m_{(l)}$	Manyetik kuantum sayısı
m_s	Spin manyetik kuantum sayısı
α	Öz-sürtünme kuantum sayısı
α^*	Kesirli öz-sürtünme kuantum sayısı
μ	Üstel fonksiyon geliştirme parametresi
ζ	Perdelenme sabiti
ξ	V-KİCYP için üstel fonksiyon sabiti

Φ	Determinant dalga fonksiyonu
Ψ	Orbital vektörü
\hat{F}	Fock operatörü
\mathbf{F}	Fock matrisi
f_i	Orbital doluluk oranı
\hat{H}_{pq}	Tek elektronlu operatör
\hat{G}_{pq}^i	İki elektronlu etkileşim operatörü
\hat{J}	Coulomb etkileşmesi operatörü
\hat{K}	Değiş-tokuş operatörü
a	Coulomb operatörü çiftlenim izdüşüm katsayısı (Roothaan)
b	Değiş-tokuş operatörü çiftlenim izdüşüm katsayısı (Roothaan)
A_{kl}^{ij}	Coulomb operatörü çiftlenim izdüşüm katsayısı (Guseinov)
B_{kl}^{ij}	Değiş-tokuş operatörü çiftlenim izdüşüm katsayısı (Guseinov)
T_{pq}	Kinetik enerji matris elemanı
U_{pq}	Potansiyel enerji matris elemanı
C_{qi}	Doğrusal kombinasyon açılım katsayıları
S_{pq}	Örtme matris elemanı
S	Örtme matrisi
U	Birim matris
ε	Enerji özdeğeri
\mathcal{E}	Enerji özdeğeri matrisi
$S_{lm}(\theta, \varphi)$	Gerçel veya kompleks küresel harmonik fonksiyonlar
$Y_{lm}(\theta, \varphi)$	Kompleks küresel harmonik fonksiyonlar
$C^{ \sigma }(lm, l'm')$	Genelleştirilmiş Gaunt katsayısı
$C^L(lm, l'm')$	Slater katsayısı
$F_p(q)$	Binomial katsayı
$(\eta)_k$	Pochhammer sembolü
$A_{mm'}^\sigma$	Genelleştirilmiş Kronecker delta katsayısı

$\tilde{Y}_{k\kappa, \epsilon^*}^{(p_v^*)v}$	Kuvvet seri açılım katsayısı
$\tilde{Y}_{\kappa\eta, \eta^*}^{(\alpha^*)l}$	Değiştirilmiş kuvvet seri açılım katsayısı
HF	Hartree-Fock
SHF	Sayısal Hartree-Fock
HFR	Hartree-Fock-Roothaan
SCF	Öz-uyumlu alan (Self-consistent field)
BHFR	Birleşik Hartree-Fock-Roothaan
MO	Moleküler Orbital
AODK	Atom orbitallerinin doğrusal kombinasyonu
GTO	Gaussian tipli orbital
GÜTO	Genelleştirilmiş üstel tipli orbital
χ -STO	Slater tipli orbital
χ -KİSTO	Kesir indisli Slater tipli orbital
ÜTF	Üstel tipli fonksiyon
NAO	Nümerik atom orbital
VO	Virial oranı
OE	Orbital enerji
$L_q^p(x)$ -ALP	Asosiye (bağlı) Laguerre polinomları
$L^{(p_i^*)}$ -GLP	Genelleştirilmiş Laguerre polinomları
$L^{(\alpha^*)}$ -DGLP	Değiştirilmiş genelleştirilmiş Laguerre polinomları
$L_{nl}^{(p_l^*)}$ -ÖSP	Öz-sürtünme polinomları
$L_{nl}^{(\alpha^*)}$ -DÖSP	Değiştirilmiş öz-sürtünme polinomları
$\psi^{(\alpha)}$ -ÖSÜTF	Tam sayı Öz-sürtünme kuantum sayılı üstel tipli fonksiyonları
$\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF	Kesirli Öz-sürtünme kuantum sayılı üstel tipli fonksiyonları
$\psi^{(\alpha^*)}$ -DÖSÜTF	Değiştirilmiş öz-sürtünme fonksiyonları
$\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF	Geliştirilmiş öz-sürtünme üstel tipli fonksiyonlar
V - KİCYP	Kesirli indisli etkileşim potansiyeli
V - KİCP	Kesirli indisli Coulomb benzeri etkileşim potansiyeli
V - KİYP	Kesirli indisli Yukawa benzeri etkileşim potansiyeli

$^{2s+1}L_j$	Spin-yörünge çiftlenim terimi
$E_{\text{Baz Fonksiyonu}}^{(\alpha^*)\mu}$	Baz fonksiyonu ile hesaplanan işaret değiştirmiş toplam enerji
$\Delta I_{n^*n'^*}^{\mu^*V}$	Çekirdeğe çekim integralinin (analitik-seri) farkı
$\Lambda I_{n^*n'^*}^{\mu^*V}$	Çekirdeğe çekim integralinin (analitik/seri) yakınsaklık oranı
$\Delta E_{\text{Baz Fonksiyonu 1-Baz fonksiyonu 2}}$	Toplam enerji farkı



ÖZET

BİRLEŞİK HARTREE-FOCK-ROOTHAAN KURAMI İLE ELEKTRONİK YAPI HESAPLAMALARINDA TAM ÖZ-SÜRTÜNME POLİNOMLARININ KULLANIMI

Gürkan DEMİRDAK

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Bahtiyar MEHMETOĞLU

Eş Danışman: Doç. Dr. Murat ERTÜRK

08/08/2019, 144

Bu çalışmada Birleşik Hartree-Fock-Roothaan (BHFR) kuramı ile atom ve molekül elektronik yapı hesaplamalarında daha hassas sonuçların elde edilebilmesi için kullanılacak iki çeşit yöntem incelenmiştir. Tez çalışması bu yöntemlerin incelendiği iki bölümden oluşmaktadır.

Birinci bölümde kesirli indisli fonksiyonlar ile tanımlı çok merkezli moleküler integrallerin tam indisli fonksiyonların seri açılımına indirgenmesinde kullanılan bir yöntem incelenmiştir. Burada tam ortonormal öz-sürtünme üstel tipli baz fonksiyonları ile tanımlı tek bölgeli toplama teoremlerinin özel durumundan bulunan öz-sürtünme ve değiştirilmiş öz-sürtünme kuvvet serileri tanıtılmıştır. Kuvvet serilerinin yakınsaklık davranışları kesirli baş kuantum sayılı Slater tipli orbitaller ve kesirli indisli etkileşim potansiyeli ile tanımlı atomik çekirdeğe çekim integraline uygulanarak incelenmiştir.

İkinci bölümde BHFR yöntemi ile elektronik yapı hesaplamalarının daha hassas şekilde yapılabilmesi için baz fonksiyonlarının geliştirilmesine yönelik bir çalışma yapılmıştır. Birinci bölümde incelediğimiz yönteme kaynak olan fonksiyonların radyal kısmına bir geliştirme uygulanarak yeni alternatif baz fonksiyonları önerilmiştir. Geliştirilen baz fonksiyonları kullanılarak BHFR yöntemi ile atomik elektronik yapı hesaplamalarında ortaya çıkan matris elemanları için tek ve iki elektronlu integraller elde edilmiştir. Matris elemanları BHFR kuramına dayalı bilgisayar programında kullanılarak, bazı atom ve iyonlar için toplam enerji, orbital enerji, virial oranı ve yaklaşık analitik dalga

fonksiyonunun son şekli hesaplanmıştır. Önerilen yeni baz fonksiyonunun etkinliği, hesaplanan sonuçlar literatür ile karşılaştırılarak incelenmiştir.

Anahtar sözcükler: Geliştirilmiş Öz-sürtünme Üstel Tipli Fonksiyonları, Öz-sürtünme Polinomları, Birleşik Hartree-Fock-Roothaan Kuramı, Öz-Sürtünme Kuvvet Serileri



ABSTRACT

USE OF COMPLETE SETS OF SELF-FRICTION POLYNOMIALS IN COMBINED HARTREE-FOCK-ROOTHAAN ELECTRONIC STRUCTURE CALCULATIONS

Gürkan DEMİRDAK

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Doctoral Dissertation in Physical Science

Advisor: Prof. Dr. Bahtiyar MEHMETOĞLU

Co-Advisor: Assoc. Prof. Dr. Murat ERTÜRK

08/08/2019, 144

In this work two types of method have been investigated that can be used to obtain more accurate results by electronic structure calculations with Combined Hartree-Fock-Roothaan (CHFR) method. This thesis consists of two parts that belong to the investigation of these methods.

In the first part, we have investigated a method that reduces the multicenter molecular integrals over functions with noninteger indices to the power series expansion of functions with integer indices. Here, self-friction and modified self-friction power series which are the special cases of one-range addition theorems of the complete orthonormal sets of self-frictional exponential type orbitals have been introduced. Convergence behaviour of series has been investigated by their application to the atomic nuclear attraction integrals over noninteger Slater type orbitals and noninteger interaction potentials.

In the second part, we have studied the improvement of the basis functions in order to obtain more accurate results by CHFR method in electronic structure calculations. New alternative basis functions have been suggested with an improvement to the radial part of the basis functions which are the source of the investigated method in the first part. Matrix elements occurring in the atomic electronic structure calculations by CHFR method have been constructed by one and two-electron integrals over improved basis functions. The new matrix elements have been used in the computer program that is based on the CHFR method, to calculate the energy values, virial ratios, and final form of the wavefunctions

for some atoms and ions. Effectiveness of the new suggested basis function is investigated by comparison of the calculated results with literature.

Keywords: Improved Self-frictional Exponential Type Functions, Self-frictional Polynomials, Combined Hartree-Fock-Roothaan Method, Self-frictional Power Series



İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAVI SONUÇ FORMU	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	v
ÖZET	ix
ABSTRACT.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1. Kuantum Mekanikinin Keşfi ve Tarihsel Gelişim	4
1.2. Kuantum Kimyasında Çalışmalar	7
BÖLÜM 2	
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	12
2.1. Kuantum Kimyasal Hesaplamalar	12
2.2. Hartree-Fock Roothaan Kuramı.....	22
2.3. Atom ve Molekül Orbitaleri için Baz Fonksiyonları	30
2.3.1. Literatürde Önerilmiş Baz Fonksiyonları	31
2.3.2. Üstel Tipli Fonksiyonların Geliştirilmesi	37
2.3.3. $\psi^{(\alpha^*)}$ -Öz sürtünme ve Değiştirilmiş Öz-sürtünme Üstel Tipli Fonksiyonlar	40
2.4. Baz Fonksiyonlarının Seri Açılımlarda Kullanımı	44
BÖLÜM 3	
MATERYAL VE YÖNTEM.....	50
3.1. Öz-sürtünme ve Değiştirilmiş Öz-sürtünme Üstel Tipli Fonksiyonların Seri Açılımlarda Kullanımı	51
3.1.1. Öz-sürtünme ve Değiştirilmiş Öz-sürtünme Kuvvet Serileri.....	52
3.1.2. ÖS ve DÖS Kuvvet Serilerinin Tek Merkezli Çekirdeğe Çekim İntegraline Uygulanması	58
3.2. BHFR Kuramında $\psi^{(\alpha^*\mu)}$ -GÖSÜTF'lerin Kullanımı	63
3.2.1. Çiftlenim İzdüşüm Katsayıları	68
3.2.2. $\psi^{(\alpha^*\mu)}$ -GÖSÜTF'ler Kullanılarak BHFR Matris Elemanlarının Hesaplanması	69
3.2.3. Bilgisayarlı Hesaplamalar ve Baz Fonksiyonu için Varyasyonel Parametrelerin Elde Edilmesi	81
BÖLÜM 4	

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	83
4.1. ÖS ve DÖS Kuvvet Serilerinin Sonuçları ve Yakınsaklıkları	83
4.2. BHFR kuramında $\psi^{(\alpha*\mu)}$ -GÖSÜTF'ler ile Atomik Hesaplama Sonuçları.....	99
4.2.1. Bazı Kapalı ve Açık Kabuklu Atom ve İyon Durumlarının Sonuçları.....	100
4.2.2. Bazı Kapalı ve Açık Kabuklu Atomların İzoelektronik Serilerinin Sonuçları.....	109
BÖLÜM 5	
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	128
KAYNAKLAR	135
ÖZGEÇMİŞ	I



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

- Şekil 4.1a. χ -KİSTO ve V-KİCP ile tanımlı çekirdeğe çekim integralinin $\nu = 1$ durumunda analitik sonuç ile $\alpha^* = 0$ için ÖS ve DÖS kuvvet serileri ile hesaplanan sonuçların seri üst sınırına göre değişimi 90
- Şekil 4.1b. χ -KİSTO ve V-KİYP ile tanımlı çekirdeğe çekim integralinin, $\xi = 2.24$ ve $\nu = 1$ durumunda analitik sonuç ile $\alpha^* = 0$ için ÖS ve DÖS kuvvet serileri ile hesaplanan sonuçların seri üst sınırına göre değişimi 91
- Şekil 4.2a. χ -KİSTO ve V-KİCP ile tanımlı çekirdeğe çekim integralinin $\alpha^* = 2$ durumunda ÖS ve DÖS kuvvet serileri ile $N = 40$ için hesaplanan sonuçların farklı ν değerlerinde analitik sonuçtan farkları (a.b.)..... 92
- Şekil 4.2b. χ -KİSTO ve V-KİYP ile tanımlı çekirdeğe çekim integralinin $\alpha^* = 2$ durumunda ÖS ve DÖS kuvvet serileri ile $N = 40$ için hesaplanan sonuçların farklı ν değerlerinde analitik sonuçtan farkları (a.b.)..... 92
- Şekil 4.3a. χ -KİSTO ve V-KİCP ile tanımlı çekirdeğe çekim integralinin $\nu = 1$ durumunda ÖS ve DÖS kuvvet serileri ile $N = 40$ için hesaplanan yakınsaklık oranlarının, $-2 < \alpha^* < 3$ aralığında farklı α^* değerlerine göre değişimi 94
- Şekil 4.3b. χ -KİSTO ve V-KİCP ile tanımlı çekirdeğe çekim integralinin $\xi = 2.24$ ve $\nu = 1$ durumunda ÖS ve DÖS kuvvet serileri ile $N = 40$ için hesaplanan yakınsaklık oranlarının, $-2 < \alpha^* < 3$ aralığında farklı α^* değerlerine göre değişimi 94
- Şekil 4.4a. χ -KİSTO ve V-KİCP ile tanımlı çekirdeğe çekim integralinin $\alpha^* = 2$ ve $\nu = 2$ durumunda ÖS ve DÖS kuvvet serileri ile $N = 40$ için hesaplanan sonuçların $0 < \mu^* < 1$ aralığındaki μ^* değerlerinde analitik sonuçtan farkları (a.b.)..... 96
- Şekil 4.4b. χ -KİSTO ve V-KİYP ile tanımlı çekirdeğe çekim integralinin, $\xi = 2.24$, $\alpha^* = 2$ ve $\nu = 2$ durumunda ÖS ve DÖS kuvvet serileri ile $N = 40$ için hesaplanan sonuçların $0 < \mu^* < 1$ aralığındaki farklı μ^* değerlerinde analitik sonuçtan farkları (a.b.)..... 96
- Şekil 4.5a. χ -KİSTO ve V-KİYP ile tanımlı çekirdeğe çekim integralinin $\alpha^* = 2$ ve $\nu = 0$ durumunda ÖS ve DÖS kuvvet serileri ile $N = 40$ için hesaplanan yakınsaklık oranlarının $0 < \xi < 10$ aralığında farklı ξ değerleri için değişimi..... 97
- Şekil 4.5b. χ -KİSTO ve V-KİYP ile tanımlı çekirdeğe çekim integralinin $\alpha^* = 2$ ve $\nu = 2$ durumunda ÖS ve DÖS kuvvet serileri ile $N = 40$ için hesaplanan yakınsaklık oranlarının $0 < \xi < 10$ aralığında farklı ξ değerleri için değişimi..... 98
- Şekil 4.6. $4 \leq Z \leq 10$ aralığında atom numarasına sahip atomların $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF ile hesaplanmış temel durum toplam enerji değerlerinin $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF ve SHF sonuçlarından farklarının atom numarasına göre değişimi (a.b.) 106
- Şekil 4.7. $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF ile hesaplanan atom, anyon ve katyonlar için toplam enerjilerin SHF sonuçlarından farklarının atom numarasına göre değişimi (a.b.). 107
- Şekil 4.8. Be atomundan Ne atomuna kadar $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF ile hesaplanmış ve literatürde

χ -KİSTO, χ -STO ile elde edilmiş temel durum toplam enerji sonuçlarının SHF sonuçlarından farklarının atom numarasına göre değişimi (a.b).	108
Şekil 4.9. $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF kullanıldığında Be, B, C ve F izoelektronik serileri için $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF ile hesaplanan toplam enerjiye gelen katkıların atom numarasına göre değişimi (a.b).	121
Şekil 4.10. $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF kullanıldığında Be, B, C ve F izoelektronik serileri için $\psi^{(2)}$ -ÖSÜTF ile hesaplanan toplam enerjiye gelen katkıların atom numarasına göre değişimi (a.b).	122
Şekil 4.11. Be, B, C ve F izoelektronik serileri için hesaplamalarda kullanılan $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF için bulunan optimize μ değerlerinin atom numarasına göre değişimi (a.b).	123
Şekil 4.12. Be, B, C ve F izoelektronik serileri için hesaplamalarda kullanılan $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF için bulunan optimize α^* değerlerinin atom numarasına göre değişimi (a.b).	123
Şekil 4.13. Be atomu izoelektronik serisi için $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF ve χ -KİSTO ile bulunan toplam enerji sonuçlarının SHF sonuçlarından farklarının atom numarasına göre değişimi (a.b).	124
Şekil 4.14. F atomu izoelektronik serisi için $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF ve χ -KİSTO ile bulunan toplam enerji sonuçlarının SHF sonuçlarından farklarının atom numarasına göre değişimi (a.b).	124
Şekil 4.15. Be atomu izoelektronik serisi toplam enerjileri için $\psi^{(2)}$ -ÖSÜTF ile hesaplanan $E^{(2)}_{\text{ÖSÜTF}}$ sonuçlarının; $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF sonuçlarından farkları $\Delta E_{\text{ÖSÜTF}(2)-\text{GÖSÜTF}}$, ve $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF sonuçlarından farklarının $\Delta E_{\text{ÖSÜTF}(2)-\text{GÖSÜTF}}$ atom numarasına göre değişimi (a.b).	126
Şekil 4.16. F atomu izoelektronik serisi toplam enerjileri için $\psi^{(2)}$ -ÖSÜTF ile hesaplanan $E^{(2)}_{\text{ÖSÜTF}}$ sonuçlarının; $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF sonuçlarından farkları $\Delta E_{\text{ÖSÜTF}(2)-\text{GÖSÜTF}}$, ve $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF sonuçlarından farklarının $\Delta E_{\text{ÖSÜTF}(2)-\text{GÖSÜTF}}$ atom numarasına göre değişimi (a.b).	126

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

- Çizelge 4.1. χ -KİSTO'lar ve V -KİCP ile tanımlı atom çekirdeğe çekim integrallerinin analitik sonuçları- $I_{n^*n^*}^{\mu^*v}$, ve kuvvet serileri ile hesaplanan sonuçları DÖS- $I_{n^*n^*}^{(\alpha^*)\mu^*v}$ ve ÖS- $I_{n^*n^*}^{(p_v^*)\mu^*v}$, analitik sonuçtan $\Delta_{n^*n^*}^{(\alpha^*)\mu^*v}$, $\Delta_{n^*n^*}^{(p_v^*)\mu^*v}$ ve birbirinden $\Delta_{n^*n^*}^{(\alpha^*)(p_v^*)\mu^*v}$ farkları (a.b.)..... 87
- Çizelge 4.2. χ -KİSTO'lar ve V -KİYP ile tanımlı atom çekirdeğe çekim integrallerinin analitik sonuçları- $I_{n^*n^*}^{\mu^*v}$, ve kuvvet serileri ile hesaplanan sonuçları DÖS- $I_{n^*n^*}^{(\alpha^*)\mu^*v}$ ve ÖS- $I_{n^*n^*}^{(p_v^*)\mu^*v}$, analitik sonuçtan $\Delta_{n^*n^*}^{(\alpha^*)\mu^*v}$, $\Delta_{n^*n^*}^{(p_v^*)\mu^*v}$ ve birbirinden $\Delta_{n^*n^*}^{(\alpha^*)(p_v^*)\mu^*v}$ farkları (a.b.) 88
- Çizelge 4.3. χ -KİSTO'lar ve V -KİCP ile tanımlı atom çekirdeğe çekim integrallerinin ÖS ve DÖS kuvvet serisi ile hesaplama süreleri (milisaniye (ms))..... 89
- Çizelge 4.4. Bazı atomlar için hesaplanan temel durum toplam enerji sonuçları- $E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}$ (işaret değiştirmiş) ve parantez içinde optimize (α^*) değerleri, χ -KİSTO sonuçlarından farkları $\Delta E_{GÖSÜTF-KİSTO}$, $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF sonuçlarından farkları- $\Delta E_{GÖSÜTF-ÖSÜTF}$, SHF sonuçlarından farkları- $\Delta E_{GÖSÜTF-SHF}$ ve optimize μ değerleri (a.b.)..... 101
- Çizelge 4.5. Bazı atomların anyon durumları için yeni hesaplanan en düşük enerjili terim toplam enerji sonuçları- $E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}$ (işaret değiştirmiş) ve parantez içinde optimize (α^*) değerleri, SHF sonuçlarından farkları- $\Delta E_{GÖSÜTF-SHF}$ ve optimize μ değerleri (a.b.) 103
- Çizelge 4.6. Bazı atomların katyon durumları için yeni hesaplanan en düşük enerjili terim toplam enerji sonuçları- $E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}$ (işaret değiştirmiş) ve parantez içinde optimize (α^*) değerleri, SHF sonuçlarından farkları- $\Delta E_{GÖSÜTF-SHF}$ ve optimize μ değerleri (a.b.) 103
- Çizelge 4.7. Bazı atomlar ve iyonlar için yeni hesaplanan toplam enerji sonuçları $E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}$ ve virial oranları (VO) (işaret değiştirmiş) ile optimize edilmiş α^* ve μ parametreleri (a.b.)..... 104
- Çizelge 4.8. Ar atomu temel durumu ve Cl^- ve K^+ iyonları en düşük enerjili durumları (1S terimi) için hesaplanan toplam enerji sonuçları - $E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}$ ve orbital enerji sonuçları- $OE_{GÖSÜTF}$ (işaret değiştirmiş) ve optimize edilmiş α^* , μ ve ζ parametreleri (a.b.)..... 105
- Çizelge 4.9. Be atomu temel durumu ve izoelektronik serisi en düşük enerjili terim (1S) toplam enerjileri için $E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}$, $E^{(\alpha^*)}_{ÖSÜTF}$ ve $E^{(2)}_{ÖSÜTF}$ sonuçları ve parantez içinde (virial oranları) (işaret değiştirmiş) ile $\Delta E_{GÖSÜTF-KİSTO}$, $\Delta E_{GÖSÜTF-STO}$ ve $\Delta E_{GÖSÜTF-SHF}$ farkları (a.b.) 111
- Çizelge 4.10. B atomu temel durumu ve izoelektronik serisi en düşük enerjili terim (1S)

- toplam enerjileri için $E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}$, $E^{(\alpha^*)}_{ÖSÜTF}$ ve $E^{(2)}_{ÖSÜTF}$ sonuçları ve parantez içinde (virial oranları) (işaret değiştirmiş) ile $\Delta E_{GÖSÜTF-KİSTO}$, $\Delta E_{GÖSÜTF-STO}$ ve $\Delta E_{GÖSÜTF-SHF}$ farkları (a.b.) 112
- Çizelge 4.11. C atomu temel durumu ve izoelektronik serisi en düşük enerjili terim (3P) toplam enerji sonuçları $E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}$, $E^{(\alpha^*)}_{ÖSÜTF}$ ve $E^{(2)}_{ÖSÜTF}$ ve parantez içinde (virial oranları) (işaret değiştirmiş) ile $\Delta E_{GÖSÜTF-KİSTO}$, $\Delta E_{GÖSÜTF-STO}$ ve $\Delta E_{GÖSÜTF-SHF}$ farkları (a.b.) 113
- Çizelge 4.12. F atomu temel durumu ve izoelektronik serisi en düşük enerjili terim (1S) toplam enerji sonuçları $E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}$, $E^{(\alpha^*)}_{ÖSÜTF}$ ve $E^{(2)}_{ÖSÜTF}$ ve parantez içinde (virial oranları) (işaret değiştirmiş) ile $\Delta E_{GÖSÜTF-KİSTO}$, $\Delta E_{GÖSÜTF-STO}$ ve $\Delta E_{GÖSÜTF-SHF}$ farkları (a.b.)..... 114
- Çizelge 4.13. Be atomu temel durumu ve izoelektronik serisi için en düşük enerjili terim (1S) toplam enerji sonuçları- $E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}$ (işaret değiştirmiş), $ÖSÜTF$ sonuçlarından farkları- $\Delta E^{(\alpha^*)}_{GÖSÜTF-ÖSÜTF}$ ve $\alpha^*=2$ durumunda $ÖSÜTF$ sonuçlarından farkları- $\Delta E^{(2)}_{GÖSÜTF-ÖSÜTF}$ ile optimize edilmiş α^* ve μ değerleri (a.b.)..... 116
- Çizelge 4.14. B atomu temel durumu ve izoelektronik serisi için en düşük enerjili terim (1S) toplam enerji sonuçları- $E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}$ (işaret değiştirmiş), $ÖSÜTF$ sonuçlarından farkları- $\Delta E^{(\alpha^*)}_{GÖSÜTF-ÖSÜTF}$ ve $\alpha^*=2$ durumunda $ÖSÜTF$ sonuçlarından farkları- $\Delta E^{(2)}_{GÖSÜTF-ÖSÜTF}$ ile optimize edilmiş α^* ve μ değerleri (a.b.)..... 117
- Çizelge 4.15. C atomu temel durumu ve izoelektronik serisi için en düşük enerjili terim (1S) toplam enerji sonuçları- $E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}$ (işaret değiştirmiş), $ÖSÜTF$ sonuçlarından farkları- $\Delta E^{(\alpha^*)}_{GÖSÜTF-ÖSÜTF}$ ve $\alpha^*=2$ durumunda $ÖSÜTF$ sonuçlarından farkları- $\Delta E^{(2)}_{GÖSÜTF-ÖSÜTF}$ ile optimize edilmiş α^* ve μ değerleri (a.b.) 118
- Çizelge 4.16. F atomu temel durumu ve izoelektronik serisi için en düşük enerjili terim (1S) toplam enerji sonuçları- $E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}$ (işaret değiştirmiş), $ÖSÜTF$ sonuçlarından farkları- $\Delta E^{(\alpha^*)}_{GÖSÜTF-ÖSÜTF}$ ve $\alpha^*=2$ durumunda $ÖSÜTF$ sonuçlarından farkları- $\Delta E^{(2)}_{GÖSÜTF-ÖSÜTF}$ ile optimize edilmiş α^* ve μ değerleri (a.b.)..... 119

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Doğanın kanunlarını keşfedip ondan faydalanabilmek, bulabildiğimiz ipuçlarını kullanıp insanlığın anlayabileceği evrensel bir dile çevirmek ile mümkün olmaktadır. Fizik bilimi, maddenin özellikleri ve birbirleri ile olan etkileşimlerini incelemektedir. Doğada bulunan madde, evrenin keşfedilebilen boyutlarından daha büyük ($r > 10^{26}$ m) ve atom çekirdeğinin boyutlarından daha küçük ($r < 10^{-14}$ m) hacimlerde olabilir ancak özellikleri ve davranışları aynı değişmez kurallar “Fizik Kanunları” ile belirlenmelidir.

Çok büyük boyutlarda maddenin davranışları deney ve gözlemler ile incelenip matematiksel genelleştirmeler (klasik fizik) ile açıklanabilmektedir. Bununla birlikte, çok küçük boyutlarda gerçekleşen fiziksel olayları incelemek için yapılan ve sadece olasılıklar hakkında fikir veren deneylerin sonuçları klasik fizik ile açıklanamaz. Atom ve çekirdek boyutlarında meydana gelen olayların matematiksel olarak açıklanabilmesi için gerekli olan kuantum mekaniği, 20. yy başlarında yapılan çalışmalar ile kurulmuştur.

Kuantum mekaniğine göre olasılık, dalga fonksiyonu veya sistemin durum fonksiyonu diye adlandırılan matematiksel ifade ile tanımlanmaktadır. Sistemin tüm fiziksel ve kimyasal özelliklerini içerecek şekilde dalga fonksiyonunun belirlenmesi, kuantum mekaniğinin temel denklemi olan Schrödinger denkleminin çözümü ile mümkündür. Tek elektronlu atom ve tek elektronlu iyonlar istisnası dışında Schrödinger denkleminin tam çözümü yapılamamaktadır. Bu nedenle çok elektronlu atom ve molekül sistemlerinin incelenmesinde yaklaşım (varyasyonel ve pertürbatif) yöntemlerinden faydalanmak gerekmektedir.

Çok elektronlu sistem için önerilen ilk yaklaşım olan “bağımsız elektronlar modelinde perdelenmiş alan yaklaşımı” çok kaba olmasına rağmen kullanılan en yaygın yöntem olmuştur (Hartree, 1928). Bu yaklaşımda elektronların kendi dalga fonksiyonlarından faydalanılarak tanımlanan bir potansiyel “ortalama alan (mean field)” etkisi altında hareket ettiği varsayılmaktadır. Deneme dalga fonksiyonları tanımlanan potansiyele bağlı olarak ortaya çıkan denklem sistemi “Hartree denklemleri” olarak adlandırılır ve Hartree tarafından adlandırılan varyasyonel “öz uyumlu alan (Self Consistent Field (SCF))” yöntemi ile sayısal olarak çözülebilmektedir.

Hartree'nin yaklaşımında, kuantum mekaniğine göre elektronun seçilmezlik özelliği ve antisimetrik dalga fonksiyonuna sahip olması özelliği (Pauli ilkesi) dikkate alınmamaktadır. Bu nedenle Fock (1930) ve Slater (1930a) birbirinden bağımsız olarak, bu

yaklaşımı elektronların seçilmezlik özelliği ve Pauli ilkesini de dikkate alacak şekilde geliştirerek Hartree-Fock (HF) kuramını önermiştir. Bu yöntemde yine sayısal olarak SCF yöntemi ile çözülebilen denklem sistemi için deneme dalga fonksiyonları determinant şeklinde tanımlanmaktadır. Seçilmezlik ilkesine uyan ve elektronun antisimetrik dalga fonksiyonuna sahip olması özelliğini sağlayan bu determinant dalga fonksiyonlarına “Slater determinantı” adı da verilmektedir.

Atom ve molekülün fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde analitik dalga fonksiyonlarına ihtiyaç duyulduğundan Hartree ve HF yaklaşımlarından bulunan sayısal sonuçlar yeterli olmamaktadır. Bu nedenle Roothaan, 1951 yılında kapalı kabuklu, 1960 yılında kapalı ve tek açık kabuklu sistemler için analitik dalga fonksiyonunun elde edilebileceği Hartree-Fock-Roothaan (HFR) kuramını önermiştir. HFR kuramında analitik çözüm için moleküler orbitallerin oluşturulmasında kullanılan atom orbitallerinin doğrusal kombinasyonu (MO-AODK) (MO-Linear combination of atomic orbitals-MO-LCAO) yaklaşımından faydalanılmaktadır (Lennard-Jones, 1929). HFR denklemlerini elde edebilmek için gerekli determinant dalga fonksiyonunun oluşturulmasında elektronun kuantum mekaniksel özelliklerine uygun olarak “tam ortonormal baz fonksiyonlarının” kullanılması gerekmektedir. Roothaan yönteminin dezavantajı, elektronların seçilmezlik ilkesine aykırı olarak kapalı ve açık kabuklara ayrı ayrı yerleştirilmesidir. Buna bağlı olarak önerilen enerji ifadesi de kapalı ve tek açık kabuk için olmak üzere iki çeşit vektör çiftlenim izdüşüm katsayısı ile tanımlanmaktadır. Bu durum HFR denklemlerinin çözümü için Fock matrisinin köşegenleştirilmesi işlemlerinde sorunlar ortaya çıkarmaktadır. Roothaan’ın yöntemi birden fazla açık kabuk durumunda geçersiz olmaktadır (Guseinov 1998a, 2007a).

Guseinov, Roothaan’ın yöntemini kapalı ve istenilen sayıda açık kabuklu sistemler için, postulat şeklinde önerdiği birleşik enerji ifadesi ile geliştirmiştir. Bu ifade seçilmezlik ilkesine uygun olarak birimsel dönüşümler altında değişmez kalan vektör çiftlenim izdüşüm katsayıları ile tanımlanmaktadır. Böylece, kapalı ve birden fazla açık kabuk içeren sistemler için geliştirilmiş olan bu yönteme “Birleşik Hartree-Fock-Roothaan (BHFR) kuramı” adı verilmektedir. BHFR kuramında determinant dalga fonksiyonları yine AODK yaklaşımı ile baz fonksiyonlarından faydalanılarak oluşturulur (Slater, 1960; Guseinov, 2007a).

Atom ve molekül orbitallerinin oluşturulması için kullanılan ilk baz fonksiyonları Schrödinger denkleminin Hidrojen benzeri atom için çözümünden bulunan dalga fonksiyonları (atom orbitalleri) olmuştur (Zener, 1930). Ancak enerjinin pozitif değerleri

olmadan tam fonksiyonlar sistemi olmayan bu fonksiyonların kullanılması yakınsaklık problemlerine sebep olmuştur (Shull ve Löwdin, 1959). Bu nedenle atom ve molekül özelliklerinin daha hassas incelenebilmesi için kaliteli baz fonksiyonlarına ihtiyaç bulunmaktadır. Baz fonksiyonunun kalitesi, fonksiyonun hesaplamalarda sağladığı matematiksel kolaylığa ve hesaplama sonuçlarının hassasiyetine göre değerlendirilmektedir. Atom ve molekül incelemeleri için literatürde kullanılmış bir çok baz fonksiyonu bulunmaktadır. Moleküler hesaplamalarda sağladığı matematiksel kolaylık nedeni ile Gauss tipli orbitaller (GTO) ve dalga fonksiyonunda istenen fiziksel özellikleri iyi temsil eden Slater tipli orbitaller (STO) en yaygın olarak kullanılan baz fonksiyonları olmuşturlardır.

Daha hassas sonuçlara ulaşabilmek için, kullanılan basit yapılı baz fonksiyonlarına çeşitli geliştirme ve genelleştirmeler de uygulanmaktadır. Böylece, yeni elde edilen baz fonksiyonları ile basit hallerine göre daha hassas sonuçlara ulaşılabilir. Örneğin; STO'larda baş kuantum sayısının kesirli değerleri kullanılarak atomik hesaplamalarda daha hassas sonuçlara ulaşılabilmiştir (Parr ve Joy, 1957; Koga ve ark., 2000). Bu fonksiyonlar ile yapılan moleküler incelemelerde, çok merkezli integrallerin çözümünde problemler ortaya çıkmaktadır. Bu problemlerin çözümü için bir çeşit seri açılım yöntemi olan "tek bölge toplama teoremleri" kullanılmaktadır. Guseinov (2012) yılında bu yöntemi tam ortonormal $\psi^{(\alpha^*)}$ -Öz-sürtünme üstel tipli fonksiyonları ($\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF) ile önermiştir. Bu yöntemden faydalanılarak, herhangi bir kesirli indisli fonksiyonun tam sayı indisli fonksiyonlar cinsinden seri açılım şeklinde elde edilebileceği iki çeşit kuvvet serisi önerilmiştir (Guseinov, 2015, 2017). Bu kuvvet serilerine, $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF'lerin radyal kısmında bulunan tamlık özelliğine sahip öz-sürtünme (ÖS) ve değiştirilmiş öz-sürtünme (DÖS) polinomlarına bağlı olduklarından sırasıyla ÖS ve DÖS kuvvet serileri adı verilmiştir. Tez çalışmasının ilk bölümünde ÖS ve DÖS kuvvet serilerinin elde edilişi, özellikleri ve yakınsaklık davranışları ayrıntılı şekilde incelenmiştir (Guseinov ve Demirdak, 2017).

Kuvvet serileri için kaynak olarak seçilen $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF'ler, atom ve molekül incelemelerinde baz fonksiyonu olarak da kullanılmıştır (Guseinov ve ark., 2014). Koga ve Kanayama (1997) tarafından geliştirilen STO'lar kullanılarak atomik elektronik yapı hesaplamalarında daha hassas sonuçların elde edilebildiği literatürden bilinmektedir. Tez çalışmasının ikinci bölümünde $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF'ler için de benzer şekilde bir geliştirme uygulanmıştır. Böylece BHFR kuramı ile elektronik yapı hesaplamalarında

kullanılabilecek yeni alternatif baz fonksiyonları, $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF'lere μ varyasyonel parametresi eklenerek “ $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -geliştirilmiş öz-sürtünme üstel tipli fonksiyonlar ($\psi^{(\alpha^*)\mu}$ - GÖSÜTF)” adıyla önerilmiştir.

Böylece tez çalışması ile kuantum kimyası alanında yapılan çalışmalara katkı sağlanması amaçlanmıştır. Burada özellikle moleküler incelemelerde karşılaşılan matematiksel zorlukların aşılmasında kullanılabilecek bir yöntem ve daha hassas hesaplamalara olanak sağlayacak alternatif baz fonksiyonlarının oluşturulmasına çalışılmıştır. Teorik kimyada molekül incelemeleri klasik yöntemler (Newton mekaniği) ve kuantum yöntemleri (kuantum mekaniği) kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Özellikle kuantum mekaniğinin keşfi ile atom ve molekül incelemelerinin daha doğru şekilde yapılabilmesi mümkün olmuştur. Kuantum kimyasının ortaya çıkmasına katkı sağlayan kuantum mekaniğinin keşfi ve tarihsel gelişimi bir sonraki bölümde sunulmuştur.

1.1. Kuantum Mekaniğinin Keşfi ve Tarihsel Gelişimi

Evrenimizde bulunan maddenin çok sayıda parçacıktan oluşan ve çok büyük boyutlardaki sistemleri “Klasik mekanik” adı da verilen esneklik, akışkanlar mekaniği, termodinamik ve elektrodinamik alanlarının teorisi “Newton mekaniği” ile incelenebilmektedir. Teorik fiziğin bu alanı cisimlerin fiziksel özellikleri, birbirleri ile olan etkileşimleri ve uzaydaki hareketlerinin incelendiği deneysel verilere dayalı olarak yapılan genelleştirmeler ile kurulmuştur. Ancak 20. yy başlarında bu alandaki çalışmalar neredeyse tamamlanmıştır.

Kuantum mekaniğin düşünce ışığın fiziksel yapısının incelenmesi ile başlamıştır. Isaac Newton'ın 17. yy'da ışığın parçacıklardan oluştuğu düşüncesini ortaya atmıştır. Buna rağmen 19. yy'ın sonlarına doğru neredeyse tüm bilim dünyası ışığın dalga şeklinde davrandığını kabul etmekteydi. Thomas Young ve Augustin Fresnel'in 20. yy başlarında gerçekleştirdiği deneyler ile ışığın hem parçacık hem de dalga özelliği gösterdiği kanıtlanmıştır. 19. yy sonlarına doğru James Clerk Maxwell ışığın dalga modeli üzerine yapılan çoğu deneysel sonucu iyi şekilde açıklayan denklemler önererek ışığın dalga olduğunu neredeyse kesinleştirmiştir.

19. yy sonlarında vakum aparatı ortaya çıktıktan sonra radyo görüntüleme tekniği geliştirilmiş, fiziksel olayların incelenmesine yardımcı diğer teknikler daha etkin olarak kullanılabilmektedir. Böylece, elektron, x-ışınları ve radyoaktivite'nin keşfedilmesi mümkün olmuştur. 1900 yılında Planck'ın madde ve elektromanyetik ışın dengeleri ve 1905

yılında Einstein'ın fotoelektrik olayı üzerine çalışmaları sayesinde elektromanyetik ışımının hem dalga hem de parçacık özellikleri gösterdiği kanıtlanmıştır. Buna göre maddenin elektromanyetik ışınması ve soğurması "quanta veya foton" adı verilen kesikli enerji değerlerinde mümkün olmaktadır.

2π saniyelik periyotta elektromanyetik dalgaların sayısı ω açısal frekansı ile gösterilirse fotonun enerjisi aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$E = \hbar\omega, \quad (1.1)$$

burada ($\hbar = 1,054 \times 10^{-27}$ erg.s) enerji x zaman boyutlarında bir sabit olup Dirac sabiti ya da ($h = 2\pi\hbar = 6,626 \times 10^{-34}$ m²kg/s) olarak tanımlanan Planck sabiti adını almaktadır. Vakumda (yani boşlukta) elektronlar ($c = 2,997 \times 10^8$ m/s) ışık hızı ile hareket eder ve momentum vektörü:

$$\vec{p} = \hbar\vec{k}, \quad |\vec{p}| = \frac{E}{c}, \quad (1.2)$$

şeklinde, burada $|\vec{k}| = \omega/c = 2\pi/\lambda = 1/\lambda$ ve λ ışımının dalga boyudur.

Optik aletlerle yapılan çalışmalarda gözlemlenen girişim ve kırınım olayları elektromanyetik ışımının şüphesiz dalga karakterine sahip olduğunu ispatlamaktadır. Ancak bu dalgaların hareketinin ses dalgalarının hava, sıvı ve katılar ile etkileşimine benzer şekilde çok sayıda fotonun beraberce hareket ettiği dalgalanma hareketi gibi düşünülemeyeceğini de göstermiştir. Fotonun elektronlarla etkileşimlerini açıklayan fotoelektrik olay ve Compton saçılması ile dalga özelliğinin periyodikliği ω ve \vec{k} nicelikleri ile tanımlanır.

Atom ve molekülün özelliklerini klasik fizikle açıklamak için yapılan çalışmalar deneylerle doğrudan çelişmektedir. Klasik fizik ile atomun neden kararlı olduğu ve tek çeşit temel parçacıkların özdeşliği açıklanamaz. Bununla birlikte atom fiziğinde diğer birçok olaya da seyirci kalmaktadır: Örneğin; atom, molekül ya da atom çekirdeği gibi karmaşık parçacıklardan oluşan sistemlerde iç durum değişimleri sürekli olmayan bir şekilde gerçekleşmektedir. Her sistem için farklı olan ve sıralı şekilde gerçekleşecek kesikli durumlar bulunmaktadır. Buna göre sisteme durumunu değiştirebilecek kadar büyük bir etki yapılmadığı sürece sistem kararlılığını sürdürür.

1914 yılında Franck ve Hertz gazların iyonlaşma potansiyeli üzerine yaptığı deneyler ile atomun kesikli enerji durumlarını göstermişlerdir. Atom enerji seviyelerinin bu kesikli yapısı atomların optik spektrumundan da görülebilmektedir. 1922 yılında Stern ve Gerlach gönderilen bir atom demetinin düzgün olmayan manyetik alanda sapmalarını bir deney ile incelemişlerdir. Bu deney ile atomların açısal momentumlarının manyetik alan ile aynı yönlü bileşenlerinin de kesikli değerler aldığı gösterilmiştir. 1913 yılında Niels Bohr klasik fiziğe aykırı bazı özel postulatlar önererek bu durum için başarılı bir açıklama girişiminde bulunmuştur. 1927 yılında Davisson ve Germer, 1928 yılında Thomson ve Tartarovski tarafından yapılan, elektronların kristaller ve ince metal levhalar tarafından yansıtıldığında ya da içinden geçirildiğinde oluşturduğu kırınımın incelendiği deneyler sonucunda elektronun çok önemli bir özelliği bulunmuştur. Böylece, 1924 yılında de Broglie'nin küçük parçacıkların da dalga özelliği göstermesi gerekir hipotezini kanıtlamışlardır.

Elektron, nötron, atom ve moleküllerin ince metal levha, kristaller vb. yapıların içinden geçirildiğinde oluşturdukları kırınım deseni incelenirken, serbest parçacığın momentumundan faydalanılarak, dalga boyu λ veya dalga vektörü \vec{k} olmak üzere:

$$\frac{\vec{p}}{\hbar} = \vec{k}, \quad |\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad (1.3)$$

şeklinde tanımlanan eşitlikler foton için olanlar ile aynı olup, λ parçacığın de Broglie dalga boyu olarak adlandırılır.

Atom ve molekülün yeni keşfedilen fiziksel özelliklerinin ve elektromanyetik dalgalar ile etkileşimlerinin incelenmesinde klasik fizik yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle 20. yy ortalarında Bohr, Schrödinger, Heisenberg, Dirac, Fock ve Pauli tarafından kurulan “Kuantum Mekaniği” temelinde atom, molekül ve atom çekirdeğinin özelliklerini ve çok küçük boyutlarda ($10^{-6} m - 10^{-13} m$ yarıçaplı hacimler) meydana gelen fiziksel olayları açıklamayı amaçlayan bir kuramdır. Bu kadar küçük boyutlara sahip uzayda meydana gelen olayların duyu organlarımız ile algılanması mümkün değildir. Bu nedenle deneysel çalışmalarda söz konusu boyutlarda meydana gelen fiziksel olayların çok büyük ölçeklerde meydana getirdiği fiziksel değişimleri ölçebilen aletlerden (Foto-grafik plakalar, Geiger Sayaçları, Wilson bacaları, vb.) faydalanılmıştır.

Kuantum mekaniğine geçildiğinde atom özelliklerinin anlaşılabilmesi için klasik fizikte yaygın olarak kullanılan birçok kavramdan veya bu kavramların bir bölümünden vazgeçmek gerekmektedir. Kuantum mekaniğinin kavramları gözlemlenemez ve alışıldık

şekilde tanımlanamadığı için anlaşılması oldukça zordur. Burada kesikli olarak tanımlanan kavramlar, sürekli olacak şekilde ele alınırsa klasik fizikteki tanıdık ifadelerine dönecektir. Kuantum mekaniğinde yeni matematiksel gösterimlere de ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yönüyle kuantum mekaniğin çalışmaları matematiğin gelişimine de katkı sağlamaktadır.

Her ne kadar esrarengiz şekilde türetilmiş olsa da atom ve molekül fiziğinin kuantum mekaniği doğanın nesnel kanunlarıdır. Kuantum mekaniği kurulduktan sonra bilimsel araştırma ve teknolojik uygulamalarda; spektroskopi, elektron mikroskobu, atom enerjisi, izlenebilir atomlar, yarı iletken maddeler, vb. geniş kapsamda kullanımının mümkün olması da bunu kanıtlar niteliktedir.

Kuantum parçacıklarının fiziğinde ortaya çıkan kanunlar klasik fiziğin kanunlarından önemli ölçüde ayrılmaktadır. Kuantum mekaniğinde sadece olasılıklardan bahsedilebilmektedir. Büyük boyutlu aletler ile oluşturulan belirlenmiş koşullar altında hazırlanan deneylerde atom altı parçacıkların etki olasılıkları belirlenebilmektedir. Atom, molekül ve çekirdek sistemlerinin kimyasal özelliklerini ve birbirleri ile olan etkileşimlerini anlayabilmenin gerekli olduğu biyoloji, astrofizik, eczacılık vb. alanlarda karşılaşılan problemlerin çözümü için kuantum mekaniğine ihtiyaç duyulmaktadır.

Kuantum mekaniği; kuantum elektrodinamiği (QED), kuantum mezodinamiği (QMD) ve kuantum alanlar kuramı (QFT) gibi dallara temel oluşturmuştur. Daha sonra kuantum alanlar kuramı, elektrozayıf kuram (EWT) ve kuantum kromodinamiği (QCD) parçacık fiziğinde kullanılan standart modeli (SM) oluşturmuştur. Kuantum alanlar teorisi son on yılda sicim kuramı (ST) ve kuantum döngü kütle çekimi kuramı (LQG) gibi güncel çalışmalarda da uygulanmaya ve geliştirilmeye devam etmektedir. Işığın garip davranışının incelenmesi ile başlayan, atom altı parçacıkların davranışlarının incelenmesi ile devam eden yolculuk günümüze kadar birçok alana uygulanarak doğanın bilimsel gerçeklerinin anlaşılmasında önemli bir rol üstlenmiştir.

Kuantum mekaniğinin en önemli uygulama alanlarından biri olan kuantum kimyası ile günümüz teknolojisinin de yardımıyla atom ve molekül incelemeleri çok hassas şekilde belirlenebilmektedir. Bir sonraki bölümde kuantum kimyası alanında yapılan çalışmalar hakkında bilgi verilmiştir.

1.2. Kuantum Kimyasında Çalışmalar

Teorik kimya klasik mekanik ve kuantum mekaniğini kullanarak basit yapılı sistemlerden çok atomlu karmaşık sistemlere kadar birçok yapı incelenebilmektedir. Teorik kimyada hesaplamalar bilgisayar ile otomatik hale getirildiğinde hesaplamalı kimya

adını almaktadır. Hesaplmalı kimya ile iki atomlu moleküllerden binlerce atom içeren moleküllere kadar birçok sistem yaklaşımlar kullanılarak incelenebilmektedir. Uygulamada hesaplama maliyeti ve hassasiyet arasında doğrudan bir ilişki bulunmaktadır. Büyük moleküller için çok fazla yaklaşım kullanılarak kaba sonuçlar veya küçük moleküller için hassas hesaplamalar yapılabilme mümkündür. Atom molekül özelliklerinin daha doğru şekilde incelenebilmesi için kuantum mekaniğinden faydalanmak gerekmektedir. Bu amaçla kurulan kuantum kimyası günümüzde moleküler kuantum mekaniği adı da verilen disiplinler arası (katıhal fiziği, moleküler biyoloji, kuantum eczacılık, vb.) bir alan olup öncelikli amacı kuantum mekaniğinin, kimyasal sistemlerin fiziksel modellerine ve gerçekleştirilen deneylere uygulanmasıdır.

Kuantum mekaniksel model maddeyi tanımlayan diğer modellerden iki farklı özellik ile ayrılmaktadır. Bunlardan ilki dalga-parçacık ikililiği, çok küçük parçacıkların, elektron örneğinde olduğu gibi hem dalga hem de parçacık özelliği göstermesi, ikincisi ise parçacık enerjisinin özel kesikli değerler (kuanta) almasını öngörmesidir. Kuantum kimyasal kuramlar sayesinde periyodik tablonun yapısı, atom ya da molekülün ışımaya (spektroskopik) davranışları tahmin edilebilmektedir.

Işığın dalga-parçacık ikili davranışı maddenin yeniden tanımlanmasına yol açmıştır. 20. yy başlarında gerçekleştirilen deneyler atomun enerjisinin de kesikli değerler alması gerektiğini göstermiştir. En basit yapıdaki atom olan hidrojen atomunun alabileceği enerji değerlerini tanımlayan formül bulunmuş ancak parçacık modelleri ile açıklanamamıştır. Önerilen tüm parçacık modellerinde elektronun hareketine bağlı olarak kaybedeceği enerji nedeniyle çekirdek üzerine düşmesi söz konusu olmuştur. Bu nedenle, elektronun hareketini tanımlayacak başka bir modele ihtiyaç duyulmuştur.

Bir önceki bölümde bahsedildiği gibi; 1924 yılında Louis de Broglie Hidrojen atomu için elektronun davranışını dalga şeklinde tanımlayan teoriyi ortaya atmıştır. De Broglie'nin önerdiği maddenin dalga boyu formülü, büyük nesnelere gözle görülebilen en küçük parçacıklara kadar tüm sistemler için anlamsız olmasına rağmen, elektron için ölçülebilir düzeyde bir dalga boyu tanımlamaktadır. Elektronun bu davranışı gerçekleştirilen deneylerle de ispatlanmış, böylece kuantum kimyasal hesaplamalarda parçacık modellerine bağlı kalmadan, hem parçacık hem de dalga modeline dayalı matematiksel denklemlerden faydalanılabilmektedir.

Maddenin dalga özelliği göstermesinin sonucu olarak, çok küçük nesnelere konum ve momentumlarının parçacık modellerinde olduğu gibi iyi şekilde belirlenmesinin mümkün olmamasıdır. Dalga çok dar bir alanda tutulsa bile konumu tam olarak

belirlenemez üstelik kuantum mekaniksel bir parçacığın momentumu da yine kesin olarak belirlenemez. 1927 yılında Werner Heisenberg bu konum ve momentumdaki belirsizlikler çarpımının Planck sabitinin 4π ile bölümüne eşit veya daha büyük olması gerektiğini göstermiştir. Bu sabit deneysel olarak fark edilemeyecek kadar küçüktür. Bununla birlikte elektronlar için bu özelliğin teorik modellerde ve deneysel sonuçlarda dikkate alınması önemlidir. Heisenberg belirsizlik ilkesi adı verilen konum ve momentumun belirsizlikleri arasındaki bu ilişki bize bir nesnenin konumunu ne kadar doğru belirlemişsek momentumunda o kadar hata yaptığımızı ya da tam tersinin olacağını söylemektedir.

Maddenin dalga şeklinde davrandığı biliniyorsa dalga özelliklerinin bilinmesi de önemlidir. Madde dalgaları üç boyutlu dalgalar olup zaman da buna dahil edilebilmektedir. 1926 yılında Erwin Schrödinger bir cismin potansiyel enerjisi belli ise bu nesne için dalga denkleminin bulunabileceği bir matematiksel denklem önermiştir. Bu denkleme Schrödinger denklemi adı verilmektedir. Heisenberg kuantum mekaniksel hesaplamalar için bundan önce dalga özelliğini açık şekilde içermeyen bir matematiksel çözüm (matris cebri) önermiştir. Daha sonra Heisenberg ve Schrödinger'in çok farklı yaklaşımlar sergiledikleri ancak aynı tahminlerde buldukları ortaya çıkmıştır. Uygulamada Schrödinger'in önerdiği yöntem çalışılan problemin açıklanmasında daha kullanışlıdır, Heisenberg'in önerdiği yöntem ise daha basit hesaplamaya olanak sağlamaktadır. Modern kuantum kimyasında bu iki yaklaşım birlikte ele alınarak kullanılmaktadır.

İncelenen sistemin dalga fonksiyonu biliniyorsa istenilen özelliği hesaplanabilmektedir. Dalga fonksiyonunun belirlenebilmesi için Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekmektedir ancak bu denklem sadece hidrojen atomu ve tek elektronlu iyonlar için tam olarak çözülebilmektedir. Birden fazla elektron içeren atomlar ya da molekül için yaklaşımlar kullanılmalıdır. Hidrojen atomu için Schrödinger denkleminin çözümünden bulunan atomun alabileceği çeşitli enerji değerlerindeki dalga fonksiyonları ile atom orbitallerinin tanımlanması mümkün olmuştur.

Orbital sözcüğü 1932 yılında ilk olarak Mulliken tarafından önerilmiştir. Elektronun uzayda bulunma olasılığının yüksek olduğu bölgelere orbital adı verilmektedir. Örneğin; hidrojen atomunda en düşük enerjiye sahip 1s orbitali çekirdek etrafında küresel şekle sahip iken, daha yüksek enerjiye sahip orbitaller küresel şekle sahip olmak zorunda olmayıp, p orbitalleri farklı yönlerde 3 adet halter şeklinde, d orbitalleri halterin ortasında bir çörek ve 4 adet 4 yapraklı yonca şeklinde vb. orbitaller tanımlanmıştır. Hidrojen atomundan daha büyük atomlar dikkate alındığında söz konusu orbitallerin şeklinin aynı kalacağı ancak boyutlarında ve enerjilerinde farklılıklar olacağı düşünülmektedir. Bu

orbitallerin enerjileri, Schrödinger denkleminin yaklaşım yöntemlerinden faydalanılarak çözülmesi yoluyla belirlenmektedir.

Atomik orbitallerden yapı taşları gibi faydalanılarak moleküller için elektron davranışı da temsil edilebilmektedir. Molekül için iki elektron (elektron çifti) aynı atomik orbitale yerleşebilmektedir bu nedenle elektronun hangi atomda hangi orbitale yerleşebileceği kurallar (grup teorisinde bulunan simetri kuralları) ile belirlenmektedir.

Molekülde atomlar kimyasal bağlar ile bir arada tutulmaktadır. Molekülde bulunan kovalent bağları temsil edebilmek için değerlik bağ modeli ve moleküler orbital modeli olmak üzere iki temel yaklaşım kullanılmaktadır. Kovalent bağ atomların bir çift elektronu ortaklaşa kullanması olarak tanımlanabilir. Değerlik bağ modeline göre her iki atomdan seçilen birer atom orbitali içerdikleri birer elektron ile birlikte bağ orbitali oluşturmak üzere bir araya getirilir. Atomlar bu orbitalde elektronlarını paylaştığında sistemin toplam enerjisi azalır ve kararlılık bakımından daha cazip olan molekülü oluştururlar. Bu model kimyasal bağ oluşumu için en basit kuantum mekaniksel yaklaşım olmasına rağmen ikiden fazla atoma sahip sistemler için kesin hesaplamalara olanak sağlamamaktadır.

Moleküler orbital metodunda değerlik bağ modelinden farklı olarak bağda bulunan elektronlar bağ yapan iki atom arasına hapsedilmemekte ve molekülde bulunan elektronlar tüm moleküler orbitallerde bulunabilmektedir. Değerlik bağ modelinde olduğu gibi her iki atom orbitalinden gelen katkılar ile moleküler orbitaller oluşturulur. Bu yaklaşım ile iki atom arasındaki bağın modellenmesi, değerlik bağ modeline göre daha kaba olmasına rağmen, moleküler orbital hesaplamaları molekül yapısını ve özelliklerini daha iyi temsil etmektedir. Kuantum kimyasal hesaplamalarda kullanılan çoğu hazır paket programlar (Spartan, HyperChem vb.) moleküler orbital yaklaşımına dayalı olarak oluşturulmuştur.

Moleküler orbital kuramı değerlik bağ kuramından yıllar sonra ilk olarak Hund (1928) ve Mulliken (1928) tarafından birbirinden bağımsız olarak ortaya atılmıştır. Lennard-Jones (1929) moleküler orbital kuramını nicel olarak değerlendirerek MO-AODK (MO-LCAO) yöntemini önermiştir. Bu dalga fonksiyonuna antisimetrik Slater determinantı adı verilmektedir. Moleküler orbital kuramına daha önce Hund-Mulliken kuramı adı da verilmiştir. MO-AODK modern kuantum kimyasının başlangıcı olarak kabul edilmektedir.

Modern kuantum kimyası hesaplamaları, ab initio: hiçbir deneysel veri kullanmadan tamamen teorik olarak ya da yarı-deneysel yöntemlerde karmaşık hesaplamalardan kaçınmak için deneysel verilerden faydalanılarak yapılabilmektedir. Ab-initio yöntemleri;

dalga fonksiyonu temelli yöntemler ve yoğunluk fonksiyonel teorisi olarak ikiye ayrılabilir. Bunlardan ilkinde sistemin dalga fonksiyonu (sayısal veya analitik çözüm ile) belirlenmesine çalışırken, ikincisinde açık şekilde dalga fonksiyonunu belirlenmez ve sistem elektron yoğunluğuna bağlı olarak incenir. Ab-initio yöntemi olarak kabul edilen yoğunluk fonksiyonel teorisi çalışmalarında, oluşturulan fonksiyonellerde gerekli bazı parametreler için deneysel verilerden de faydalanmaktadır. Yarı deneysel yöntemler ise ab-initio yöntemlerinde ortaya çıkan hesaplamalardan kaçınmak için bunların yerine doğrudan deneysel sonuçların kullanıldığı ve bu nedenle oldukça kaba sonuçların elde edildiği yöntemlerdir.

Tez çalışmasında, dalga fonksiyonu temelli bir yöntem olarak bilinen Hartree-Fock-Roothaan (HFR) kuramının geliştirilmesiyle önerilmiş olan Birleşik Hartree-Fock-Roothaan (BHFR) kullanılmıştır. Bu yöntemde çözüm için beş temel kolaylıktan faydalanılır:

- Born-Oppenheimer yaklaşımı (atom çekirdekleri durgun) kabul edilir,
- rölativistik etkiler ihmal edilir,
- MO-AODK yaklaşımında sınırlı sayıda baz fonksiyonu kullanılır,
- her enerji özdeğeri için tek bir Slater determinantı tanımlanır,
- elektron korelasyonu ihmal edilerek ortalama alan yaklaşımı uygulanır.

Elektron korelasyonunun dikkate alınması ve farklı enerji özdeğerleri için farklı Slater determinantı tanımlanması çalışmaları Hartree-Fock (HF) sonrası yöntemler olarak adlandırılmaktadır (Magnasco, 2013). Bu varyasyonel ve pertürbatif yöntemler uygulanarak HF sonuçlarından daha hassas enerji değerlerine ulaşılmaya çalışılmaktadır.

Bölüm 2’de BHFR yönteminden önce çok elektronlu problemin çözümü için önerilen yöntemler ve tezde incelenen kuvvet serilerinin temelinde bulunan tek bölgeli toplama teoremleri incelenmiştir.

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Kuantum Kimyasal Hesaplamalar

Kuantum kimyası atom ve molekülün yapısının incelenmesinde kuantum mekaniğini kullanmaktadır. Kuantum mekaniğine göre atom, molekül ve çekirdek sisteminin özelliklerinin incelenmesi için sisteme ait durum fonksiyonu belirlenmelidir. Başlangıç koşullarına göre sistemin durum fonksiyonu $\Psi(\vec{r}, t)$ belli olduğunda zamana göre değişimi kuantum mekaniğinin temel denklemlerinden biri olan Schrödinger denkleminin çözümünden bulunur. Bu denklem aşağıdaki gibidir:

$$\frac{i\hbar\partial\Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{H}\Psi(\vec{r}, t), \quad (2.1)$$

burada \hat{H} Hamilton operatörünü, $\Psi(\vec{r}, t)$ dalga fonksiyonunu, \vec{r} elektronun çekirdekten uzaklığını tanımlayan konum vektörünü ve t zamanı göstermektedir. \hat{H} operatörü sistemin özelliklerine göre belirlenir ve sistemin Hamiltoniyeni olarak da adlandırılır. Zamandan bağımsız durumda Schrödinger denklemi atom boyutlarında bulunan parçacıkların doğasına uygun olarak tanımlı birkaç basit model problem dışında tam olarak çözülemez. Analitik olarak tam çözülebilen çok değerli birkaç gerçekçi yapıdan biri olan Hidrojen atomu, bilim ve teknoloji için vazgeçilmez ve her zaman dönüp faydalanılan bir materyal olmuştur. Hidrojen atomunda zamandan bağımsız durumda Schrödinger denklemi:

$$\hat{H}(r, \theta, \varphi)\Psi(r, \theta, \varphi) = E\Psi(r, \theta, \varphi), \quad (2.2)$$

burada E enerji özdeğerleri, $\hat{H}(r, \theta, \varphi)$ sistemin hamiltoniyeni ve \hat{T} kinetik enerji ve \hat{V} potansiyel enerji operatörleri toplamından oluşur.

Kinetik enerji operatörü:

$$\hat{T}(r, \theta, \varphi) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2, \quad (2.3)$$

burada $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ Dirac sabiti, $\mu_i = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$ sabit indirgenmiş kütle, $m_p = 1,673 \times 10^{-27} \text{ kg}$

elektronun kütlesi ve $m_e = 9,110 \times 10^{-31} \text{ kg}$ protonun kütlesi, ∇^2 Laplace operatörü olup küresel koordinatlarda ifadesi:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right), \quad (2.4)$$

şeklindedir. Potansiyel enerji operatörü:

$$\hat{V}(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (2.5)$$

burada $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$ sabit elektronun elektrik yükü, $4\pi\epsilon_0 = 8,987 \times 10^{-9} \text{ Nm/C}^2$ elektrik geçirgenlik sabitidir. (2.5) ile verilen potansiyel enerji operatörü sadece elektron-çekirdek arası uzaklığa (r) bağlı olup herhangi bir açıya bağlılığı bulunmadığından küresel simetrik potansiyel olarak adlandırılır. Orbitalerin yapısı küresel simetrik olarak kabul edildiğinden Schrödinger denklemi, sistemin bu özelliğine uygun olarak küresel koordinatlarda tanımlanmaktadır.

Küresel koordinatlarda Schrödinger denklemi:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu_i r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\} \Psi(r, \theta, \varphi) = E \Psi(r, \theta, \varphi), \quad (2.6)$$

şeklindedir. (2.4) ile verilen Laplace ifadesinde parantez içindeki ifade açısal momentum

operatörü $-\frac{L^2}{\hbar^2}$ ile ifade edilirse Laplace operatörü:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{L^2}{r^2 \hbar^2}, \quad (2.7)$$

dönüşür ve bu durumda Schrödinger denklemi:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{L^2}{r^2 \hbar^2} \right) + V(r) \right] \Psi(r, \theta, \varphi) = E \Psi(r, \theta, \varphi), \quad (2.8)$$

şeklinde ifade edilebilir. Bu denklemin çözümünden bulunan öz fonksiyonlar sadece r 'ye bağlı ve açısal momentum operatörünün öz fonksiyonları da $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ kompleks küresel harmonikler olduğundan öz fonksiyon çarpım şeklinde ikiye ayrılabilir:

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (2.9)$$

Hidrojen atomu için bulunan dalga fonksiyonlarına “atom orbitalleri” adı verilir. Schrödinger denkleminin çözümüne göre hidrojen atomunun dalga fonksiyonunu tanımlamak için üç kuantum sayısı:

- n - Baş kuantum sayısı
- l - Açısal momentum kuantum sayısı
- m - Manyetik kuantum sayısı

olmak üzere kullanılır. Kuantum sayıları; n pozitif tamsayı değerleri alırken, $l = 0, 1, \dots, n-1$ ve m $-l < m < l$ sınırlı değerlerini alacak şekilde tanımlıdır.

Atom orbitallerinin küresel kısmı olan kompleks küresel harmonikler:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} P_{lm}(\cos \theta) e^{im\varphi}, \quad (2.10)$$

şeklinde verilir ve burada $P_{lm}(\cos \theta)$ normalleştirilmiş Asosiy Legendre polinomları olup aşağıda $P_l(x)$ Legendre polinomlarına bağlı ifadesi verilmiştir:

$$P_{lm}(x) = (-1)^m \sqrt{(1-x^2)^m} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x). \quad (2.11)$$

Legendre polinomları:

$$P_l(x) = \frac{(-1)^l}{2^l} \frac{d^l}{dx^l} (1-x^2)^l, \quad (2.12)$$

şeklinde türetilmektedir. (2.10) ile verilen kompleks küresel harmonikler Condon ve Shortley (1970) fazında $(Y_{lm}^* = (-1)^m Y_{l-m})$ tanımlanmaktadır.

Schrödinger denkleminin çözümünden bulunan atom orbitallerinde normalize edilmiş radyal kısım:

$$R_{nl}(r) = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} e^{-\frac{r}{na_0}} \left(\frac{2r}{na_0}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right), \quad (2.13)$$

$a_0 = 0,529 \text{ \AA} = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$ -Bohr yarıçapı ve $L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)$ -asosiy Laguerre polinomlarının (ALP)

aşağıdaki ifadesi ile kullanılmaktadır:

$$L_j^k(x) = (-1)^k \frac{d^k}{dx^k} L_{j+k}(x). \quad (2.14)$$

Yukarıda ortogonal olmayan $L_{j+k}(x)$ -Laguerre polinomları:

$$L_{j+k}(x) = e^x \frac{d^j}{dx^j} e^{-x} x^j, \quad (2.15)$$

(2.11) ile verilen asosiy Legendre polinomlarına benzer şekilde bir k indisi eklenerek $0 \leq x < \infty$ aralığında ortonormal fonksiyonlar olmaktadır. (2.8) denkleminin çözümünden bulunan enerji özdeğerleri:

$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2\mu_i a_0^2 n^2} = -\frac{R_H}{n^2}, \quad (2.16)$$

sadece $n=1,2,3,\dots\infty$ değerlerine bağlıdır, burada Rydberg sabiti ($R_H = 13,6 \text{ eV}$) ve μ_i -sabit indirgenmiş kütle kullanılarak hesaplanabilir.

Hesaplamalarda kolaylık açısından ortaya çıkan temel sabitler:

$$4\pi\epsilon_0 = |e| = m_e = \hbar = 1, \quad (2.17)$$

şeklinde kabul edilerek, enerji atomik birimlerde (a.b.) hesaplanır ve enerji birimleri arasında $1 \text{ hartree} = 27,21 \text{ eV}$ dönüşümü bulunmaktadır. Atomik birimlerde Hidrojen atomu için zamandan bağımsız Schrödinger denklemi aşağıdaki gibi yazılır:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r}\right)\Psi(r, \theta, \varphi) = E\Psi(r, \theta, \varphi). \quad (2.18)$$

1920'li yıllarda iki çeşit deneysel çalışma sonucunda, Hidrojen atomu spektrumunda ince yapı yarılımlarının incelenmesi ve 1922 yılında Otto Stern ve Walther Gerlach tarafından homojen olmayan manyetik alandan geçirilen gümüş atomlarının iki farklı demet oluşturması, elektronun yeni bir özelliğini ortaya çıkarmıştır. 1925 yılında George Uhlenbeck ve Samuel Gaudsmit elektronun kendi eksenini etrafında dönmesinden dolayı bir manyetik momente sahip olduğunu, dış manyetik alan uygulandığında ise mıknatıs gibi iki olası şekilde davrandığını açıklayarak elektron spin kavramını önermişlerdir. Wolfgang Pauli 1925 yılında, her orbitalin en fazla iki adet elektronu, spin yukarı ve spin aşağı olmak üzere bulundurabileceğini belirleyerek Pauli dışarlama ilkesini önermiştir. Böylece atom orbitalleri $n, l, m = m_l$ üç kuantum sayısına ek olarak $m_s = -\frac{1}{2}$ ve $m_s = +\frac{1}{2}$ değerlerini alabilen m_s -spin manyetik kuantum sayısı ile belirterek tanımlanır. Schrödinger'in hidrojen atomu için önerdiği çözümde elektronun spinini de dikkate alınmamaktadır.

Kuantum mekaniğinde kullanılan yaklaşım yöntemleri varyasyonel ve pertürbatif olmak üzere ikiye ayrılır. Başlangıçta sistemin hamiltoniyeni iyi şekilde tanımlanabiliyor ise pertürbatif yöntemler, hamiltoniyenin iyi belirlenemediği durumlarda ise varyasyonel yöntemler daha elverişli olmaktadır. Atom ve moleküllerin incelenmesinde Hartree (1928) tarafından önerilen ve varyasyonel bir yöntem olan “perdelenmiş alan yaklaşımında bağımsız elektronlar modeli” en kullanışlı yaklaşım olmuştur. Ancak başlangıçta elektronlar arası etkileşimleri yok sayması ve elektronun spin özelliğini dikkate almaması nedeniyle günümüz kuantum hesaplamalarına göre çok kaba bir yaklaşım olarak kalmıştır. Bununla birlikte, çok elektronlu probleme önerilen ilk çözüm olduğundan günümüz kuantum kimyasal hesaplamalarının temelinde yer almaktadır.

Bu modele göre elektronlar arası etkileşmenin bir kısmı (spin-yörünge etkileşimleri hariç) merkezci potansiyele eklenerek, çok elektronlu Schrödinger denklemi ortalama merkezci alanda hareket eden tek elektron problemine indirgenmektedir. Burada elektronların hareket ettiği ortalama potansiyel aynı zamanda elektronların dalga

fonksiyonuna da bağılı olmaktadır. Bu nedenle Hartree'nin bu yöntemi “ortalama alan yöntemi” olarak da bilinir. Hartree denklemleri, yine Hartree tarafından adlandırılan öz uyumlu alan (self-consistent field (SCF)) metodu ile çözülebilmektedir. Bu metoda göre ilk olarak bir deneme potansiyeli tanımlanır ve Schrödinger denkleminde bu potansiyel yerine koyularak denklem çözülür. Sonra bulunan çözümden (dalga fonksiyonundan) faydalanılarak yeni bir potansiyel daha tanımlanır. Burada, bir önceki adımda elde edilmiş potansiyel ile Schrödinger denklemin çözülmesi ve yeni çözüm kullanılarak potansiyelin yeniden elde edilmesi (döngüsel) işlemleri, yakınsaklık sağlanana kadar sürdürülür. Önceden belirlenmiş olan hassasiyete göre, yeni oluşturulan potansiyelde kullanılan ve çözümden bulunan dalga fonksiyonu birbiri ile aynı bulunduğu yani gerekli hassasiyette sonuca ulaşıldığında tekrarlama işlemi sonlandırılır.

Hartree yaklaşımında N tane birbirinden bağımsız tek elektron dalga fonksiyonu (ψ_i) çarpımından oluşturulan sistemin deneme dalga fonksiyonu:

$$\Psi(1, \dots, N) = \psi_1(1)\psi_2(2) \dots \psi_N(N), \quad (2.19)$$

şeklinde verilir. SCF yönteminde kullanılmak üzere; ilk olarak ortalama potansiyeli tanımlamak için, ψ_j orbitali ve \vec{r}' konumunda bulunan elektronun ortalama yük yoğunluğu atomik birimlerde:

$$-|\psi_j(\vec{r}')|^2, \quad (2.20)$$

şeklinde tanımlanır ve burada \vec{r} konumunda bulunan ikinci elektron için, elektronlar arası Coulomb etkileşmesi ($-\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$) ifadesi dikkate alınarak potansiyel enerji ifadesi aşağıdaki gibi verilir:

$$\int \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} |\psi_j(\vec{r}')|^2 d^3\vec{r}', \quad (2.21)$$

burada $|\vec{r}-\vec{r}'|$ elektronlar arası uzaklığı göstermektedir. Tüm elektronlar üzerinden toplam alınır, ψ_i dalga fonksiyonuna sahip, i numaralı elektrona etkiyen potansiyel:

$$V_i'(\vec{r}_i) = \int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{j \neq i} |\psi_j(\vec{r}')|^2 d^3\vec{r}' - \frac{Z}{r} \equiv V_i(\vec{r}) - \frac{Z}{r}, \quad (2.22)$$

şeklinde tanımlanır. Yukarıda (2.22)'de bulunan $\left(-\frac{Z}{r}\right)$ terimi elektronun çekirdekle etkileşiminin potansiyele katkısı $r = |\vec{r}|$ konum vektörünün büyüklüğü ile verilmiştir. Bu yöntemle i. elektron için dalga fonksiyonu aşağıdaki Schrödinger denkleminin çözümü ile bulunur:

$$\left(\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + V_i(\vec{r})\right)\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}). \quad (2.23)$$

(2.22) ve (2.23) burada bir denklem sistemi oluşturmaktadır. Bu denklemler Hartree denklemleri olarak bilinir ve sadece sayısal (nümerik yöntemler) olarak çözülebilir. Ayrıca, buradaki denklemlerin çözümünden bulunan dalga fonksiyonları ($\psi_i(\vec{r})$) ortogonal olmadığından ortogonal hale getirilmeleri gerekmektedir. Burada $V_i(\vec{r})$ potansiyelinin tüm uzaysal açılara göre ortalaması alınarak,

$$V_i'(r) = \frac{1}{4\pi} \int V_i(\vec{r}) \sin\theta d\theta d\phi, \quad (2.24)$$

hesaplamalarda kolaylık sağlanabilmektedir.

Hartree yaklaşımında dikkate alınmayan seçilmezlik ilkesi ve elektronun spini Slater (1930a) ve Fock (1930) tarafından birbirinden bağımsız şekilde önerilen yaklaşımlar ile dikkate alınmıştır. Hartree-Fock adı verilen kuramda her elektron için dalga fonksiyonu uzay ile spin koordinatları çarpımı şeklinde tanımlanır. Slater (1929) tarafından determinant şeklinde atom orbitallerinin antisimetrik çarpımı şeklinde önerilen dalga fonksiyonlarına “antisimetrik Slater determinanı” adı da verilmektedir. Atomik-moleküler ve çekirdek sistemleri için günümüzde yapılan incelemelere temel oluşturan bu determinant ifadesi aşağıdaki gibidir:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\tau_1) & \psi_1(\tau_2) & \cdots & \psi_1(\tau_N) \\ \psi_2(\tau_1) & \psi_2(\tau_2) & \cdots & \psi_2(\tau_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\tau_1) & \psi_N(\tau_2) & \cdots & \psi_N(\tau_N) \end{vmatrix}, \quad (2.25)$$

Burada N elektron sayısı olmak üzere $1/\sqrt{N!}$ normalizasyon çarpanıdır. Determinantta bulunan orbitaller, $\psi_p(\tau) = \psi_i(\vec{r})\psi_{m_s}(\sigma)$ şeklinde uzay ve spin koordinatlarına bağlı fonksiyonların çarpımı şeklinde tanımlıdır ve $(\int \psi_p^*(\tau)\psi_q(\tau) d\tau = \delta_{pq})$ ortogonallik şartını sağlarlar. Orbitalleri tanımlayan ve spin kuantum sayısını da içeren kuantum sayıları- $p \equiv im_s$, uzaysal kuantum sayıları- $i \equiv nlm_l$, kartezyen koordinatlar ve spin koordinatları- $\tau \equiv \vec{r}\sigma$, kartezyen koordinatlarda konum vektörü $\vec{r} = xyz$ ve $\int d\tau$ spinler üzerinden toplam koordinatlar üzerinden integral alınacağını göstermektedir. Enerji ifadesini bulmak için Hamiltoniyen aşağıdaki operatörler ile tanımlanır. Kinetik enerji operatörü:

$$-\sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\vec{r}) \frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d^3\vec{r} = -\sum_{i=1}^N \int \frac{|\nabla \psi_i(\vec{r})|^2}{2} d^3\vec{r}, \quad (2.26)$$

ifadesi burada $d^3\vec{r} = r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$ kısmi integrasyon ve Gauss yasasından faydalanılarak tanımlanmaktadır (Greiner, 1998). Elektron-çekirdek arası etkileşim operatörü:

$$-\sum_{i=1}^N \int |\psi_i(\vec{r})|^2 \frac{Z}{r} d^3\vec{r}, \quad (2.27)$$

şeklinde ve elektronlar arası etkileşim operatörü:

$$\frac{1}{2} \sum_{ss'} \iint \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} |\psi_p(\vec{r})|^2 |\psi_q(\vec{r}')|^2 d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \times (\psi_{m_s}^\dagger(\sigma) \psi_{m_s'}^\dagger(\sigma') \psi_{m_s}(\sigma) \psi_{m_s'}(\sigma') d\sigma d\sigma'), \quad (2.28)$$

ile tanımlanır. (2.28) ifadesinde toplamdaki indisler s ve s' spin durumlarını

göstermektedir. Burada parantez içindeki kısım \vec{r} ve \vec{r}' konumlarında bulunan iki elektronun s ve s' spin durumlarında kendi aralarında yer değiştirmelerini gösteren operatördür. Böylece tanımlanan Coulomb ve değiş-tokuş operatörlerinin özdeğeri aşağıda tanımlanan elektron çifti ilişkisini sağlar:

$$\begin{aligned} & \int \int \psi_{m_s}^\dagger(\sigma) \psi_{m_{s'}}^\dagger(\sigma') \psi_{m_{s'}}(\sigma') \psi_{m_s}(\sigma) d\sigma d\sigma' \\ &= \int \psi_{m_s}^\dagger(\sigma) \psi_{m_s}(\sigma) d\sigma \int \psi_{m_{s'}}^\dagger(\sigma') \psi_{m_{s'}}(\sigma') d\sigma' \\ & - \int \psi_{m_s}^\dagger(\sigma) \psi_{m_s}(\sigma') d\sigma \int \psi_{m_{s'}}^\dagger(\sigma') \psi_{m_{s'}}(\sigma) d\sigma'. \end{aligned} \quad (2.29)$$

HF yaklaşımında enerji ifadesi:

$$\begin{aligned} E = & - \sum_{i=1}^N \int \left(\frac{|\nabla \psi_i(\vec{r})|^2}{2} + \frac{Z}{r} |\psi_i(\vec{r})|^2 \right) d^3\vec{r} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} |\psi_i(\vec{r})|^2 |\psi_j(\vec{r}')|^2 d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \\ & - \frac{1}{2} \sum_{ij} \delta_{ss'} \int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}') \psi_j^*(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}) d^3\vec{r} d^3\vec{r}', \end{aligned} \quad (2.30)$$

ile verilir burada $\delta_{ss'}$ toplamın sadece i ve j durumları için aynı spin kuantum sayısı olduğunda yapılması için tanımlı Kronecker delta sembolü:

$$\delta_{ss'} = \begin{cases} 0, & s \neq s' \\ 1, & s = s' \end{cases}. \quad (2.31)$$

şeklinde tanımlanarak farklı spin durumlarının elenmesi için kullanılır.

$\psi_i(\vec{r})$ 'lerin bulunacağı, tek elektron için Schrödinger denklemini bulabilmek için $\psi_i(\vec{r})$ orbital vektörlerinin ortonormalliği korunarak, (2.30) ifadesi $\psi_i^*(\vec{r})$ fonksiyonları ile soldan çarpılıp, $\delta E = 0$ varyasyon uygulanarak, $i = 1, 2, \dots, N$ elektron sayısını göstermek üzere,

$$\left(\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} \right) \psi_i(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \sum_j \psi_j^*(\vec{r}') \left[\psi_j(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}) - \psi_j(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}') \delta_{s_i s_j} \right] = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (2.32)$$

şeklinde elde edilen lineer olmayan denklemlere Hartree-Fock denklemleri adı verilir.

(2.22) ve (2.23) ile verilen Hartree denklemlerinden farklı olarak (2.32) ifadesinin sonunda $-\psi_j(\vec{r})\psi_i(\vec{r}')$ kısmı bulunmaktadır. Antisimetrik terim adı verilen: $[\psi_j(\vec{r}')\psi_i(\vec{r}) - \psi_j(\vec{r})\psi_i(\vec{r}')]$, ifadesi i . ve j . durumlarda bulunan elektronların sırasıyla \vec{r} veya \vec{r}' konumlarında bulunma olasılık genliklerini göstermektedir. Böylece bu terim (2.32) denkleminde Pauli dışarlama ilkesinin sağlandığını göstermektedir. HF yönteminde elektronun spin özelliği de dahil edilerek yapılan çözümde önerilen elektronun dalga fonksiyonu, kuantum sayılarına n, l, m_l, m_s göre yorumlanabilir. Bilindiği gibi elektronun; çekirdekten uzaklığına karşılık baş kuantum sayısı n , çizgisel momentumuna karşılık orbital kuantum sayısı l , açısıl momentumuna karşılık açısıl momentum kuantum sayısı m_l bulunmaktadır, burada ek olarak elektronun spinine karşılık manyetik kuantum sayısı m_s ortaya çıkmaktadır ve tek elektron dalga fonksiyonları:

$$\psi_p(\tau) = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \phi)\psi_{m_s}(\sigma), \quad (2.33)$$

şeklinde radyal fonksiyon (uzaysal kısım) ve (2.10) ile verilen kompleks küresel harmoniklerden oluşur ve buna $\psi_{m_s}(\sigma)$ -spin fonksiyonları da eklenir. Burada koordinatlar toplumu $\tau = (r, \theta, \phi, \sigma)$ küresel koordinatlar ve spin koordinatı ile birlikte gösterilmiştir. HF yöntemi ile hesaplanan toplam enerji değerleri Hartree yaklaşımından bulunanlardan daha düşük olmaktadır. Bu nedenle, literatürde spin özelliği ve değiş-tokuş etkisinin de dikkate alınmasıyla tanımlanan antisimetrik dalga fonksiyonuna, geliştirilmiş “deneme” dalga fonksiyonu adı da verilmektedir.

Varyasyonel bir yöntem olan “HF yöntemi” kullanılarak hesaplanan enerji sonuçlarının sistemin gerçek minimum enerji değerlerine yakın olacağı bilinir ancak bu değere ne kadar yakın olduğu hakkında net bir şey söylenemez. HF yönteminde varyasyonel parametrelerin arttırılması ile her zaman daha düşük enerji değerleri elde edilebilmektedir. Yine varyasyonel ve pertürbatif olarak uygulanan HF sonrası yöntemler ile sistemin HF ile bulunandan daha düşük olan gerçek enerji değerine yaklaşılmaya çalışılmaktadır (Magnasco, 2013). HF sonrası pertürbatif yöntemlerde sıfıncı yaklaşım çözümü olarak yine HF sonuçları ele alınarak iyileştirilmeler yapılmaktadır.

HF yöntemiyle atomlar için elde edilen sayısal çözüm, moleküler incelemelerde ve atom ve molekülün fiziksel özelliklerin incelenmesinde kullanılamamaktadır. Bu nedenle sistemin dalga fonksiyonunun analitik olarak belirlenmesi gerekmektedir. İlk kez analitik

çözüm, HF denklemlerinde MO-AODK yaklaşımından faydalanılarak Roothaan (1951) tarafından önerilmiştir. Analitik çözüm sağlayan bu yöntem Hartree-Fock-Roothaan (HFR) yöntemi olarak bilinir. Söz konusu yöntem bir sonraki bölümde ayrıntılı şekilde incelenmiştir. HF yönteminden elde edilen sonuçlar, analitik yaklaşım ile bulunabilecek en düşük enerji değerini verdiğinden literatürde Hartree-Fock-sınırı (HF-limit) olarak bilinmektedir. Birçok çalışmada analitik çözüm ile hesaplanan sonuçların doğruluğunun değerlendirilmesi (sayısal testi) için HF sonuçları referans olarak kullanılmıştır (Koga ve ark., 1995a, 1995b).

2.2. Hartree-Fock Roothaan Kuramı

Moleküler incelemelerde ve atomların fiziksel özelliklerinin incelenmesi için gerekli olan HFR yöntemi ilk olarak kapalı kabuklu atomlar için, Roothaan (1951) tarafından önerilmiştir. HF denklemlerinin, baz fonksiyonlarıyla tanımlı uzayda analitik çözümünü veren bu yöntem ayrıca “analitik HF yöntemi” veya “açılım yöntemi” adı da verilmektedir.

Bu yöntemde gerekli ortonormal atom veya molekül orbitalleri seçilen herhangi bir ortogonal baz fonksiyonu takımından doğrusal kombinasyon ile oluşturulabilmektedir. Literatürden bilindiği gibi kapalı kabuklu atomların temel durumları için Hartree-Fock denklemleri, enerji ifadesine varyasyon uygulanarak elde edilmektedir (Hartree, 1948). Varyasyon işlemi bu yöntemde enerji ifadesine değil, doğrusal kombinasyon katsayılarına uygulanarak, enerjii minimum verecek katsayılar ile analitik dalga fonksiyonları elde edilmeye çalışılmaktadır. Roothaan (1960) çalışmasında, determinant dalga fonksiyonunu kapalı kabuklar için tam dolu olan tek elektronlu orbitallerin antisimetrik çarpımları şeklinde önermiştir:

$$\begin{aligned}
 \Phi &= (\psi_1\alpha)(\psi_1\beta)\dots(\psi_n\alpha)(\psi_n\beta) \\
 &= [(2n)!]^{-\frac{1}{2}} (\psi_1\alpha)^1 (\psi_1\beta)^2 \dots (\psi_n\alpha)^{2n-1} (\psi_n\beta)^{2n} \\
 &= [(2n)!]^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} (\psi_1\alpha)^1 & (\psi_1\beta)^1 & \dots & (\psi_n\alpha)^1 & (\psi_n\beta)^1 \\ (\psi_1\alpha)^2 & (\psi_1\beta)^2 & \dots & (\psi_n\alpha)^2 & (\psi_n\beta)^2 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ (\psi_1\alpha)^{2n-1} & (\psi_1\beta)^{2n-1} & \dots & (\psi_n\alpha)^{2n-1} & (\psi_n\beta)^{2n-1} \\ (\psi_1\alpha)^{2n} & (\psi_1\beta)^{2n} & \dots & (\psi_n\alpha)^{2n} & (\psi_n\beta)^{2n} \end{vmatrix}. \tag{2.34}
 \end{aligned}$$

Burada α ve β spinlerin farklı iki durumunu temsil etmektedir ve böylece determinant burada $2n \times 2n$ boyutlarında tanımlı olmaktadır. Tek elektronlu fonksiyonlar (ψ_i) ile orbital vektörü satır matrisi şeklinde: $\Psi = (\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_{n-1}, \psi_n)$ ile gösterilmektedir. Yukarıdaki determinanatta bulunan ψ_i 'ler ortonormallik şartını:

$$\int \bar{\psi}_i \psi_j dV = \delta_{ij}, \quad (2.35)$$

sağlayacak şekilde seçilir. Burada dV hacim elemanı olmak üzere tek elektronlu fonksiyonların integrali kronecker delta (δ_{ij}) vermelidir. Ψ orbital vektörlerine birimsel dönüşüm:

$$\Psi' = \Psi U, \quad U^* U = \mathbf{E}, \quad (2.36)$$

burada U birimsel dönüşüm matrisi, U^* bu matrisin kompleks eşleniği ve \mathbf{E} birim matris olmak üzere uygulanarak Ψ' orbital vektörleri elde edilir. Böylece oluşturulan sistemin yeni dalga fonksiyonu:

$$\Phi' = \Phi \text{Det}^2(U), \quad (2.37)$$

şeklinde tanımlanabilir. Buna göre Φ' ve Φ farklı determinant dalga fonksiyonları aynı fiziksel durumları temsil etmektedir. Başka bir deyişle Φ ortonormal dalga fonksiyonları birimsel dönüşümler uygulandığında değişmez kalmaktadır. (2.34) ifadesinde $[(2n)!]^{1/2}$ çarpanı, Φ 'nin normalize olması için seçilmiş katsayı olup dalga fonksiyonu için normallik şartı:

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = \int \dots \int \bar{\Phi} \Phi dV^1 \dots dV^{2n} = 1, \quad (2.38)$$

kullanılarak bulunur. Determinant dalga fonksiyonu Φ ile belirlenen enerjinin beklenen değer ifadesi:

$$\langle \Phi | \mathbf{H} | \Phi \rangle = \int \dots \int \bar{\Phi} \mathbf{H} \Phi dV^1 \dots dV^{2n}, \quad (2.39)$$

şeklinde verilir. Sistemin Hamiltoniyenini elde etmek için elektron sayısı üzerinden toplam yapılarak,

$$\mathbf{H} = \sum_{\mu} H^{\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \left(\frac{1}{r_{\mu\nu}} \right), \quad (2.40)$$

ifadesi bulunur. Buradaki $r_{\mu\nu}$: μ . ve ν . elektron arası uzaklığı göstermektedir.

μ . elektron için Hamiltoniyen:

$$H^{\mu} = T^{\mu} + V^{\text{çek}}, \quad (2.41)$$

sağ tarafta ilk terim: T^{μ} elektronun kinetik enerjisi ve ikinci terim: $V^{\text{çek}}$ elektrona etkiyen çekirdek alanı olmak üzere tanımlanır. (2.40) ifadesi (2.39)'da kullanılırsa Hamiltoniyenin beklenen değer ifadesi aşağıda verilen integrallerin orbitaller üzerinden toplamı ile:

$$\langle \Phi | \mathbf{H} | \Phi \rangle = 2 \sum_i H_i + \sum_{ij} 2(J_{ij} - K_{ij}), \quad (2.42)$$

şeklinde ifade elde edilir.

Yukarıda bulunan H_i tek elektronlu ve iki elektronlu J_{ij} -Coulomb, K_{ij} -değiş-tokuş integrallerinin ifadeleri aşağıdaki gibidir:

$$\begin{aligned} H_i &= \langle \psi_i | H | \psi_i \rangle, \\ J_{ij} &= \langle \psi_i | J_j | \psi_i \rangle = \langle \psi_j | J_i | \psi_j \rangle, \\ K_{ij} &= \langle \psi_i | K_j | \psi_i \rangle = \langle \psi_j | K_i | \psi_j \rangle. \end{aligned} \quad (2.43)$$

Beklenen değer ifadesi (2.43)'deki J_j ve K_j , ψ^{μ} tek elektronlu fonksiyona etkileri aşağıda gösterilmiştir:

$$J_i^\mu \psi^\mu = \left[\int \bar{\psi}_i^\nu \psi_i^\nu \left(\frac{1}{r_{\mu\nu}} \right) dV^\nu \right] \psi^\mu, \quad (2.44)$$

$$K_i^\mu \psi^\mu = \left[\int \bar{\psi}_i^\nu \psi_i^\nu \left(\frac{1}{r_{\mu\nu}} \right) dV^\nu \right] \psi_i^\mu,$$

burada J_i^μ -Coulomb operatörü ve K_i^μ -değiş-tokuş operatörü üstünde ek bir μ indisi (elektron numarası) ile gösterilir. Enerjinin beklenen değerinin minimum olması için gerekli orbitaller aşağıdaki Hartree-Fock Denkleminin SCF yöntemi ile çözümünden bulunur:

$$\mathbf{F}\boldsymbol{\psi} = \boldsymbol{\psi}\boldsymbol{\varepsilon}. \quad (2.45)$$

burada \mathbf{F} Hartree-Fock Hamiltoniyeni veya Fock matrisi:

$$\mathbf{F} = \mathbf{H} + \sum_i 2(J_i - K_i), \quad (2.46)$$

şeklinde, $\boldsymbol{\varepsilon}$, matrisi (2.35) ile verilen ortonormallik şartını sağlayacak şekilde seçilen Lagrange belirsiz çarpanlarından oluşan hermityen matristir. $\boldsymbol{\psi}$ -orbital vektörleri ile tanımlı \mathbf{F} operatörü ve (2.36) ile verilen birimsel dönüşümler uygulandığında değişmez kalacağından, $\boldsymbol{\psi}'$ köşegenleştirilmiş vektörleri:

$$\mathbf{F}\boldsymbol{\psi}' = \boldsymbol{\psi}'\boldsymbol{\varepsilon}', \quad (2.47)$$

denklemini sağlar burada $\boldsymbol{\varepsilon}$ matrisi de birimsel dönüşüm:

$$\boldsymbol{\varepsilon}' = \mathbf{U}^* \boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{U}, \quad (2.48)$$

uygulanarak köşegenleştirilir. Böylece, $\boldsymbol{\varepsilon}$ matrisini köşegenleştiren katsayılar seçilerek her orbital için özdeğer denklemi aşağıdaki gibi verilir:

$$F\psi_i = \varepsilon_i \psi_i. \quad (2.49)$$

Burada F operatörü denklemin çözümlerini de barındırdığından “sözde özdeğer denklemi” olarak da bilinmektedir. HFR denklemlerin çözümünde tanımlanan Lagrange belirsiz çarpanları ε_i -fiziksel anlam olarak Koopmans kuralına göre iyonizasyon potansiyeline yaklaşım olarak bilinmektedir (Koopmans, 1934). Buna göre, ε_i : ψ_i orbitaline bir elektronun yerleşmesi için kaybetmesi gereken ya da ψ_i orbitalinde bulunan bir elektronun atomdan koparılması için verilmesi gereken enerji miktarına eşittir. Böylece, ε_i orbital enerjileri ve H_i tek elektronlu Hamiltoniyenin beklenen değerleri ile toplam enerji:

$$E_{top} = \sum_i (H_i + \varepsilon_i), \quad (2.50)$$

şeklinde ifade edilir.

Roothaan (1960), tek açık kabuk bulunduran sistemlerde tam dolu orbitalleri (kapalı kabuk - Ψ_k) ve tam dolu olmayan orbitalleri (açık kabuk - Ψ_a) ortonormal ve birbirleri ile ortogonal olan iki fonksiyon takımı:

$$\Psi = (\Psi_k, \Psi_a), \quad (2.51)$$

şeklinde ayırarak ifade etmektedir. Varyasyon uygulanarak enerjinin minimumluğunun aranılacağı enerji fonksiyoneli:

$$E_{top} = 2 \sum_k H_k + \sum_{kl} (2J_{kl} - K_{kl}) + f \left[2 \sum_m H_m + f \sum_{mn} (2aJ_{mn} - bK_{mn}) + 2 \sum_{km} (2J_{km} - K_{km}) \right], \quad (2.52)$$

şeklinde tanımlanır. (2.52) ile verilen enerji ifadesindeki açık kabuk orbitallerin önünde f - kesirsel doluluk oranı: orbitalde bulunan elektron sayısının orbitalin alabileceği elektron sayısına oranı olup $0 < f < 1$ aralığında değerler alır. Kapalı kabuklar için k, l indisleri, açık kabuklar için m, n indisleri kullanılmıştır. İlk iki toplam kapalı-kabuğun, sonraki iki toplam açık kabuğun ve parantez içindeki son toplam ise açık-kapalı kabuk etkileşiminin

enerjiye katkılarını temsil eden terimlerdir. Aynı ifadede a ve b çiftlenim izdüşüm katsayıları olarak adlandırılır ve incelenen sistemin simetrisine göre belirlenmektedir. Açısal momentum kuantum sayısının $l < 2$ değerleri için simetrik olarak tanımlanır ancak $l \geq 2$ için açık kabuklu sistemlerde (“Roothaan-dışı” adı verilen durumlar) simetrik olmayan şekilde tanımlanmaları gerekmektedir. Ortaya çıkan bu problemin incelenmesi ve gerekli simetrik olmayan katsayıların hesaplanması için literatürde yapılmış çalışmalar bulunmaktadır (Plakhutin, 1997 ve kaynakçası).

(2.52)’de kapalı ve açık kabuklu durumlara özel tanımlı ikişer adet (ayrı ayrı) Coulomb ve değiş-tokuş operatörleri aşağıdaki gibi elde edilir:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_K &= \sum_k J_k, \quad \mathbf{J}_A = f \sum_m J_m, \quad \mathbf{J}_T = \mathbf{J}_K + \mathbf{J}_A, \\ \mathbf{K}_K &= \sum_k K_k, \quad \mathbf{K}_A = f \sum_m K_m, \quad \mathbf{K}_T = \mathbf{K}_K + \mathbf{K}_A. \end{aligned} \quad (2.53)$$

(2.52) ifadesine uygulanan varyasyon işlemleri ile Fock operatörü:

$$(\mathbf{H} + 2\mathbf{J}_A - \mathbf{K}_K + 2\mathbf{J}_A - \mathbf{K}_A)\psi_k = \sum_l \psi_l \theta_{lk} + \sum_n \psi_n \theta_{nk}, \quad (2.54)$$

$$\mathbf{f}(\mathbf{H} + 2\mathbf{J}_K - \mathbf{K}_K + 2\mathbf{a}\mathbf{J}_A - \mathbf{b}\mathbf{K}_A)\psi_A = \sum_l \psi_l \theta_{lm} + \sum_n \psi_n \theta_{nm}, \quad (2.55)$$

şeklinde uygun hermityen θ_{ij} Lagrange belirsiz çarpanları matrisleri ile ifade edilmektedir. Açık kabuklu sistem için HFR denklemlerinin SCF yöntemi ile çözümünden bulunan toplam enerji:

$$\begin{aligned} E_{top} &= \sum_k (H_k + \varepsilon_k) \\ &+ f \sum_m (H_k + \varepsilon_k) - f \sum_m (2\alpha J_{km} - \beta K_{km}) - f^3 \sum_{mn} (2\alpha J_{mn} - \beta K_{mn}) \end{aligned} \quad (2.56)$$

(2.50) kapalı kabuk ifadesine benzer şekilde yukarıdaki gibi gösterilir. Burada, kapalı kabuk için verilen ifadeden farklı olarak 3 adet fazladan terim ortaya çıkmaktadır. Bu

terimler soldan sağa incelenirse, ilk terim açık kabuğun ve sonraki ikisi kapalı-açık kabuk etkileşiminin enerjiye katkısını göstermektedir. Son iki terimde bulunan katsayılar:

$$\begin{aligned}\alpha &= (1-a)/(1-f), \\ \beta &= (1-b)/(1-f),\end{aligned}\tag{2.57}$$

(a) çiftlenim izdüşüm katsayılarına ve (f) kesirsel doluluk oranına bağlı olarak Fock matrisinin kapalı ve açık orbitallerin ikisi için de geçerli “tek” olacak şekilde elde edilebilmesi için tanımlanmış katsayılardır (Roothaan, 1960).

Roothaan (1960), yukarıda tanımlanan HFR denklemlerinin analitik çözümü için daha önce moleküler orbitallerin tanımlanmasında kullanılmış olan MO-AODK yaklaşımından faydalanmıştır. Bu yaklaşımda orbitaller ortonormal χ -baz fonksiyonları kullanılarak aşağıdaki gibi doğrusal kombinasyon ile elde edilmektedir.

$$\psi_i = \sum_{q=1}^o \chi_q C_{qi} = \chi c_i,\tag{2.58}$$

burada o -toplam üst sınırı, orbital başına kullanılan baz fonksiyonu sayısına bağlı olarak minimal baz yaklaşımında orbital sayısına eşit $o = n$ veya daha fazla baz fonksiyonu seçilmek istendiğinde orbital sayısının katları ($n, 2n, 3n, \dots, Nn$) olacak şekilde değerler almaktadır. χ -vektörleri kullanılan baz fonksiyonlarından oluşan satır matris ve c_i -vektörleri sütun matris olup C_{qi} -doğrusal kombinasyon katsayılarından oluşmaktadır. Orbitalerin ortonormallik şartından dolayı c_i -vektörleri de,

$$c_i^* S c_j = \delta_{ij}\tag{2.59}$$

şartını sağlamalıdır. Burada S örtme matrisi olup elemanları:

$$S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q dV,\tag{2.60}$$

örtme integralleridir.

Slater determinant dalga fonksiyonu, doğrusal kombinasyondan gelen terimler ile birlikte süper matrisler olarak tanımlanır. Dalga fonksiyonuna etki edecek operatörler de yine süper matrisler olarak tanımlanır. HFR özdeğer denklemleri:

$$F\mathbf{c} = \varepsilon S\mathbf{c}, \quad (2.61)$$

ε -enerji özdeğerleri, F -Fock operatörü, \mathbf{c} -doğrusal kombinasyon katsayıları süper matrisleri ile tanımlıdır. Böylece, süper matrisler ile tanımlı HFR denklemleri SCF metodu ile çözümlenmelidir. Burada varyasyon işlemi enerji ifadesine değil başlangıçta önerilen deneme vektörlerine (yani başlangıçtaki c_i 'lere) uygulanarak toplam enerji için minimum değeri veren Ψ -vektörlerinin (2.58) ile verilen ψ_i -orbitallerinden oluşturulmasına çalışılır. Sonuç olarak, en uygun katsayılara sahip orbital vektörleri ile yaklaşık analitik çözüm elde edilir.

HFR kuramında a ve b çiftlenim izdüşüm katsayıları simetri özelliklerine uymamasından dolayı birden fazla açık kabuklu sistemler için genellikle geçerli çözüm içermemektedir. Açık kabuklu sistemler için Fock matrisinin (2.54 ve 2.55) ifadelerinde ortaya çıkan açık-kapalı kabuklar arası etkileşim operatöründe bulunan Lagrange çarpanlarının köşegenleştirilme problemi ortaya çıkmaktadır. Açık ve kapalı kabuklar kendi içinde birimsel dönüşümü sağlar ve böylece θ_{lk} ve θ_{nm} köşegenleştirilebilir ancak açık-kapalı orbitallerin etkileşiminde ortaya çıkan θ_{nk} ve θ_{lm} Lagrange çarpanları matrisleri için birimsel dönüşüm yapılamadığından köşegen dışındaki elemanlar sıfırdan farklı olarak kalmaktadır. Sadece, açık ve kapalı kabuklu orbitaller ortak bir simetriye sahip değilse köşegen elemanları kendiliğinden sıfıra gideceğinden sorun kendiliğinden ortadan kalkmaktadır. Diğer durumlar için denklemlerin çözümünde sistemin simetri özelliklerinin de dikkate alınması gerektiği Roothaan (1960) tarafından önerilmiştir. Buna göre sistemde orbitaller benzer simetri gruplarına göre bir araya getirilerek söz konusu köşegen dışında sıfırdan farklı kalan katsayılar yok edilebilir. Buna göre her farklı sistem için orbitaller, sisteme özel simetri özellikleri de dikkate alınarak oluşturulmalıdır ancak bu durum hiç kolay olmamaktadır.

HFR yöntemi genellikle birden fazla açık kabuk durumunda geçerli olmamaktadır. Bu durumda ortaya çıkan problemler Guseinov tarafından irdelenmiş ve çözüm olarak, seçilmezlik ilkesi ve birimsel dönüşümler altında değişmez olan enerji fonksiyoneli

önerilmiştir (Guseinov, 1998). Bu çalışmada atomik elektronik yapı hesaplamalarında kullanılan bu yöntem literatürde “Birleşik Hartree-Fock-Roothaan (BHFR) kuramı” olarak bilinmektedir. Bölüm 3.2 de bu yöntem hakkında bilgi verilmiş, yeni önerilen baz fonksiyonu ile atomik elektronik yapı hesaplamaları için gerekli denklemler elde edilmiştir.

2.3. Atom ve Molekül Orbitalleri için Baz Fonksiyonları

Atom ve molekül sistemlerinin elektronik yapısının HFR yöntemi ile incelenmesinde yaklaşık analitik dalga fonksiyonlarının belirlenmesi için MO-AODK yaklaşımından faydalanılması gerektiği bilinmektedir. Bu yaklaşımda incelenecek sisteme ait başlangıçtaki deneme orbitalleri, kuantum mekaniğinde hermityen operatörlerin özfonksiyonlarının ortonormal fonksiyonların doğrusal kombinasyonu ile ifade edilebilmesi özelliğinden faydalanılarak oluşturulur. Kuantum kimyasında, ab-initio hesaplamaları, yarı deneysel dalga fonksiyonu temelli yöntemler ve yoğunluk fonksiyonel teorisi gibi yöntemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Sistemin dalga fonksiyonunda bulunan orbitaller (2.58)’de gösterildiği gibi baz fonksiyonlarından doğrusal kombinasyon ile oluşturulmaya çalışılır. Orbitallerin, minimum enerji değerini veren en uygun doğrusal kombinasyon katsayıları ve baz fonksiyonları ile ifadesi HFR denklemlerinin SCF yöntemiyle çözümünden bulunur.

Atom ve molekül özelliklerinin daha doğru bir şekilde (deneyle uyumlu) belirlenebilmesi için seçilen baz fonksiyonlarının kalitesi önemlidir. Kaliteli olarak değerlendirilecek bir baz fonksiyonu ile daha hassas sonuçlara kolaylıkla ulaşılabilmelidir. Sayısal testlerde toplam enerji için sayısal HF (SHF) çözümden bulunan (HF limit) değerlere yakın sonuçlar elde edilebiliyor ise baz fonksiyonunun kaliteli olduğu söylenebilir. Bunun yanında, baz fonksiyonunun seçimi elde edilen analitik dalga fonksiyonunun fiziksel özellikleri: çekirdeğe çok yakın ($r \rightarrow 0$) durumda zirve koşulunu (cusp condition) (Kato, 1957) ve çekirdekten uzaklaştıkça ($r \rightarrow \infty$) üstel azalma (asymptotic behaviour) (Agmon, 1982) şartını sağlamasını etkilemektedir. Bu özelliklerin gerekli olduğu nükleer manyetik rezonans (NMR) perdelemesi ve Rydberg seviyeleri incelemeleri ancak kaliteli bir baz fonksiyonu ile hassas şekilde yapılabilir.

İncelemelerde karşılaşılan problemlerden biri yakınsaklık problemidir. Bu problem genellikle tamlık özelliğine sahip olmayan fonksiyonlar kullanıldığında karşılaşıyor ve sonuçların kaba olarak belirlenebilmesi ile sonuçlanır. Tam olan ancak fiziksel özellikleri

içermeyen bir baz fonksiyon kullanılıyorsa, yakınsaklık yine kötü (yavaş veya tutarsız) olur ve buna bağlı olarak hassas sonuçlara ulaşmak zorlaşır. İstenilen hassasiyetin sağlanabilmesi için çok sayıda baz fonksiyonu kullanılarak sonuçların iyileştirilmesine çalışılabilir ancak bu çözüm hesaplama maliyetini (zaman ve bilgisayar hafızası) artırmaktadır. Moleküler incelemelerde ortaya çıkan çok merkezli integrallerin zor çözümü de uygulamada karşılaşılan bir diğer problem olmaktadır. Baz fonksiyonu ile tanımlı bu integrallerin çözümünün kolay olması veya Fourier dönüşümleri ile daha kolay çözülebilecek hale dönüştürülebilmesi moleküler uygulanabilirlik açısından önem teşkil etmektedir.

Literatürde elektronik yapı hesaplamalarını daha hassas veya daha kolay yapabilmek için önerilmiş bir çok baz fonksiyonu bulunmaktadır. Bunları önerilme sırasına göre üç sınıfa ayrılabilir: ilk olarak üstel tipli fonksiyonlar (ÜTF), sonra Gauss tipli orbitaller (GTO) ve en son nümerik atom orbitalleri (NAO) önerilmiştir. Bunlar dışında uygulamada karşılaşılan hassasiyet problemini gidermek amacıyla literatürde var olan baz fonksiyonlarına geliştirme ve genelleştirmeler yapılmaktadır. Literatürde ÜTF'lerin etkinliğinin artırılmasına yönelik yapılan çalışmalar hakkında bilgi Bölüm 2.3.2'de bulunmaktadır. Karşılaşılan matematiksel problemlerin çözümü için çeşitli yardımcı fonksiyonlar tanımlanmaktadır. Bir sonraki bölümde elektronik yapı hesaplamalarında daha önce kullanılmış olan bazı fonksiyonlar ve özellikleri hakkında bilgiler sunulmuştur.

2.3.1. Literatürde Önerilmiş Baz Fonksiyonları

Schrödinger'in Hidrojen benzeri (H-benzeri) atom için bulduğu dalga fonksiyonu (atom orbitalleri) MO-AODK yaklaşımında kullanılmak istenen ilk baz fonksiyonu takımı olmuştur. Bilindiği gibi bu fonksiyonlar Hilbert uzayında tam fonksiyonlar takımı oluşturamazlar ve bu nedenle SCF hesaplamalarında yakınsaklık problemleri ile karşılaşmaktadır. Bu nedenle yakınsaklık problemi olmayan tamlık özelliğine sahip fonksiyonlara ihtiyaç duyulmuştur.

Tam fonksiyonlar takımı olarak ikinci grup baz fonksiyonları "Gauss tipli Orbitallerin (GTO)" kullanılması önerilmiştir (Boys, 1950). GTO'ların Hilbert uzayında tam fonksiyonlar takımı olması MO-AODK yaklaşımında yakınsaklığı garantilemektedir ancak yakınsaklığın "çabuk" sağlanacağı anlamına gelmemektedir (Kutzelnigg, 1988). Yani fiziksel olarak anlamlı ve daha hassas sonuçların elde edilebilmesi için çok sayıda baz fonksiyonuna ihtiyaç duyulmaktadır. Bu fonksiyonlarda ikinci bir avantaj moleküler integrallerin kolay hesaplanabilir olmasıdır. Gauss çarpımları ile çok merkezli integrallerin

tek merkeze indirilebilmesi kolaylığı nedeniyle kuantum kimyasal hesaplamalarda en çok kullanılan baz fonksiyonları olmuşlardır (Davidson ve Feller, 1986). Bu nedenle hesaplamalı kimyada atomik ve moleküler özelliklerin kuantum kimyasal hesaplanması için oluşturulan bilgisayar programlarının (Ör: GAMESS-UK, M. MOLPRO, ORCA, vb.) çoğunda GTO'lar baz fonksiyonu olarak kullanılmaktadır (Guest ve ark., 2005; Werner ve ark., 2012; Neese, 2012).

GTO'ların küresel koordinatlardaki analitik ifadesi:

$$G_{ijk}(\zeta, \vec{r}) = N_{nl}(\zeta) f_n(r^2) e^{-\zeta r^2} Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (2.62)$$

şeklindedir, burada radyal kısımda $N_{nl}(\zeta)$ normalizasyon sabiti, ζ gerçel üstel parametre olup sonsuz sayıda değer alabilmektedir. Küresel kısım ise ifadesi (2.10) ile verilen kompleks küresel harmoniklerden oluşmaktadır.

Literatürde, (2.62) ifadesinde bulunan $f_n(r^2)$ için, $f_n(r^2)=1$ şekli en yaygın olmak üzere, ($f_n(r^2)=r^{2n}$, $f_n(r^2)=L_n^{l+\frac{1}{2}}(\zeta r^2)$, $f_n(r^2)=L_n^{l+\frac{1}{2}}(\zeta r^2)e^{\frac{1}{2}\zeta r^2}$...vb.) pek çok şekilde tanımlı küresel koordinatlarda GTO kullanılmaktadır (Kuang ve Lin, 1997 ve kaynakçası). Burada $L_n^{l+\frac{1}{2}}(\zeta r^2)$ polinomları, ALP'ler olup (2.14) ile tanımlanmıştır. Çoğu hesaplama programının içeriğinde orbitallerin GTO'lar ile hazırlanmış tabloları bulunur ya da literatürden hazır olarak alınıp kullanılabilir. Bu tablolar enerjinin minimumluğunu sağlayacak şekilde varyasyon uygulanarak veya bilinen orbitaller ile karşılaştırmalar yoluyla belirlenmiştir.

Matematiksel olarak sağladığı kolaylık nedeni ile yaygın olarak kullanılıyor olmasına rağmen, GTO'lar dalga fonksiyonu için istenen fiziksel özellikleri sağlamada yetersiz kalmaktadır. Zirve koşulunu sağlamazlar ve ÜTF'lere göre daha hızlı azalma gösterirler (Hoggan, 2011). Yani sadece matematiksel olarak türetilmiş fonksiyonlar kullanılarak fiziksel özelliklerin temsilinde sorunlar ortaya çıkmaktadır. Dalga fonksiyonunun bu fiziksel özellikleri çekirdeğin manyetik rezonansı çalışmaları (Hoggan, 2009; Güell ve ark., 2008) ve Rydberg ya da kendiliğinden iyonizasyon durumları (autoionization states) çalışmalarında önemlidir (Feshbach, 1958, 1962; Riss ve Meyer, 1993; Santra ve Cederbaum, 2002). Bunun yanında matematiksel kaynaklı bu fonksiyonlar ile hassas sonuçlar elde edebilmek için kullanılan baz fonksiyonu sayısının mümkün olduğunca artırılması gerekmektedir.

Zener'in 1930 yılında karmaşık yapıli sistemlere ait dalga fonksiyonlarını Schrödinger'in H-benzeri atom için bulduğu dalga fonksiyonlarından elde etmiştir. Ancak bu fonksiyonların enerjisinin pozitif (sürekli) değeri olmadan tam fonksiyonlar takımı (tamlik özelliği) olmadığı fark edilmiştir (Shull ve Löwdin, 1959). Schrödinger'in önerdiği dalga fonksiyonu:

$$\Psi_{nlm}(Z, \vec{r}) = -\left(\frac{2Z}{n}\right)^{3/2} \left(\frac{(n-l-1)!}{2n((n+l)!)^3}\right)^{1/2} \left(\frac{2Zr}{n}\right)^l e^{-\frac{Zr}{n}} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{n}\right) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (2.63)$$

burada Z atom numarasıdır ve fonksiyonun radyal kısmı ifadesi (2.14) ile verilen $L_{n+l}^{2l+1}(x)$ - ALP'ler, küresel kısmı ise ifadesi (2.10) ile verilen $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ kompleks küresel harmonik fonksiyonlar ile tanımlanır. Buradaki ALP'ler Hilbert uzayında enerjisinin sürekli değeri olmadan tanımlı olup matematiksel olarak tamlik özelliğini sağlamamaktadır. ALP'lerin dalga fonksiyonuna bir başka katkısı da elektron bulunmasının mümkün olmadığı uzaysal bölgeleri (düğüm noktaları) tanımlamalarıdır. Zener (1930) atom orbitalleri ile yaptığı çalışmalarda, toplam enerji hesaplamaları için bu düğüm noktalarının çok önemli olmadığını ve ihmal edilebileceğini öne sürmüştür.

Zener'in düşüncesi ile Slater (1929, 1930b) Ψ_{nlm} fonksiyonundan faydalanılarak, baz fonksiyonu olarak Slater tipli orbitallerin (STO) kullanılmasını önermiştir. Burada sadece Ψ_{nlm} fonksiyonlarının radyal kısmında bulunan ALP'lerin en üst dereceli teriminden gelen katkı dikkate alınmaktadır. Bu nedenle en basit ÜTF'ler olarak bilinen STO'lar:

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}) = \frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (2.64)$$

şeklinde tanımlanır. STO'ların küresel kısmı (2.10) ile verilen $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ kompleks küresel harmonik fonksiyonlar ile ifade edilir. (2.64) ifadesinde bulunan ζ parametreleri "perdelenme sabitleri" olarak adlandırılır. Bu sabitlerin değeri başta Slater (1930b) tarafından deneysel kurallar ile belirlenmiş, daha sonra enerjisinin minimumluğundan da bulunarak literatüre eklenmiştir (Clementi ve Raimodi, 1963).

GTO'lar ile iyi temsil edilemeyen dalga fonksiyonunun fiziksel özellikleri, STO'lar ile daha iyi temsil edilebilmektedir. Buna rağmen, GTO'lar ile moleküler çok merkezli integrallerin Gauss çarpımlarından faydalanılarak tek merkeze kolay indirgenebilmesi en önemli avantaj olarak kalmaktadır. Bu nedenle, dalga fonksiyonu için istenen özellikleri daha iyi temsil eden STO ve diğer ÜTF'ler, GTO'lar için en uygun üstel parametrelerin seçilmesi ile oluşturularak kullanılmaktadır (Kikuchi, 1954). Böylece, genel olarak ÜTF (H-Benzeri) fonksiyonların kontrol edilebilir kesinliği ve GTO'ların esnekliğinden faydalanmak mümkün olmaktadır (Hehre ve ark., 1969). Son yıllarda, STO'ların kullanımı ile ilgili bilinen matematiksel zorluklara getirilen çözüm yöntemleri sayesinde güncel HF sonrası yöntemler elektron dizilim etkileşmesi (Configuration Interaction (CI) ve Hylleraas-CI) ve yoğunluk fonksiyoneli teorisi (density functional theory (DFT)) gibi yöntemlerde kullanımı yaygınlaşmıştır (Hoggan, 2011). GTO'lar ile ilgili çalışmalar derlenmiş şekilde (Hill, 2013; Jensen, 2013) kaynaklarından incelenebilir.

Kuantum kimyasal hesaplamalarda ÜTF'lerin baz fonksiyonu olarak kullanımının öncüleri, yaptıkları çalışmalar ile Harris ve Michels (1967), Steinborn (1983), Weniger ve Steinborn (1983a), Weatherford ve Jones (1982) olmuştur. STO'lar ile tanımlı çok merkezli integrallerin çözümü için yardımcı fonksiyonlardan faydalanmak gerekmektedir. Bu nedenle, literatürde en genel bilinen adıyla Sturmian fonksiyonları önerilmiştir (Shull ve Löwdin, 1959; Avery, 2000; Guseinov, 2002; Avery ve Avery, 2011). Bu fonksiyonlar, Schrödinger denkleminin değil, potansiyelin ağırlık fonksiyonu olarak kullanıldığı Sturm-Liouville özdeğer denkleminin çözümleridir (Rotenberg, 1962 ve 1970). Bu denklemde enerji özdeğeri:

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} = -\frac{k^2}{2}, \quad (2.65)$$

şeklinde sabitlenir ve burada çiftlenim katsayısı $k = Z/n$ seçilir. Böylece parçacıklar arası potansiyel için çiftlenim katsayılarının bulunabildiği denklem:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} - E \right) \chi = \frac{Z}{r} \chi, \quad (2.66)$$

şeklinde olur. Denklem $E < 0$ için $k = Z/n$ seçilerek kesikli spektrum elde edilir

ve χ -Coulomb-Sturmian fonksiyonları:

$$\chi_{nlm}(\vec{r}) = -\sqrt{\frac{(2k)^3 (n-l-1)!}{2n((n+l)!)^3}} (2kr)^l e^{-kr} L_{n-l-1}^{2l+1}(2kr) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (2.67)$$

şeklinde tanımlanır. Bu fonksiyonların radyal kısmında bulunan L_{n-l-1}^{2l+1} -Genelleştirilmiş Laguerre polinomları aşağıdaki gibi tanımlanır (Kemble,1937):

$$L_{n-l-1}^{2l+1}(x) = \sum_{i=0}^{n-l-1} (-1)^{i+1} \frac{[(n+l)!]^2 x^i}{(n-l-1-i)!(2l+1+i)!i!}. \quad (2.68)$$

(2.67) ile verilen χ -Coulomb-Sturmian fonksiyonlarının küresel kısmı da ifadesi (2.10) ile verilmiş olan $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ kompleks küresel harmonikler ile tanımlıdır. (2.66) denklemi $E > 0$ değerleri için çözülmek istenirse spektrum sürekli olur ve $k = ik$ olarak alınır. Böylece, enerji için $E_k = k^2/2$ bulunur (Morales, 2016). Genelde parçacıklar arası potansiyel Coulomb potansiyeli olarak seçildiğinden bu fonksiyonlara Coulomb-Sturmian fonksiyonları adı verilmektedir. Bu fonksiyonlar ilk olarak He atomunun varyasyonel olarak incelenmesinde kullanılmıştır (Hylleraas, 1928). Bir derece daha yüksek Laguerre polinomu içeren ve Lambda tam fonksiyonlar takımı olarak bilinen fonksiyonlar ise Hylleraas (1929), Shull ve Löwdin (1955), Löwdin ve Shull (1956) tarafından kullanılmışlardır.

Tam ortonormal fonksiyonlar takımı olan Coulomb-Sturmian ve bir derece daha yüksek Laguerre polinomu içeren Lambda fonksiyonları moleküler integrallerin çözümü için uygulanan tek bölgesel toplama teoremlerinde de kullanılmaktadır (Trivedi ve Steinborn, 1982; Guseinov, 2001 ve kaynakçası). Böylece diğer üstel tipli fonksiyonlar da yine bu fonksiyonlar cinsinden seri açılım olarak elde edilebilmektedir (Avery, 1997, 2000; Avery ve Avery, 2006). Literatürde moleküler çok merkezli integrallerin çözümü için Coulomb Sturmian fonksiyonlarının kullanıldığı birçok çalışma mevcuttur (Vincenzo ve ark., 2003; Coletti ve ark. 2013; Calderini ve ark., 2012). Bu fonksiyonların momentum uzayında hiperküresel harmonikler (hyperspherical harmonics) ile tanımlanabilmesi, moleküler çok merkezli integrallere Fourier dönüşümü uygulanarak daha kolay çözülebilmelerini sağlamıştır (Avery ve Avery, 2000; Herbst ve ark. 2019 ve kaynakçası).

Literatürde STO'lar ile tanımlı moleküler integrallerinin çözümünde kullanılan fonksiyonlara bir başka örnek olarak B fonksiyonları verilebilir (Filter ve Steinborn, 1978; Weniger 2009). B fonksiyonları:

$$B_{nl}(\zeta, r) = \left[2^{n+l} (n+l)! \right]^{-1} (\zeta r)^l k_{n-1/2}(\zeta r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (2.69)$$

küresel kısmı (2.10) ile verilen $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ kompleks küresel harmonik fonksiyonlar ile radyal kısmı ise $k_{n-1/2}(\zeta r)$ indirgenmiş Bessel fonksiyonları:

$$k_{n-1/2}(x) = x^{-1} e^{-x} \sum_{i=1}^n \frac{(2n-i-1)!}{(i-1)!(n-i)!} 2^{i-n} x^i, \quad (2.70)$$

burada $x = \zeta r$ ve $n = 1, 2, \dots$ doğal sayılar olmak üzere türetilmektedir. B fonksiyonları indirgenmiş Bessel fonksiyonlarının sayısal olmayan genelleştirilmesidir. Bessel fonksiyonlarının toplama teoremleri (Weniger ve Steinborn, 1989), Fourier dönüşümü gerektiren integraller (Weniger ve Steinborn, 1983b) ve Coulomb integralleri (Weniger ve ark., 1986) için kullanımı matematiksel olarak bu fonksiyonlara benzerlik göstermektedir. B fonksiyonları atom ve molekül incelemelerinde baz fonksiyonu olarak da kullanılmışlardır. Literatürde bu fonksiyonlar ile yapılmış atom hesaplamaları (Ema ve ark., 1999) ve molekül hesaplamaları (Steinborn ve ark., 1999, 2000) bulunmaktadır.

Atom ve molekül incelemelerinde hassas çözümlerin sayısal olarak elde edilmesinde kullanılan üçüncü çeşit baz fonksiyonu olarak nümerik atom orbitalleri (NAO) (Averill ve Ellis, 1973):

$$R_{nl}(r) = \frac{u_{nl}(r)}{r}, \quad (2.71)$$

şeklinde önerilmiştir. Hesaplama zorluklarından dolayı geçmişte yaygın olarak kullanılamamış ancak günümüzde yeniden kullanılmaya başlanmıştır (Talman, 1993, 2010). Adından anlaşılacağı üzere, analitik bir şekli bulunmayan bu baz takımından faydalanılarak literatürde yaygın olarak kullanılan GTO ve STO'lar uygun parametrelerin seçilmesi ile elde edilebilmektedir. Böylece tek baz fonksiyonuna gelen esneklik sayesinde

istenen zirve koşulu ve üstel azalma gibi fiziksel özelliklerin sağlanması ve minimal baz ile hesaplamaların daha hassas yapılabilmesi mümkün olmaktadır (Lehtola, 2019). Özellikle DFT hesaplamalarında deneysel sonuçların hassas sayısal çözümlerinin elde edilmesinde kullanılmaktadır. Moleküler incelemelerde ortaya çıkan zorlu dördül (quadrature) hesaplamaları ancak bilgisayar teknolojisinin sağladığı imkanlar seviyesinde uygulanabilmektedir.

Kuantum kimyasal hesaplamaların daha kesin yapılabilmesi için elverişli bir fonksiyon henüz bulunamamıştır. Literatürdeki çalışmalar hem fiziksel özellikleri iyi temsil eden hem de hesaplamaların kolay yapılabilceği, kaliteli baz fonksiyonlarının araştırılması yönünde devam etmektedir. Baz fonksiyonu kalitesinin arttırılmasında başka bir yöntem olarak baz fonksiyonlarına geliştirilme ve genelleştirilmeler uygulanmasıdır. Bir sonraki bölümde, HFR hesaplamalarında daha az baz fonksiyonu kullanarak daha hassas sonuçlara ulaşabilmek için literatürde daha önce basit şekilde önerilen ÜTF'lerin radyal kısmına uygulanmış olan geliştirmeler hakkında bilgi verilmiştir.

2.3.2. Üstel Tipli Fonksiyonlara Yapılan Geliştirmeler

Atom ve molekül incelemelerinde ÜTF'lerin en basit şekli olan STO'ların fiziksel anlamlı dalga fonksiyonu oluşturmada başarılı baz fonksiyonlarından olduğu bilinmektedir. Bu nedenle geliştirmeler için ÜTF'ler ve hesaplamalarda yaygın olarak kullanılan STO'lar seçilmiştir. STO'lar ile daha hassas sonuçların elde edilebilmesi için Parr ve Joy (1957) tarafından kesirli baş kuantum sayısı ile kullanılması fikri öne sürülmüştür. Bu şekilde tanımlı olan STO'lara "kesir indisli STO (χ -KİSTO)" adı verilir. Bu fonksiyonlar ile yapılan atom elektronik yapı incelemeleri için Koga ve ark. (2000), izoelektronik seriler için yapılan incelemeler için Guseinov ve Ertürk (2009a) çalışması incelenebilir. χ -KİSTO'lar:

$$\chi_{n^*lm}(\zeta, \vec{r}) = \frac{(2\zeta)^{n^*+1/2}}{\Gamma[(2n^*+1)]^{1/2}} r^{n^*-1} e^{-\zeta r} S_{lm}(\theta, \varphi), \quad (2.72)$$

şeklinde n^* -kesirli değerler alabilecek baş kuantum sayısı, ζ -perdelene sabitleri ile tanımlanır. χ -KİSTO'larda n^* - kesirli baş kuantum sayısı kullanıldığından STO'ların (2.67) ifadesinden farklı olarak burada faktöriyel yerine $\Gamma(x)$ -Gamma fonksiyonu

kullanılmaktadır. Küresel kısım, $S_{lm}(\theta, \varphi)$ - gerçel veya kompleks küresel harmonikler:

$$S_{lm}(\theta, \varphi) = P_{l|m|}(\cos \theta) \Phi_m(\varphi), \quad (2.73)$$

ile tanımlanır. Burada $P_{l|m|}$ -normalize edilmiş Assosiyel Legendre fonksiyonları olup ifadesi (2.11) ile verilmiştir. $\Phi_m(\varphi)$ -kompleks küresel harmonikler için:

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}, \quad (2.74)$$

gerçel küresel harmonikler için:

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi(1+\delta_{m0})}} \begin{cases} \cos|m|\varphi & m \geq 0, \\ \sin|m|\varphi & m < 0, \end{cases} \quad (2.75)$$

şeklindedir. Burada kompleks küresel harmonikler ($Y_{lm}^* = Y_{l-m}$) için tanımlanan faz, Condon-Shortley fazından $(-1)^m$ işaret çarpanı ile farklıdır (Condon, 1970; Guseinov, 1970).

χ -KİSTO'ların radyal kısmında bulunan $r^{n^*-1} e^{-\zeta r}$ ifadesi matematiksel olarak üstel fonksiyonlar olarak adlandırılmaktadır. Bu kısım, birçok üstel tipli fonksiyonda farklı şekillerde ifade edilerek hesaplamalarda daha hassas sonuçlara ulaşılmaya çalışılmıştır (Koga, 1998 ve kaynakçası). Koga ve Kanayama (1997), STO'ları baş kuantum sayısı kesirli değerleri alabilecek şekilde genelleştirerek ve radyal kısma varyasyonel bir μ parametresi ekleyerek GÜTO'ları atom hesaplamalarında baz fonksiyonu olarak kullanmışlardır. Bu fonksiyonların radyal kısmı:

$$R(r; n^*, \mu, \zeta) = \left[\frac{\mu(2\zeta)^{2n^*+1}}{\Gamma\left(\frac{2n^*+1}{\mu}\right)} \right]^{\frac{1}{2}} r^{n^*-1} e^{-\zeta r^\mu}, \quad (2.76)$$

şeklinde tanımlamıştır. GÜTO'lar ile Guseinov ve Ertürk (2009b) tarafından yapılan atomlar ve izoelektronik serileri için incelemelerinde χ -KİSTO sonuçlarından daha düşük toplam enerji sonuçları bulunmuş yani SHF sonuçlarına daha fazla yaklaşılabilmektedir.

Guseinov ve Ertürk (2009b) μ değerini her orbital için aynı seçerek minimal baz yaklaşımı ile hesaplamalar yapmıştır. GÜTO'larda her orbital için μ değerinin farklı olduğu durum seçildiğinde, BHFR kuramında ortaya çıkan matris elemanlarının sayısal olarak hesaplanması gerektiği ve dalga fonksiyonuna ait parametrelerin optimizasyon işlemlerinin uzun zaman aldığı görülmüştür. Sayısal çözümün moleküler çalışmalarda anlamsız olacağı göz önünde bulundurularak sadece Be atomu ve izoelektronik serisi üzerine deneme hesaplamaları gerçekleştirilmiştir (Ertürk, 2011).

Baz fonksiyonlarının radyal kısmındaki üstel fonksiyonların iyileştirilmesi için bir başka çalışma da Koga (1998) tarafından yapılmıştır. STO'ların radyal kısmı:

$$R(r; \zeta, \beta, n) = N(\zeta, \beta, n) r^{n-1} e^{-\zeta r} \text{Cosh}(\beta r), \quad (2.77)$$

üstel fonksiyonların $\text{Cosh}(\beta r)$ hiperbolik kosinüs fonksiyonları ile beraber kullanılması önerilmiştir. Böylece, hiperbolik kosinüs fonksiyonlarının üstel ifadeye dolayısı ile baz fonksiyonuna serbestlik getiren özelliği:

$$e^{-\zeta r} \text{Cosh}(\beta r) = \frac{e^{-(\zeta+\beta)r} + e^{-(\zeta-\beta)r}}{2}, \quad (2.78)$$

sayesinde minimal bazda hesaplamalar ile ikili zeta yaklaşımı ile ulaşılan sonuçlara yakın sonuçlar elde edilebilmiştir. Benzer şekilde GÜTO'ların hiperbolik kosinüsler ile geliştirmesi (Ertürk, 2012, 2015) çalışmalarında uygulanmıştır.

Guseinov (2012) tarafından önerilen tam ortonormal öz-sürtünme üstel tipli fonksiyonlar ($\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF) değiştirilmiş hiperbolik kosinüsler:

$$\text{Cosh}(\beta r + \gamma), \quad (2.79)$$

ile geliştirilerek atom ve bazı iyon durumları için hesaplamalarda kullanılmıştır (Aksoy ve ark., 2013).

Bu tez çalışmasında, $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF'lerin radyal kısmına Koga ve Kanayama (1997) çalışmasında STO'lara yapılan geliştirmeye benzer bir geliştirme uygulanmıştır. Yeni önerilen tam ortonormal geliştirilmiş öz-sürtünme üstel tipli fonksiyonlar ($\psi^{(\alpha^*)\mu}$ - GÖSÜTF) BHFR kuramında baz fonksiyonları olarak kullanılmıştır. Yeni önerilen baz fonksiyonlarının özellikleri ve BHFR yönteminde ortaya çıkan matris elemanlarının (tek ve iki elektronlar) bu fonksiyonlar ile elde edilişi Bölüm 3.2.2'de sunulmuştur.

2.3.3. $\psi^{(\alpha^*)}$ -Öz sürtünme ve Değiştirilmiş Öz-sürtünme Üstel Tipli Fonksiyonlar

Moleküler elektronik yapı hesaplamalarında ÜTF ile tanımlı çok merkezli integrallerin çözülebilmesi için toplama teoremlerinden faydalanılmaktadır. Bir çeşit seri açılım olan bu yöntemde tam olmayan fonksiyonlar (Örneğin; H-benzeri atom orbitalleri) kullanıldığında yakınsaklık problemleri ortaya çıkmaktadır. Toplama teoremlerinde keyfi olarak seçilen baz fonksiyonu tam ortonormal baz fonksiyonlarının seri açılımı şeklinde elde edilebilmektedir.

Guseinov (2002), toplama teoremlerinde kullanılmak üzere tam ortonormal ψ^α - üstel tipli fonksiyonu (ψ^α -ÜTF) ifadesi (2.83) ile verilen standart düzende genelleştirilmiş Laguerre polinomları (GLP), $\alpha^* = \alpha \leq 2$ tam değerleri ve ifadesi (2.73) ile verilen $S_m(\theta, \varphi)$ 'ler ile önermiştir. Sturm-Liouville probleminin öz fonksiyonları olan GLP'lerin binomial katsayılarla olan ifadeleri, tamlık özelliği ve çeşitli özellikleri (Shao ve ark., 2016) tarafından incelenmiştir. Önerilen tam ortonormal ψ^α fonksiyonlarında $\alpha = 0$ ve $\alpha = 1$ değerleri için sırasıyla Lambda ($\psi_{nlm}^0 = \Lambda_{nlm}$) ve Coulomb-Sturmian ($\psi_{nlm}^1 = \Psi_{nlm}$) olarak adlandırılan fonksiyonlar özel durumlar olarak elde edilebilmektedir. Bu fonksiyonların binomial katsayılar ile ifadesi atom ve molekül hesaplamalarında baz fonksiyonu olarak kullanımı ve incelemesi yapılmıştır (Guseinov, 2007b; Şahin, 2012; Guseinov ve ark., 2014).

Güncel çalışmalarda ψ^α fonksiyonları α^* -öz-sürtünme kuantum sayısının tam ($\alpha^* = \alpha \leq 2$) ve tam olamayan ($\alpha^* \neq \alpha < 3$) değerleri alabilecek şekilde genelleştirilmiştir (Guseinov, 2012). Kesirli α^* değerine sahip $\psi^{(\alpha^*)}$ fonksiyonları standart düzende önerilmiş genelleştirilmiş Laguerre polinomları $L^{(n^*)}$ -GLP ve değiştirilmiş genelleştirilmiş Laguerre polinomları $L^{(\alpha^*)}$ -DGLP ile ifade edilmiştir. Buradaki polinomlar ve fonksiyonların kaynağının, klasik elektrodinamikte bulunan Lorentz'in (1916) önerdiği

ışığa sönümlenme kuvveti (radiation damping force) ve öz-sürtünme kuvvetine (self-frictional force) benzer olarak kuantum durumunda ortaya çıkan “kuantum öz-sürtünme kuvveti” (quantum self-frictional force) olduğu önerilmiştir. Böylece, $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÜTF’ler fiziksel olarak anlamlı olan Laguerre polinomları ile tanımlı baz fonksiyonları olarak literatüre dahil edilmiştir. Bu fonksiyonlar aşağıdaki gibi tanımlıdır:

$$\psi_{nlm}^{(\alpha^*)}(\zeta, \vec{r}) = R_{nl}^{(\alpha^*)}(\zeta, r) S_{lm}(\theta, \varphi), \quad (2.80)$$

burada radyal kısım:

$$R_{nl}^{(\alpha^*)}(\zeta, r) = (2\zeta)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{x}{2}} \mathcal{L}_{nl}^{(\alpha^*)}(x), \quad (2.81)$$

değiştirilmiş Laguerre polinomları:

$$\mathcal{L}_{nl}^{(\alpha^*)}(x) = \left[\frac{(n-l-1)!}{(2n)^{\alpha^*} \Gamma(q_n^*+1)} \right]^{\frac{1}{2}} x^l L_{n-l-1}^{(p_l^*)}(x), \quad (2.82)$$

genelleştirilmiş Laguerre polinomları:

$$L_{n-l-1}^{(p_l^*)}(x) = \frac{\Gamma(q_n^*+1)}{(n-l-1)! \Gamma(p_l^*+1)} {}_1F_1(-[n-l-1]; p_l^*+1; x) \quad (2.83)$$

burada $x = 2\zeta r$, $p_l^* = 2l + 2 - \alpha^*$, $q_n^* = n + l + 1 - \alpha^*$ ve ${}_1F_1(\eta, \gamma, x)$ Kummer bitişik hipergeometrik fonksiyon (Kummer Confluent Hypergeometric Function) (Arfken, 1985), $\Gamma(x)$ -Gamma Fonksiyonu ve α^* öz-sürtünme kuantum sayısıdır. Küresel kısım ise (2.73) ile verilen gerçel veya kompleks küresel harmoniklerdir. $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÜTF, $L^{(p_l^*)}$ -GLP ve $\mathcal{L}^{(\alpha^*)}$ -DGLP için:

$$\int_0^{\infty} e^{-x} L_{n-l-1}^{(p_l^*)}(x) L_{n'-l-1}^{(p_l^*)}(x) dx = \frac{\Gamma(q_n^{*+1})}{(n-l-1)!} \delta_{nn'},$$

$$\int_0^{\infty} e^{-x} \mathcal{L}_{nl}^{(\alpha^*)}(x) \overline{\mathcal{L}}_{n'l}^{(\alpha^*)}(x) dx = \delta_{nn'}, \quad (2.84)$$

$$\int \psi_{nlm}^{(\alpha^*)}(x) \overline{\psi}_{n'l'm'}^{(\alpha^*)}(x) d^3\vec{r} = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'},$$

ortonormallik şartları burada,

$$\overline{\mathcal{L}}_{nl}^{(\alpha^*)}(x) = \left(\frac{2n}{x}\right)^{\alpha^*} \mathcal{L}_{nl}^{(\alpha^*)}(x), \quad (2.85)$$

$$\overline{\psi}_{nl}^{(\alpha^*)}(x) = \left(\frac{2n}{x}\right)^{\alpha^*} \psi_{nl}^{(\alpha^*)}(x), \quad (2.86)$$

ağırlık fonksiyonlarına bağlı olarak sağlanmaktadır.

Guseinov (2012) tam ortonormal $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÜTF'lerin fiziksel kaynağını, Lorentz tarafından klasik elektrodinamikte önerilmiş “damping force ve self-friction force” kuvvetlerine benzer “kuantum öz-sürtünme kuvveti” olarak önermiştir.

Lorentz'e göre elektronun çekirdek etrafındaki hareketi, birincisi elektronun kendi hareketinden kaynaklanan ve kendine etki eden öz-sürtünme kuvveti (Self-frictional force) veya sönümleme kuvveti (damping force): $\vec{F}_L = \frac{2e^2}{3c^3} \ddot{\vec{r}}$ ve ikincisi çekirdeğe çekim kuvveti:

$\vec{F}_N = \frac{Ze^2}{r}$ olmak üzere iki kuvvet etkisi altında olmaktadır. Buna göre Lorentz'in önerdiği

kuvvet alanın potansiyeli ivmenin türevine ($\ddot{\vec{r}}$) bağlı olmaktadır (Lorentz, 1916). Guseinov, Lorentz'in önerdiği potansiyele benzer şekilde kuantum durumu için dalga fonksiyonuna bağlı potansiyel önermektedir. Guseinov'a göre elektronun çekirdek etrafındaki hareketinden kaynaklı alanın elektronun kendisine de etki etmektedir ve çekirdeğin alanına eklenmelidir. Diğer bir deyişle, elektronun oluşturduğu alan dalga fonksiyonuna bağlı olmaktadır. Böylece, tam ortonormal $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÜTF'lerin radyal kısmında bulunan polinomlar kullanılarak önerilen söz konusu potansiyel aşağıdaki gibi gösterilmiştir. $L^{(p_l^*)}$ -GLP ve $\mathcal{L}^{(\alpha^*)}$ -DGLP ifadelerinden faydalanılarak,

kuantum öz-sürtünme toplam potansiyeli:

$$V_{nl}^{(\alpha^*)}(\zeta, r) = U_{nl}(\zeta, r) + U_{nl}^{(\alpha^*)}(\zeta, r), \quad (2.87)$$

çekirdeğin çekim potansiyeli:

$$U_{nl}(\zeta, r) = -\frac{\zeta n}{r}, \quad (2.88)$$

öz-sürtünme potansiyeli:

$$U_{nl}^{(\alpha^*)}(\zeta, r) = (1 - \alpha^*) \begin{cases} \frac{\sqrt{(2n)(n-l-1)}}{2r^2} R_{nl+1}^{(\alpha^*+1)}(x) / R_{nl}^{(\alpha^*)}(x), \\ \frac{\sqrt{(2n)(n-l-1)}}{2r^2} \mathcal{L}_{nl+1}^{(\alpha^*+1)}(x) / \mathcal{L}_{nl}^{(\alpha^*)}(x), \\ (\zeta/r) L_{n-l-2}^{(p_l^*+1)}(x) / L_{n-l-1}^{(p_l^*)}(x), \end{cases} \quad (2.89)$$

şeklinde tanımlanır. Burada $V_{nl}^{(\alpha^*)}$ potansiyeli, kuantum sayıları α^*, n ve l ile problemin doğasına göre belirlenen öz-sürtünme potansiyel sabitine (ζ) bağlı olmaktadır. Burada tanımlı potansiyel, fonksiyondaki sabitler ve öz sürtünme kuantum sayısı için sırasıyla $\zeta = \frac{Z}{n}$ ve $\alpha^* = \alpha = 1$ seçilirse,

potansiyel:

$$V_{nl}^{(\alpha^*)} = -\frac{Z}{r}, \quad (2.90)$$

enerji değerleri:

$$\varepsilon_n = -\frac{Z^2}{2n^2}, \quad (2.91)$$

ve ifadesi (2.14) ile verilen ALP'ler ile önerilmiş Schrödinger'in $\psi_{nlm}^{(1)} \equiv \psi_{nlm}$ dalga fonksiyonu bulunur.

$\psi^{(\alpha^*)}$ -ÜTF'lerin radyal kısmında bulunan $L^{(p_l^*)}$ -GLP ve $\mathcal{L}^{(\alpha^*)}$ -DGLP polinomları

literatürde tam indisler ile tanımlı genelleştirilmiş Laguerre polinomlarından farklı olarak kesirli indisler ile tanımlanmıştır. Güncel çalışmalarda bu polinomlara, tanımlandıkları potansiyelin adına uygun olarak öz-sürtünme- ve değiştirilmiş öz-sürtünme polinomları adı verilmiş bu çalışmada sırasıyla $L_{nl}^{(p_l^*)}$ -ÖSP ve $L_{nl}^{(\alpha^*)}$ -DÖSP kısaltmaları ile kullanılmışlardır. Söz konusu polinomlar ile tanımlı baz fonksiyonları ise “öz-sürtünme-” ve “değiştirilmiş öz-sürtünme” üstel tipli fonksiyonlar şeklinde adlandırılıp sırasıyla $\psi_{nlm}^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF ve $\psi_{nlm}^{(\alpha^*)}$ -DÖSÜTF şeklinde adlandırılmıştır (Guseinov ve Demirdak, 2017 ve kaynakçası).

2.4. Baz Fonksiyonlarının Seri Açılımlarda Kullanımı

Atom ve molekül için elektronik yapı incelemelerinde seri açılımlar, temelde iki sınıf toplama teoremi şeklinde kullanılmaktadır (Levine, 2000; Grant, 2007). Birinci sınıf toplama teoremleri iki bölgeli toplama teoremleri olarak adlandırılır. Örneğin; Coulomb potansiyelinin kartezyen koordinatlarda Laplace açılımı:

$$\frac{1}{r_{21}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} S_{lm}^*(\theta_2, \varphi_2) S_{lm}(\theta_1, \varphi_1), \quad (2.92)$$

uzayı iki bölgeye ayıracak şekilde tanımlıdır. Burada, $r_{<} = \min(r_1, r_2)$, $r_{>} = \max(r_1, r_2)$ ve $S_{lm}(\theta_1, \varphi_1)$ gerçel veya kompleks küresel harmoniklerdir ve ifadesi (2.73) ile verilmektedir.

İki bölgeli toplama teoremlerinin kullanılması özellikle moleküler incelemelerde ortaya çıkan üç ve dört merkezli integrallerin çözümünde işe yaramamaktadır. Bu nedenle ikinci sınıf seri açılımlar; b merkezli bir foksiyonun, a merkezli tam ortonormal fonksiyonlar cinsinden seri açılımı ile tanımlanan tek bölgeli toplama teoremleri kullanılmalıdır (Guseinov, 2002).

Tek bölgeli toplama teoremlerinde ve genel olarak seri açılımlarda tamlık özelliği bulunmayan fonksiyonların kullanımının literatürde kesme hatası (truncation error) olarak bilinen hataya sebep olduğu bilinmektedir. Seri açılımlarda tamlık özelliğine sahip olan ancak fiziksel kaynaklı olmadığından yakınsaklığı iyi olmayan GTO'ların kullanılması da moleküler hesaplamalarda ortaya çıkan hatanın büyük olmasına sebep olmaktadır (Guseinov, 2005). Bu nedenle GTO'lar ile hesaplamalarda hassas sonuçlara ulaşabilmek için, işlemleri zorlaştıracak şekilde çok fazla baz fonksiyonunun dikkate alınması gerekmektedir. Moleküler incelemelerde fiziksel özellikleri iyi temsil eden χ -STO'ların

kullanılabilmesi için fiziksel olarak anlamlı olan tam ortonormal ψ^α -ÜTF'ler ile tanımlı tek bölgeyi toplama teoremlerinin kullanılması önerilmiştir (Guseinov, 2003). Bu yöntemden faydalanılarak moleküler hesaplamalarda daha hassas sonuçların elde edilebileceği kesirli indisli Coulomb ve Yukawa benzeri potansiyeller için de tek bölgeyi toplama teoremleri önerilmiş ve çok merkezli durumlara da genelleştirilmiştir (Guseinov, 2004, 2005a, 2005b, 2006).

χ -KİSTO'ların atomik hesaplamalarda sağladığı hassasiyet dikkate alınarak çok merkezli integrallerin çözümünde kullanılabilmeleri için standart düzende tanımlı tam ortonormal $\psi^{(\alpha^*)}$ -DÖSÜTF ile elde edilen tek bölgeyi toplama teoremleri de önerilmiştir (Guseinov, 2013). Tezde incelenen iki çeşit Öz-Sürtünme (ÖS) ve Değiştirilmiş Öz-sürtünme (DÖS) kuvvet serilerinin elde edilmesi için bu yöntemden faydalanılmıştır. ÖS kuvvet serilerinin özellikleri, atomik çekirdeğe çekim integralinde χ -KİSTO'lara ve V-KICYP'lere uygulanması Guseinov (2017)'un, yakınsaklık incelemesi Guseinov ve Demirdak (2017)'in çalışmalarında sunulmuştur.

Guseinov (2014) çalışmasında, χ -KİSTO'ların χ -STO'lar ile tek bölgeyi toplama teoremlerini önermiştir. Bu çalışmada ilk olarak χ -KİSTO'ların $\psi^{(\alpha^*)}$ -DÖSÜTF'ler ile tek bölgeyi toplama teoremleri aşağıdaki gibi elde edilmiştir.

$\psi^{(\alpha^*)}$ -DÖSÜTF'ler:

$$\psi_{nlm}^{(\alpha^*)}(\zeta, \vec{r}) = R_{nl}^{(\alpha^*)}(\zeta, r) S_{lm}(\theta, \varphi), \quad (2.93)$$

radyal kısmı kesirli $\alpha^* \neq \alpha < 3$ ile:

$$R_{nl}^{(\alpha^*)}(\zeta, r) = \frac{(2\zeta)^{\frac{3}{2}}}{\Gamma(p_l^* + 1)} \left[\frac{\Gamma(q_n^* + 1)}{(2n)^{\alpha^*} (n-l-1)!} \right]^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{x}{2}} x^l {}_1F_1(-[n-l-1]; p_l^* + 1; x), \quad (2.94)$$

tam sayı $\alpha^* = \alpha \leq 2$ ile:

$$R_{nl}^{(\alpha)}(\zeta, r) = (2\zeta)^{\frac{3}{2}} (-1)^\alpha \left[\frac{(n-l-1)!}{(2n)^\alpha [(n+l+1-\alpha)!]^3} \right]^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{x}{2}} x^l L_{n+l+1-\alpha}^{2l+2-\alpha}(x), \quad (2.95)$$

şeklinde tanımlanır. Küresel kısım ise (2.73) ile verilen $S_{lm}(\theta, \varphi)$ gerçel veya kompleks küresel harmonikler ile tanımlanır. χ -KİSTO'lar:

$$\chi_{n^*lm}(\zeta, \vec{r}) = R_{n^*l}(\zeta, r) S_{lm}(\theta, \varphi), \quad (2.96)$$

radyal kısmı:

$$R_{n^*l}(\zeta, r) = (2\zeta)^{\frac{3}{2}} \left[\Gamma(q_n^* + 1) \right]^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{x}{2}} x^{n^*-l}, \quad (2.97)$$

şeklinde tanımlı olarak kullanılır. Burada (2.94) ile verilen kesirli $\alpha^* \neq \alpha < 3$ durumunda,

$${}_1F_1(\eta, \gamma, x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\eta)_k}{(\gamma)_k} \frac{x^k}{k!}, \quad (2.98)$$

${}_1F_1(\eta, \gamma, x)$; $(\eta)_k$ ve $(\gamma)_k$, Pochhammer sembolleri (Magnus ve ark., 1966) ile tanımlı Kummer bitişik hipergeometrik fonksiyon bulunmaktadır. Yukarıda (2.94) ve (2.95) ile verilen radyal fonksiyonlarda $x = 2\zeta r$, $p_l^* = 2l + 2 - \alpha^*$ ve $q_n^* = n + l + 1 - \alpha^*$ şeklindedir.

χ -KİSTO'ların tek bölge toplama teoremlerinin elde edilmesinde (2.93) ile verilen tam ortonormal fonksiyonun ($\psi^{(\alpha^*)}$ -DÖSÜTF) radyal kısmı ve aşağıdaki integral çözümünden faydalanılmaktadır.

$$\int_0^{\infty} e^{-\varepsilon t} t^d R_{nl}^{(\alpha^*)} dt = \frac{\Gamma(d+l+1)\Gamma(p_l^*+n-l) {}_2F_1\left(-[n-l-1]; d+l+1; p_l^*+1; \frac{1}{\varepsilon + \left(\frac{1}{2}\right)}\right)}{\left(\varepsilon + \left(\frac{1}{2}\right)\right)^{d+l+1} \Gamma(p_l^*+1) \left[(2n)^{\alpha^*} (n-l-1)! \Gamma(q_l^*+1)\right]^{\frac{1}{2}}}, \quad (2.99)$$

burada

$${}_2F_1(\eta, \delta; \gamma; x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\eta)_k (\delta)_k}{(\gamma)_k} \frac{x^k}{k!}, \quad (2.100)$$

Gauss hipergeometrik fonksiyon (Gauss hypergeometric function) olup, $(\eta)_k, (\delta)_k$ ve $(\gamma)_k$ Pochhammer sembolleri ile tanımlanır ve burada $(\eta)_0 = (\delta)_0 = (\gamma)_0 = 1$ özelliğinden faydalanılır. (2.99) integralinde, (2.94) ve (2.95) ile verilen radyal fonksiyonlardan ve çözüm için (Gradshteyn ve ark., 1980) kaynağından faydalanılmıştır.

χ -KİSTO'ların χ -STO'lar ile tek bölgesel toplama teoreminin elde edilmesinde, $\psi^{(\alpha^*)}$ -DÖSÜTF'lerin χ -STO'lar ile elde edildiği aşağıdaki ifade kullanılır.

$$\chi_{u^*v^*}(\beta, \vec{r}) = \sum_{u=v+1}^{\infty} V_{uv, u^*v^*}^{(\alpha^*)}(\xi, \beta) \psi_{uvs}^{(\alpha^*)}(\xi, \vec{r}), \quad (2.101)$$

burada $V_{uv, u^*v^*}^{(\alpha^*)}(\xi, \beta)$ açılım katsayısı:

$$V_{uv, u^*v^*}^{(\alpha^*)}(\xi, \beta) = N_{uv, u^*v^*}^{(\alpha^*)} \left(\frac{\beta}{\xi} \right)^{u^* + \frac{1}{2}} \left(\frac{2}{1 + \beta/\xi} \right)^{u^* + v^* - \alpha^* + 2} \times {}_2F_1 \left(-[u - v - 1], u^* + v^* - \alpha^* + 2; p_v^* + 1; \frac{2}{1 + \beta/\xi} \right), \quad (2.102)$$

$p_v^* = 2v + 2 - \alpha^*, q_v^* = u + v + 1 - \alpha^*$ ve

$$N_{uv, u^*v^*}^{(\alpha^*)} = \frac{\Gamma(u^* + v^* - \alpha^* + 2)}{\Gamma(p_v^* + 1)} \left[\frac{(2u)^{\alpha^*} \Gamma(q_v^* + 1)}{(u - v - 1)! \Gamma(2u^* + 1)} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.103)$$

ile gösterilir. ${}_2F_1$ Gauss hipergeometrik fonksiyonunun,

$${}_2F_1(\alpha, \beta; \gamma; 1) = \frac{\Gamma(\gamma) \Gamma(\gamma - \alpha - \beta)}{\Gamma(\gamma - \alpha) \Gamma(\gamma - \beta)}, \quad (2.104)$$

özelliğinden faydalanılarak,

$\xi = \beta$ durumunda:

$$V_{uv,u^*v}^{(\alpha^*)}(\beta, \beta) = V_{uv,u^*v}^{(\alpha^*)} = \frac{\Gamma(u-u^*)\Gamma(u^*+v-\alpha^*+2)}{\Gamma(v+1-u^*)} \times \left[\frac{(2u)^{\alpha^*}}{(u-v-1)!\Gamma(2u^*+1)\Gamma(q_v^*+1)} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.105)$$

ile ifade edilmektedir. (2.101) denklemindeki $\psi_{uvs}^{(\alpha^*)}(\xi, \vec{r})$ 'nin χ -STO'ler ile tek bölgesi toplama formülü:

$$\psi_{uvs}^{(\alpha^*)}(\xi, \vec{r}) = \sum_{k=v+1}^{\infty} \tilde{V}_{uv,kv}^{(\alpha^*)} \chi_{kvs}(\xi, \vec{r}), \quad (2.106)$$

$$\tilde{V}_{uv,kv}^{(\alpha^*)} = \left[\frac{(2k)!\Gamma(q_v^*+1)}{(2u)^{\alpha^*}(u-v-1)!} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{(-[u-v-1])_{k-v-1}}{\Gamma(p_v^*+1)(p_v^*+1)_{k-v-1}(k-v-1)!}, \quad (2.107)$$

açılım katsayıları ile verilmiştir (Guseinov, 2013). Aynı çalışmada χ -KİSTO'ların χ -STO'lar ile tek bölgesi toplama formülü $\xi \neq \beta$ durumunda:

$$\chi_{u^*vs}(\beta, \vec{r}) = \sum_{k=v+1}^{\infty} \Omega_{kv,u^*v}^{(\alpha^*)}(\xi, \beta) \chi_{kvs}(\xi, \vec{r}), \quad (2.108)$$

$\xi = \beta$ durumunda:

$$\chi_{u^*vs}(\beta, \vec{r}) = \sum_{k=v+1}^{\infty} \Omega_{kv,u^*v}^{(\alpha^*)} \chi_{kvs}(\beta, \vec{r}), \quad (2.109)$$

ile elde edilmektedir. Burada açılım katsayıları:

$$\Omega_{kv,u^*v}^{(\alpha^*)}(\xi, \beta) = \sum_{k=v+1}^{\infty} \tilde{V}_{uv,kv}^{(\alpha^*)} V_{uv,u^*v}^{(\alpha^*)}(\xi, \beta) = \left[\frac{(2k)!}{\Gamma(2u^*+1)} \right]^{\frac{1}{2}} W_{u^*v}^{(\alpha^*)k}(\xi, \beta), \quad (2.110)$$

$\xi = \beta$ için ise:

$$\Omega_{kv,u^{*v}}^{(\alpha^*)}(\beta, \beta) = \Omega_{kv,u^{*v}}^{(\alpha^*)} = \sum_{u=v+1}^{\infty} \tilde{V}_{uv,kv}^{(\alpha^*)} V_{uv,u^{*v}}^{(\alpha^*)} = \left[\frac{(2k)!}{\Gamma(2u^*+1)} \right]^{\frac{1}{2}} W_{u^{*v}}^{(\alpha^*)}, \quad (2.111)$$

şeklindedir. Yukarıda (2.100) denkleminde bulunan,

$$W_{u^{*v}}^{(\alpha^*)k}(\xi, \beta) = \frac{\Gamma(u^*+v-\alpha^*+2)}{\Gamma(p_v^*+1)\Gamma(p_v^*+1)(p_v^*+1)_{k-v-1}(k-v-1)!} \left(\frac{\beta}{\xi} \right)^{u^*} \left(\frac{2}{1+\beta/\xi} \right)^{k+v-\alpha^*+2} \times \sum_{u=v+1}^{\infty} \frac{\Gamma(q_v^*+1)(-[u-v-1])_{k-v-1}}{(u-v-1)!} {}_2F_1 \left(-[u-v-1], k+v-\alpha^*+2; p_v^*+1; \frac{2}{1+\beta/\xi} \right), \quad (2.112)$$

kısmı için $\xi = \beta$ seçilirse,

$$W_{u^{*v}}^{(\alpha^*)k}(\beta, \beta) = W_{u^{*v}}^{(\alpha^*)k} = \frac{\Gamma(u^*+v-\alpha^*+2)}{\Gamma(v+1-u^*)} \times \sum_{u=v+1}^{\infty} \frac{\Gamma(u-u^*)(-[u-v-1])_{k-v-1}}{\Gamma(p_v^*+1)(p_v^*+1)_{k-v-1}(k-v-1)!(u-v-1)!}, \quad (2.113)$$

olur. Burada $\xi = \beta$ durumunda ${}_2F_1$ fonksiyonunun:

$${}_2F_1(-[u-v-1], u^*+v-\alpha^*+2; p_v^*+1; 1) = \frac{\Gamma(p_v^*+1)\Gamma(u-u^*)}{\Gamma(q_u^*+1)\Gamma(v+1-u^*)}, \quad (2.114)$$

ifadesi kullanılmıştır. Tek merkezli tek bölgesli toplama teoremleri Guseinov (2013) tarafından yukarıdaki gibi χ -KİSTO'lar için tanımlanmış ve çok merkezli duruma da genelleştirilmiştir. Bu yöntemden faydalanılarak istenilen kesirli üstel fonsiyonun tam üstel fonsiyonlarla ifadesinin elde edilebileceği DÖS kuvvet seri açılımları (Guseinov, 2015) ve ÖS kuvvet seri açılımları (Guseinov, 2017) elde edilmiştir. Burada tanıtılan tek bölgesli toplama teoremlerinin özel durumunda kuvvet seri açılımlarının elde edilişi Bölüm 3.1.1'de, yakınsaklık davranışlarının incelenebilmesi için atomik çekirdeğe çekim integralinde bulunan etkileşim potansiyeline uygulandığı Bölüm 3.1.2'de verilmiştir.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

Literatürden bilindiği gibi atom ve molekül elektronik yapı hesaplamalarında en geniş kapsamda kapalı ve birden fazla açık kabuğa sahip sistemler için analitik çözüm BHFR kuramı ile Guseinov (1998) tarafından önerilmiştir. Tez çalışmasında bazı atom ve iyonlar için gerçekleştirilen elektronik yapı hesaplamaları minimal baz yaklaşımında bu yöntem ile gerçekleştirilmiştir.

BHFR yönteminde daha az baz fonksiyonu ile daha doğru sonuçlar elde edebilmek için atom ve molekül orbitallerini iyi temsil edebilecek kaliteli baz fonksiyonları kullanmak gerekmektedir. Dalga fonksiyonu için istenen fiziksel özelliklerin sağlanmasında kullanışlı olduğundan yaygın olarak kullanılan STO'lar için “kesirli baş kuantum sayısı” kullanılarak daha hassas hesaplamalar yapılabilmektedir (Guseinov ve Ertürk, 2009; Koga ve ark., 2000). Ancak χ -KİSTO'lar ile sadece atom hesaplamaları yapılabilmektedir. Moleküler hesaplamalarda bu fonksiyonlar ile tanımlı çok merkezli integrallerin çözümünde aşılması zor problemler ile karşılaşmaktadır. Bu nedenle, kesirli indisli fonksiyonlar ile tanımlı moleküler çok merkezli integrallerin, literatürde bulunan tam sayı indisler ile tanımlı ifadelerine indirgenmesi kullanışlı olacaktır.

Literatürde, Guseinov tarafından tam ortonormal $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF ve $\psi^{(\alpha^*)}$ -DÖSÜTF'lerden faydalanılarak STO, Coulomb ve Yukawa benzeri etkileşme potansiyelleri ve χ -KİSTO'lar için moleküler integrallerin çözümünde kullanılmak üzere tek bölgeli toplama teoremleri önerilmiştir (Guseinov, 2014 ve kaynakçası). Tek bölgeli toplama teoremlerinin özel durumunda, herhangi bir kesirli indisli fonksiyonun seri açılımı için kullanılacak iki çeşit ÖS ve DÖS kuvvet seri açılımları türetilmiştir (Guseinov, 2017).

Söz konusu serilerin kullanışlılığının değerlendirilmesinde yakınsaklık davranışları ve seriler ile yapılan hesaplamaların hassasiyetinin incelenmesi gerekmektedir. Bu nedenle, serilerin uygulanabileceği analitik ifadesi de belli olan χ -KİSTO'lar ve V-KİCYP'ler ile tanımlı atomik çekirdeğe çekim integrali seçilmiştir. Kuvvet serileri herhangi bir kesirli indisli fonksiyon için genel olduğundan burada hem χ -KİSTO hem de V-KİCYP'ler için uygulanmıştır. Ancak yakınsaklık davranışının daha net anlaşılabilmesi için atomik çekirdeğe çekim integralinde sadece V-KİCYP'lere uygulanışı dikkate alınmıştır. Böylece söz konusu integralin analitik çözümü ve iki çeşit seri kullanılarak

elde edilen çözümleri bu bölümde sunulmuştur.

Literatürde atom ve molekül hesaplamalarında daha hassas sonuçlar elde edebilmek için HFR kuramında kullanılan baz fonksiyonlarının yapısında, özellikle de radyal kısımda tanımlı üstel fonksiyonlarda genelleştirmeler yapıldığı bilinmektedir. Böylece, baz fonksiyonlarının kalitesi artırılarak orbitalleri temsil edecek dalga fonksiyonunun oluşturulmasında daha az baz fonksiyonu kullanılması amaçlanmaktadır. Tez çalışmasının ikinci kısımdaki çalışmada, literatürde Guseinov tarafından önerilmiş, atom ve molekül elektronik yapı hesaplamalarında baz fonksiyonu olarak kullanılmış olan $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF'lerin kalitesinin artırılmasına çalışılmıştır. Bunun için fonksiyona literatürde daha önce ÜTF'lere uygulanan geliştirmeye benzer bir geliştirme uygulanmıştır (Koga ve Kanayama, 2007; Ertürk, 2011). $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF'lere geliştirme olarak radyal kısımda bulunan r yerine burada r^μ kullanılmıştır. Yeni önerilen fonksiyonlara Geliştirilmiş Öz-sürtünme Üstel Tipli Fonksiyonlar $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF adı verilmiş ve yapılan geliştirmenin hesaplamalara etkisi bazı atom ve iyonlar için yapılan elektronik yapı hesaplamalarında incelenmiştir. Yeni önerilen baz fonksiyonlarının tanımı, özellikleri ve BHFR yönteminde ortaya çıkan yeni matris elemanları bu bölümde hesaplanmıştır.

Matris elemanları BHFR yöntemine göre atomik elektronik yapı hesaplamaları yapmak için oluşturulan algoritmaya dayalı olarak paket program Mathematica 8.1 versiyonunda hazırlanan bilgisayar programında kullanılmıştır. Literatürle karşılaştırılabilir sonuçlar için baz fonksiyonunda bulunan parametrelerin optimizasyon işlemleri için yine aynı paket program kullanılmıştır. Programın özellikleri, kullanımı ve elde edilebilecek sonuçlar hakkında bilgi Bölüm 3.2.3'te sunulmuştur.

3.1. Öz-sürtünme ve Değiştirilmiş Öz-sürtünme Üstel Tipli Fonksiyonların Seri Açılımlarda Kullanımı

Elektronik yapı incelenmelerinde kullanılan ikinci sınıf seri açılımlardan olan tek bölgeli toplama teoremleri: merkezi b olan bir fonksiyonun a merkezli tam ortonormal fonksiyonlar cinsinden seri açılımı şeklinde tanımlanır (Levine, 2000; Grant, 2007). Bu seri açılımlardan genellikle moleküler çok merkezli integrallerin çözümünde faydalanılmaktadır (Guseinov, 2014).

Tek bölgeli toplama teoremlerinde ve daha genel olacak şekilde seri açılımlarda, tamlık özelliğine sahip olmayan fonksiyonların kullanımının hesaplamalarda matematiksel olarak yakınsaklık sorunlarına yol açtığı bilinmektedir. Örneğin; Schrödinger'in önerdiği

dalga fonksiyonu radyal kısmında ifadesi (2.14) ile verilen ALP'ler ile tanımlı olduğundan tamlık özelliğini sağlamamaktadır. Bu nedenle Schrödinger'in önerdiği fonksiyonlar veya tamlık özelliğini sağlamayan başka bir fonksiyonun tek bölgeli toplama teoremlerinde kullanılması sakıncalıdır. Tek bölgeli toplama teoremlerinde tam ortonormal $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF'lerin kullanılması söz konusu probleme çözüm olarak Guseinov (2013) tarafından önerilmiştir. Bu çalışmada atomik incelemelerde hassas sonuçlara sahip olan χ -KİSTO'ların $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF'ler ile tek bölgeli toplama teoremleri elde edilmiştir. Tek bölgeli toplama teoremleri seriye açılacak fonksiyona özel olarak türetilmektedir. Bu yöntemin özel durumundan herhangi bir fonksiyonun seri açılımının yapılabileceği kuvvet seri açılımları da elde edilebilmektedir (Guseinov, 2017). $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF'lerin radyal kısmında iki çeşit $L_{nl}^{(p_l^*)}$ -ÖSP ve $L_{nl}^{(\alpha^*)}$ -DÖSP'ler bulunmaktadır. Buna göre χ -KİSTO'ların $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF'ler ile tek bölgeli toplama teoremlerinin özel durumunda moleküler incelemelerde daha hassas sonuçlara ulaşabilmek için herhangi bir kesir indisli fonksiyonun kullanılabilmesini sağlayacak iki çeşit (ÖS ve DÖS) kuvvet seri açılımı elde edilmiştir.

Bir sonraki bölümde söz konusu kuvvet seri açılımlarının tek bölgeli toplama teoremlerinden elde edilişi ve özellikleri sunulmuştur. Serilerin uygulanması için χ -KİSTO ve V-KİCYP'ler ile tanımlı atomik çekirdeğe çekim integrali seçilmiştir. Yöntemin uygulanabilirliği için önemli olan yakınsaklık davranışı incelemeleri için bu integralin çözümü serilerden faydalanılarak yapılmıştır. İntegralin analitik ve seriler ile çözümünden bulunan ifadeler Bölüm 3.1.2'de ayrıntılı şekilde gösterilmiştir.

3.1.1. Öz-sürtünme ve Değiştirilmiş Öz-sürtünme Kuvvet Serileri

Kesirli indisli fonksiyonların atom incelemelerinde sağladığı avantajlar bilinmektedir ancak bu fonksiyonların moleküler incelemelerde kullanımında sorunlar ortaya çıkmaktadır. Literatürde moleküler incelemelerde karşılaşılan matematiksel problemlerin çözümü için tek bölgeli toplama teoremlerinden faydalanılmaktadır. Burada herhangi bir kesirli indisli fonksiyonun tam indisli fonksiyonlar cinsinden seri açılımı elde edilerek, problemin çözümüne bilinen yöntemler ile devam edilebilecek iki yeni kuvvet serisi tanıtılmıştır.

Kuvvet serilerinin elde edilmesinde Guseinov (2014)'un çalışmasından faydalanılmıştır. Bu çalışmadaki fonksiyonlar, radyal kısımlarında bulunan $L_{nl}^{(p_l^*)}$ -

genelleştirilmiş Laguerre polinomları ($L_{nl}^{(p_l^*)}$ -GLP) ve $L_{nl}^{(\alpha^*)}$ -değiştirilmiş Laguerre polinomlarına ($L_{nl}^{(\alpha^*)}$ -DLP) bağlı olarak $\psi_{nlm}^{(p_l^*)}$ -Genelleştirilmiş üstel tipli orbital ($\psi_{nlm}^{(p_l^*)}$ -GÜTO) ve $\psi_{nlm}^{(\alpha^*)}$ -Değiştirilmiş üstel tipli orbital ($\psi_{nlm}^{(\alpha^*)}$ -DÜTO) olarak önerilmiştir. $\psi_{nlm}^{(p_l^*)}$ -GÜTO'lar:

$$\psi_{nlm}^{(p_l^*)}(\zeta, \vec{r}) = R_{nlm}^{(p_l^*)}(\zeta, r) S_{lm}(\theta, \varphi), \quad (3.1)$$

radyal kısmı:

$$R_{nl}^{(p_l^*)}(\zeta, r) = (2\zeta)^{\frac{3}{2}} R_{nlm}^{(p_l^*)}(x), \quad (3.2)$$

$$R_{nl}^{(p_l^*)}(x) = e^{-\frac{x}{2}} L_{nl}^{(p_l^*)}(x), \quad (3.3)$$

şeklinde $L_{nl}^{(p_l^*)}$ -GLP'ler ile küresel kısmı ise ifadesi (2.73) ile verilen $S_{lm}(\theta, \varphi)$ gerçel veya kompleks küresel harmonikler ile tanımlanmıştır. $\psi_{nlm}^{(\alpha^*)}$ -DÜTO'lar:

$$\psi_{nlm}^{(\alpha^*)}(\zeta, \vec{r}) = R_{nlm}^{(\alpha^*)}(\zeta, r) S_{lm}(\theta, \varphi), \quad (3.4)$$

radyal kısmı:

$$R_{nl}^{(\alpha^*)}(\zeta, r) = (2\zeta)^{\frac{3}{2}} R_{nlm}^{(\alpha^*)}(x), \quad (3.5)$$

$$R_{nl}^{(\alpha^*)}(x) = e^{-\frac{x}{2}} L_{nl}^{(\alpha^*)}(x), \quad (3.6)$$

şeklinde $L_{nl}^{(\alpha^*)}$ -DLP'ler ve küresel kısmı $S_{lm}(\theta, \varphi)$ 'ler ile tanımlıdır. (3.3)'te bulunan $L_{nl}^{(p_l^*)}$ -GLP'ler:

$$\begin{aligned}
L_{nl}^{(p_l^*)}(x) &= \frac{\Gamma(q_n^*+1)}{(n-(l+1))!\Gamma(p_l^*+1)} {}_1F_1(-[n-(l+1)]; p_l^*+1; x) \\
&= \frac{\Gamma(q_n^*+1)}{(n-(l+1))!} \sum_{\eta=l+1}^n \tilde{a}_{n\eta}^{(p_l^*)} x^{\eta-(l+1)},
\end{aligned} \tag{3.7}$$

şeklinde ve (3.6)'da $L_{nl}^{(\alpha^*)}$ -DLP'ler:

$$\begin{aligned}
L_{nl}^{(\alpha^*)}(x) &= \left[\frac{(n-(l+1))!}{(2n)^{\alpha^*} \Gamma(q_n^*+1)} \right]^{\frac{1}{2}} x^l L_{nl}^{(p_l^*)}(x) \\
&= \left[\frac{\Gamma(q_n^*+1)}{(2n)^{\alpha^*} (n-(l+1))!} \right]^{\frac{1}{2}} \sum_{\eta=l+1}^n \tilde{a}_{n\eta}^{(\alpha^*)} x^{\eta-1},
\end{aligned} \tag{3.8}$$

burada $x=2\zeta r$, α^* tam veya kesirli değerler alabilen öz-sürtünme kuantum sayısı, $p_l^* = 2l+2-\alpha^*$, $q_n^* = n+l+1-\alpha^*$, $\eta = n-l-1$ ve $\gamma = p_l^*+1$ kuantum sayıları ve öz sürtünme kuantum sayısıdır. (3.7) ifadesindeki ${}_1F_1$ Kummer hipergeometrik fonksiyon:

$${}_1F_1(\eta; \gamma; t) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\eta)_k}{(\gamma)_k} \frac{t^k}{k!}, \tag{3.9}$$

(3.7) ve (3.8)'de bulunan \tilde{a} katsayısı:

$$\tilde{a}_{n\eta}^{(p_l^*)} = \tilde{a}_{n\eta}^{(\alpha^*)} = \frac{(-[n-(l+1)])_{\eta-(l+1)}}{(p_l^*+1)_{\eta-(l+1)} (\eta-(l+1))!}, \tag{3.10}$$

her iki polinom için de aynı şekilde tanımlıdır. (3.9) ve (3.10)'da bulunan $(\eta)_k$ ve $(\gamma)_k$, Pochhammer sembolleri olup özellikleri için Magnus ve ark., (1966) çalışması incelenebilir.

Burada $L_{nl}^{(p_l^*)}$ -GLP'ler için $n=1$ ve $l=0$ durumunda: ${}_1F_1(-[n-(l+1)]; p_l^*+1; t)=1$ özelliğinden,

$$L_{10}^{(p_0^*)}(t) = L_{10}^{(2-\alpha^*)}(t) = 1, \quad (3.11)$$

eşitliği bulunur.

$\psi_{nlm}^{(\alpha^*)}$ -DÜTO fonksiyonları $\psi_{nlm}^{(p_l^*)}$ -GÜTO'lerden aşağıdaki şekilde elde edilebilmektedir.

$$\psi_{nlm}^{(\alpha^*)}(\zeta, r) = \left[\frac{(n-(l+1))!}{(2n)^{\alpha^*} \Gamma(q_n^*+1)} \right]^{\frac{1}{2}} (2\zeta r)^l \psi_{nlm}^{(p_l^*)}(\zeta, r), \quad (3.12)$$

$$R_{nl}^{(\alpha^*)}(\zeta, r) = \left[\frac{(n-(l+1))!}{(2n)^{\alpha^*} \Gamma(q_n^*+1)} \right]^{\frac{1}{2}} (2\zeta r)^l R_{nl}^{(p_l^*)}(\zeta, r). \quad (3.13)$$

$\psi_{nlm}^{(p_l^*)}$ -GÜTO ve $\psi_{nlm}^{(\alpha^*)}$ -DÜTO'lar için sırasıyla;

$$\int_0^\infty \psi_{nlm}^{(p_l^*)}(\zeta, r) (2\zeta r)^{p_l^*-2} \psi_{n'l'm'}^{(p_l^*)}(\zeta, r) d^3r = \frac{\Gamma(q_n^*+1)}{(n-(l+1))!} \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \quad (3.14)$$

$$\int_0^\infty \psi_{nlm}^{(\alpha^*)}(\zeta, r) \bar{\psi}_{n'l'm'}^{(\alpha^*)}(\zeta, r) d^3r = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \quad (3.15)$$

ortonormallik şartları sağlanmaktadır. Ortonormallik şartında bulunan ağırlık fonksiyonu:

$$\bar{\psi}_{nlm}^{(\alpha^*)}(\zeta, r) = \left(\frac{2n}{x} \right)^{\alpha^*} \psi_{nlm}^{(\alpha^*)}(\zeta, r), \quad (3.16)$$

nedeniyle $\psi_{nlm}^{(\alpha^*)}$ -DÜTO fonksiyonları ağırlıklı ortonormal fonksiyonlardır.

Yukarıda tanımlanan ve özellikleri sunulan $\psi_{nlm}^{(\alpha^*)}$ -DÜTO'lar kullanılarak DÖS kuvvet serisi açılımını bulabilmek için, χ -KİSTO'nun χ -STO'lar cinsinden elde edildiği tek bölge toplama formülü:

$$\chi_{u^*v^*}(\beta, \vec{r}) = \sum_{k=v+1}^{\infty} \omega_{ku^*}^{(\alpha^*)v}(\xi, \beta) \sum_{u=v+1}^k \tilde{\omega}_{ku}^{(\alpha^*)v} \chi_{uvs}(\xi, \vec{r}) \quad (3.17)$$

$$R_{u^*}(\beta, r) = \sum_{k=v+1}^{\infty} \omega_{ku^*}^{(\alpha^*)v}(\xi, \beta) \sum_{u=v+1}^k \tilde{\omega}_{ku}^{(\alpha^*)v} R_u(\xi, r) \quad (3.18)$$

ifadesinden faydalanılır (Guseinov, 2013). İfadenin kapalı formu bozulmadan $\xi = \beta$ dikkate alınarak sadeleştirildiğinde radyal fonksiyon:

$$R_{u^*}(\beta, r) = \sum_{k=v+1}^{\infty} \omega_{ku^*}^{(\alpha^*)v}(\beta, \beta) \sum_{u=v+1}^k \tilde{\omega}_{ku}^{(\alpha^*)v} R_u(\beta, r), \quad (3.19)$$

$$R_{u^*}(\beta, r) = \frac{(2\beta)^{u^*+\frac{1}{2}}}{[\Gamma(2u^*+1)]^{\frac{1}{2}}} r^{u^*-1} e^{-\beta r} = \sum_{k=v+1}^{\infty} \omega_{ku^*}^{(\alpha^*)v} \sum_{u=v+1}^k \tilde{\omega}_{ku}^{(\alpha^*)v} \frac{(2\beta)^{u+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2u)!}} r^{u-1} e^{-\beta r}, \quad (3.20)$$

$$r^{u^*} = \sum_{k=v+1}^{\infty} \omega_{ku^*}^{(\alpha^*)v} \sum_{u=v+1}^k \tilde{\omega}_{ku}^{(\alpha^*)v} \left[\frac{\Gamma(2u^*+1)}{(2u)!} \right]^{\frac{1}{2}} (2\beta)^{u-u^*} r^u, \quad (3.21)$$

şeklinde elde edilir. (3.21) ifadesinde $u = \kappa$ dönüşümü uygulanıp, $\xi = \beta$ için özel olarak $\xi = \beta = \frac{1}{2}$ yazıldığında ξ ve β parametrelerinden bağımsız olarak herhangi bir kesirli üstel fonksiyonun tam sayı üslü fonksiyonlar cinsinden seri açılımını veren ifade:

$$r^{u^*} = \sum_{k=v+1}^{\infty} \omega_{ku^*}^{(\alpha^*)v} \sum_{\kappa=v+1}^k \tilde{\omega}_{k\kappa}^{(\alpha^*)v} \left[\frac{\Gamma(2u^*+1)}{(2\kappa)!} \right]^{\frac{1}{2}} r^{\kappa}, \quad (3.22)$$

kolayca elde edilir. (3.22)'de $u^* = \varepsilon^*$ indis değişimi yapılarak $\omega_{ku^*}^{(\alpha^*)v}$ ve $\tilde{\omega}_{k\kappa}^{(\alpha^*)v}$ açılım katsayıları:

$$\omega_{k\varepsilon^*}^{(\alpha^*)v} = \omega_{k\varepsilon^*}^{(\alpha^*)v}(\beta, \beta) = \frac{\Gamma(k-\varepsilon^*)\Gamma(\varepsilon^*+v-\alpha^*+2)}{\Gamma(v+1-\varepsilon^*)} \left[\frac{(2k)^{\alpha^*}}{(k-(v+1))!\Gamma(2\varepsilon^*+1)\Gamma(q_k^*+1)} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (3.23)$$

$$\tilde{\omega}_{k\kappa}^{(\alpha^*)\nu} = \left[\frac{(2\kappa)! \Gamma(q_k^* + 1)}{(2k)^{\alpha^*} (k - (\nu + 1))!} \right]^{1/2} \tilde{a}_{k\kappa}^{(\alpha^*)\nu}, \quad (3.24)$$

$$\tilde{a}_{k\kappa}^{(\alpha^*)\nu} = \frac{(-[k - (\nu + 1)])_{\kappa - (\nu + 1)}}{\Gamma(p_{\nu}^* + 1) (p_{\nu}^* + 1)_{\kappa - (\nu + 1)} [k - (\nu + 1)]!}, \quad (3.25)$$

$p_{\nu}^* = 2\nu + 2 - \alpha^*$, $q_k^* = k + \nu + 1 - \alpha^*$, $(-[k - (\nu + 1)])_{\kappa - (\nu + 1)}$ ve $(p_{\nu}^* + 1)_{\kappa - (\nu + 1)}$ -Pochhammer sembolleri ile tanımlanır. (3.23) ve (3.24) katsayıları (3.22)'de yerine koyularak ve gerekli sadeleştirmeler yapılarak kesirli üstel fonksiyonun tam sayılı üstel fonksiyonlar cinsinden DÖS kuvvet serisi:

$$r^{\varepsilon^*} = \sum_{k=\nu+1}^{\infty} \sum_{\kappa=\nu+1}^k \tilde{Y}_{k\kappa, \varepsilon^*}^{(\alpha^*)\nu} r^{\kappa}, \quad (3.26)$$

$\tilde{Y}_{k\kappa, \varepsilon^*}^{(\alpha^*)\nu}$ -açılım katsayıları:

$$\tilde{Y}_{k\kappa, \varepsilon^*}^{(\alpha^*)\nu} = \frac{\Gamma(k - \varepsilon^*) \Gamma(\varepsilon^* - \alpha^* + \nu + 2)}{[k - (\nu + 1)]! \Gamma(\nu + 1 - \varepsilon^*)} \tilde{a}_{k\kappa}^{(\alpha^*)\nu}, \quad (3.27)$$

ile verilir.

Benzer şekilde tam fonksiyonlar sistemi olan $L_{nl}^{(p_{\nu}^*)}$ -GLP (3.7) kullanılarak ÖS kuvvet seri açılımı da elde edilebilmektedir. ÖS kuvvet seri açılımı ile üstel fonksiyon:

$$r^{\varepsilon^*} = \sum_{k=\nu+1}^{\infty} \sum_{\kappa=\nu+1}^k \tilde{Y}_{k\kappa, \varepsilon^*}^{(p_{\nu}^*)\nu} r^{\kappa - \nu}, \quad (3.28)$$

$\tilde{Y}_{k\kappa, \varepsilon^*}^{(p_{\nu}^*)\nu}$ -açılım katsayıları:

$$\tilde{Y}_{kk,\varepsilon^*}^{(p_v^*)v} = \frac{\Gamma(k - (\varepsilon^* + v))\Gamma((\varepsilon^* + v) - \alpha^* + v + 2)}{[k - (v + 1)]!\Gamma(v + 1 - (\varepsilon^* + v))} \tilde{a}_{kk}^{(\alpha^*)v}, \quad (3.29)$$

ile bulunur. Böylece herhangi bir kesirli üstel fonksiyonun, tam sayılı üstel fonksiyonlar cinsinden elde edilebileceği iki çeşit kuvvet seri açılımı elde edilmiştir. (3.27) ve (3.29) ile verilen açılım katsayılarının $v=0$ için ise birbirine eşit ve $v \neq 0$ için farklı olduğuna dikkat edilmelidir. Bu nedenle kuvvet serileri $v \neq 0$ durumunda birbirinden farklı (iki çeşit) olup $v=0$ durumunda ise aynı (tek) seri ifadesine dönüşmektedir.

Bu bölümde tanıtılan standart düzende önerilmiş tamlık özelliğine sahip polinomlar ile tanımlı ÖS ve DÖS kuvvet seri açılımları, herhangi bir kesirli üstel ifadeye sahip fonksiyonun tam sayılı üstel fonksiyonlar cinsinden ifadesi için kullanılabilir. Tamlık özelliğine sahip polinomlardan türetildikleri için serilerin yakınsaklığı matematiksel olarak garantili olmaktadır. Böylece özellikle moleküler incelemelerde ortaya çıkan kesirli indisli fonksiyonlar ile tanımlı çok merkezli integrallerin çözümüne imkan sağlayabilecek matematiksel bir yöntem teşkil etmektedir. Yakınsaklığın tam fonksiyonlar için (Ör; GTO) garantili olması çabuk sağlanacağı anlamına gelmemektedir. Bu nedenle gerekli hassasiyetin serinin kaç terimi dikkate alındığında sağlanacağını araştırılması (yakınsaklık davranışı incelemesi) gerekmektedir. Serilerin bir uygulaması olarak analitik ifadesi de bulunan χ -KİSTO ve V -KİCYP'ler ile tanımlı atomik tek merkezli çekirdeğe çekim integrali hesaplanmıştır. Kuvvet serilerinin önemli bir özelliği de α^* ve v parametrelerine göre sonsuz sayıda türetilbilir olmalarıdır. Bu özellik: probleme özel olarak kullanılacak seriler için en iyi parametrelerin seçilebilmesi, hassas sonuçlara ulaşmayı kolaylaştırmaktadır. Bir sonraki bölümde, integralin analitik ve iki farklı seri ile elde edilen çözümleri sunulmuştur.

3.1.2. ÖS ve DÖS Kuvvet Serilerinin Tek Merkezli Atomik Çekirdeğe Çekim İntegraline Uygulanması

Moleküler hesaplamalarda χ -KİSTO'ların kullanılabilmesi için, χ -KİSTO'ların $\psi^{(\alpha^*)}$ -DÖSÜTF'ler ile tek bölge toplama teoremleri önerilmiştir (Guseinov, 2014). Bu yöntem literatürde herhangi bir kesirli üstel fonksiyon için uygulanabilecek şekilde genelleştirilmiştir (Guseinov, 2017). DÖS kuvvet serisine ek olarak türetilen ÖS kuvvet serisi ile iki çeşit seri açılım yöntemi bir önceki bölümde tanıtılmıştır. Kuvvet serilerinin

yakınsaklık incelemelerinde kullanmak üzere, χ -KİSTO ve V-KİCYP ile tanımlı atomik tek merkezli çekirdeğe çekim integralinin analitik ve serilerden faydalanılarak çözümü burada elde edilmiştir.

χ -KİSTO ve V-KİCYP ifadelerinin ÖS ve DÖS kuvvet seri açılımları ile ifadesini elde edebilmek için, χ - KİSTO:

$$\chi_{n^*lm}(\zeta, \vec{r}) = R_{n^*}(\zeta, r)S_{lm}(\theta, \varphi), \quad (3.30)$$

radyal kısmı:

$$R_{n^*}(\zeta, r) = (2\zeta)^{n^*+1/2} [\Gamma(2n^*+1)]^{-1/2} r^{n^*-1} e^{-\zeta r}, \quad (3.31)$$

V-KİCYP:

$$V^{\mu^*\nu}(\xi, \vec{r}) = V^{\mu^*}(\xi, r) \left(\frac{4\pi}{2\nu+1} \right)^{1/2} S_{\nu\sigma}(\theta, \varphi), \quad (3.32)$$

radyal kısmı:

$$V^{\mu^*\nu}(\xi, r) = \left(\frac{1}{2\nu+1} \right)^{1/2} r^{\mu^*-1} e^{-\xi r}, \quad (3.33)$$

ile tanımlanır. Potansiyel ifadesinde $\mu^* \geq 0$ değerlerini alabilen radyal parametre, $\xi \geq 0$ değerlerini alabilen çekirdek alanının perdelenme sabiti ve $S_{\nu\sigma}(\theta, \varphi)$ ifadesi (2.73) ile verilen gerçel veya kompleks küresel harmoniklerdir. İfadesi (3.32) ile verilen V-KİCYP'ler; $\nu = 0$ durumunda merkezci; $\nu \neq 0$ durumunda merkezci olmayan; $\xi = 0$ durumunda küresel simetrik; $\xi \neq 0$ durumunda küresel simetrik olmayan etkileşme potansiyeli olarak tanımlanmaktadır (Guseinov, 2005a, 2005b).

χ -KİSTO ve V-KİCYP'lerin (3.31) ve (3.33) ile verilen radyal kısımları:

$$R_{n^*}(\zeta, r) = R_n(\zeta, r)r^{\eta^*}, \quad (3.34)$$

$$V^{\mu^* \nu}(\xi, r) = V^{\mu \nu}(\xi, r) r^{k^*}, \quad (3.35)$$

$n^* = n + \eta^*$, $0 < \eta^* < 1$, $\mu^* = \mu + k^*$, $0 < k^* < 1$, n ve μ ise sırasıyla n^* ve μ^* parametrelerinin tam kısımları olacak şekilde yeniden düzenlenmiştir. Burada hesaplamayı kolaylaştırmak amacıyla sadece kesirli olan kısmın seri açılımının yapılması için, üstel ifade tam ve kesirli kısımların çarpımı şeklinde yazılarak ikiye ayrılmıştır.

χ -KİSTO ve V -KİCYP'lerde bulunan r^{n^*} ve r^{k^*} ifadelerinin DÖS kuvvet seri açılımı:

$$r^{n^*} = \sum_{\kappa=l+1}^{\infty} \sum_{\eta=l+1}^{\kappa} \tilde{Y}_{\kappa\eta, \eta^*}^{(p_l^*)l} r^{\eta}, \quad (3.36)$$

$$r^{k^*} = \sum_{s=v+1}^{\infty} \sum_{k=v+1}^s \tilde{Y}_{sk, k^*}^{(p_v^*)\nu} r^k, \quad (3.37)$$

ÖS kuvvet seri açılımı:

$$r^{n^*} = \sum_{\kappa=l+1}^{\infty} \sum_{\eta=\rho+1}^{\kappa} \tilde{Y}_{\kappa\eta, \eta^*}^{(\alpha^*)l} r^{\eta-l}, \quad (3.38)$$

$$r^{k^*} = \sum_{s=v+1}^{\infty} \sum_{k=v+1}^s \tilde{Y}_{sk, k^*}^{(\alpha^*)\nu} r^{k-v}, \quad (3.39)$$

burada $\tilde{Y}_{\kappa\eta, \eta^*}^{(\alpha^*)l}$, $\tilde{Y}_{sk, k^*}^{(\alpha^*)\nu}$, $\tilde{Y}_{\kappa\eta, \eta^*}^{(p_l^*)l}$ ve $\tilde{Y}_{sk, k^*}^{(p_v^*)\nu}$ ile gösterilen açılım katsayıları aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır:

$$\tilde{Y}_{\kappa\eta, \eta^*}^{(\alpha^*)l} = \frac{\Gamma(\kappa - \eta^*) \Gamma(\eta^* - \alpha^* + l + 2)}{[\kappa - (l + 1)]! \Gamma(l + 1 - \eta^*)} \tilde{a}_{\kappa\eta}^{(p_l^*)l}, \quad (3.40)$$

$$\tilde{Y}_{sk, k^*}^{(\alpha^*)\nu} = \frac{\Gamma(s - k^*) \Gamma(k^* - \alpha^* + \nu + 2)}{[s - (\nu + 1)]! \Gamma(\nu + 1 - k^*)} \tilde{a}_{sk}^{(p_v^*)\nu}, \quad (3.41)$$

$$\tilde{Y}_{\kappa\eta,\eta^*}^{(p_i)^l} = \frac{\Gamma(\kappa - (\eta^* + l))\Gamma((\eta^* + l) - \alpha^* + l + 2)}{[\kappa - (l + 1)]!\Gamma(l + 1 - (\eta^* + l))} \tilde{a}_{\kappa\eta}^{(\alpha^*)l}, \quad (3.42)$$

$$\tilde{Y}_{sk,k^*}^{(p_i)^v} = \frac{\Gamma(s - (k^* + v))\Gamma((k^* + v) - \alpha^* + v + 2)}{[s - (v + 1)]!\Gamma((v + 1) - (k^* + v))} \tilde{a}_{sk}^{(\alpha^*)v}, \quad (3.43)$$

burada $\tilde{a}_{sk}^{(\alpha^*)v} = \tilde{a}_{\kappa\eta}^{(\alpha^*)l}$ olup (3.25) ile ifadesi verilmiştir. Kuvvet seri açılımlarından faydalanarak χ -KİSTO ve V -KİCYP ifadelerini elde etmek için (3.36-3.39) ifadeleri (3.34) ve (3.35) denklemlerinde yerine konulduğunda, $R_{n^*}(\zeta, r)$ ve $V^{\mu^*v}(\xi, r)$ için aşağıdaki ifadeler bulunur:

$$R_{n^*}(\zeta, r) = R_n(\zeta, r) \sum_{\kappa=l+1}^{\infty} \sum_{\eta=l+1}^{\kappa} \tilde{Y}_{\kappa\eta,\eta^*}^{(\alpha^*)l} r^{\eta}, \quad (3.44)$$

$$R_{n^*}(\zeta, r) = R_n(\zeta, r) \sum_{\kappa=l+1}^{\infty} \sum_{\eta=l+1}^{\kappa} \tilde{Y}_{\kappa\eta,\eta^*}^{(p_i)^l} r^{\eta-l}, \quad (3.45)$$

$$V^{\mu^*v}(\xi, r) = V^{\mu v}(\xi, r) \sum_{s=v+1}^{\infty} \sum_{k=v+1}^s \tilde{Y}_{sk,k^*}^{(\alpha^*)v} r^k, \quad (3.46)$$

$$V^{\mu^*v}(\xi, r) = V^{\mu v}(\xi, r) \sum_{s=v+1}^{\infty} \sum_{k=v+1}^s \tilde{Y}_{sk,k^*}^{(p_i)^v} r^{k-v}. \quad (3.47)$$

Böylece χ -KİSTO ve V -KİCYP'lerin hem ÖS hem de DÖS kuvvet seri açılımları elde edilmiş olur.

Serilerin yakınsaklığının test edilmesinde kolaylık açısından χ -KİSTO ve V -KİCYP'ler ile tanımlı atomik nükleer çekim integrali ifadesinde sadece V -KİCYP'lerin (3.46) ve (3.47) ile verilen kuvvet seri açılımları dikkate alınmıştır. Bu integralin ifadesi:

$$I_{p^*p'^*}^{q^*}(\zeta, \zeta'; \xi) = C^{v|\sigma|} (lm, l'm') A_{mm'}^{\sigma} I_{n^*n'^*}^{\mu^*v}(\zeta, \zeta'; \xi), \quad (3.48)$$

küresel kısmı $C^{v|\sigma|} (lm, l'm')$ ve $A_{mm'}^{\sigma}$ sırasıyla genelleştirilmiş Gaunt ve Kronecker-delta

katsayıları ile radyal kısmı:

$$I_{n^*n'^*}^{\mu^*v}(\zeta, \zeta'; \xi) = \int_0^{\infty} R_{n^*}(\zeta, r) R_{n'^*}(\zeta', r) V^{\mu^*v}(\xi, r) r^2 dr, \quad (3.49)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Burada (3.31) ve (3.32) yerine yazılarak radyal integral:

$$I_{n^*n'^*}^{\mu^*v}(\zeta, \zeta'; \xi) = N_{n^*n'^*}^v(t) \int_0^{\infty} r^{n^*+n'^*+\mu^*-3} e^{-(\zeta+\zeta'+\xi)r} r^2 dr, \quad (3.50)$$

şeklinde elde edilir ve analitik çözümü,

$$\int_0^{\infty} t^{n-1} e^{-t} dt = \Gamma(n), \quad (3.51)$$

integral çözümünden faydalanılarak:

$$I_{n^*n'^*}^{\mu^*v}(\zeta, \zeta'; \xi)_a = N_{n^*n'^*}^v(t) \frac{1}{z^{N^*+\mu^*}} \Gamma(N^* + \mu^*), \quad (3.52)$$

şeklinde kolayca elde edilebilir, burada $N^* = n^* + n'^*$ ve

$$N_{n^*n'^*}^v(t) = \frac{(1+t)^{n^*+1/2} (1-t)^{n'^*+1/2}}{\sqrt{(2v+1)\Gamma(2n^*+1)\Gamma(2n'^*+1)}}, \quad (3.53)$$

integral sabitleri olup, $t = \frac{\zeta - \zeta'}{\zeta + \zeta'}$, $\Gamma(x)$ Gamma fonksiyonu ile tanımlıdır. V -KİCYP için

elde edilen (3.46) ve (3.47) denklemleri (3.49) integralinde dikkate alınır, (3.51) çözümünden de faydalanılarak, DÖS kuvvet serisi ile çözüm:

$$I_{n^*n'^*}^{(\alpha^*)\mu^*v}(\zeta, \zeta'; \xi)_s = N_{n^*n'^*}^v(t) \sum_{s=v+1}^{\infty} \sum_{k=v+1}^s \tilde{Y}_{sk, k^*}^{(\alpha^*)v} \left(\frac{1}{z} \right)^{N^*+\mu+k} \Gamma(N^* + \mu + k), \quad (3.54)$$

ÖS kuvvet serisi ile çözüm:

$$I_{n^*n^*}^{(p_v^*)\mu^*v}(\zeta, \zeta', \xi)_s = N_{n^*n^*}^v(t) \sum_{s=v+1}^{\infty} \sum_{k=v+1}^s \tilde{Y}_{sk, k^*}^{(p_v^*)v} \left(\frac{1}{z} \right)^{N^*+\mu-v+k} \Gamma(N^*+\mu-v+k), \quad (3.55)$$

burada $z = \zeta + \zeta' + \xi$ olmak üzere elde edilir. Böylece (3.49) integralinin çözümü, V -KİCYP'lerin kuvvet seri açılımları ile elde edilmiştir.

Moleküler incelemelerde kesirli indisli fonksiyonların kullanılabilmesi ve böylece daha hassas sonuçlara ulaşılabilmesi için önerilen kuvvet serilerinin uygulanabilirliğinin test edilmesi gerekmektedir. Moleküler çok merkezli integraller tam indisli fonksiyonlar ile tanımlı iken dahi çözümünün çok zaman aldığı düşünülürse, “çabuk yakınsama” yöntemin kullanılabilirliği açısından çok önemli olmaktadır. Moleküler incelemelerde kesirli indisli fonksiyonlar kullanılmak istendiğinde eklenen seri ifadelerin hesaplama süresini mümkün olduğunca az etkilemesi istenmektedir. Bu nedenle, yöntemin uygulanabilirliğinin değerlendirmesi açısından serilerin yakınsaklık davranışlarının incelenmesi gerekmektedir. χ -KİSTO ve V -KİCYP'ler ile tanımlı atomik nükleer çekim integralinin analitik çözümü ve serilerden elde edilen çözümü kullanılarak hesaplanan sonuçların hassasiyeti ve serilerin yakınsaklık davranışı incelenebilir. Yakınsaklık incelenmesinde (3.54) ve (3.55)'te (∞) olarak gösterilen toplam üst sınırı için sınırlı (N) tam sayı değerleri verilerek hesaplanan sonuçların hassasiyeti kontrol edilir. ÖS ve DÖS kuvvet serilerinin yakınsaklığı, atomik çekirdeğe çekim integralinin çözümünün analitik ifadesi ve seri ifadelerinden hesaplanan sonuçların karşılaştırılması ile Bölüm 4.1'de değerlendirilmiştir.

3.2. Birleşik Hartree-Fock-Roothaan Kuramında $\psi^{(\alpha^*\mu)}$ -GÖSÜTF'lerin

Kullanımı

Tek açık kabuklu sistemlere Roothaan (1960) tarafından önerilen çözümde, elektronların seçilmezlik ilkesine aykırı olarak açık ve kapalı kabuklar için iki ayrı Fock matrisi önerilmiştir. Guseinov (1998a, 2007a) HFR kuramını birden fazla açık kabuğa sahip sistemler için geliştirilerek, birimsel dönüşümler altında değişmez kalan Fock matrisine bağlı enerji fonksiyoneli ile seçilmezlik ilkesini sağlayan BHFR kuramını önermiştir.

MO-AODK yaklaşımında orbitaller (ψ_i), analitik ifadesi belli olan baz fonksiyonlarından (χ_q) doğrusal kombinasyon yoluyla,

$$\psi_i = \sum_{q=1}^o \chi_q C_{qi}, \quad (3.56)$$

şeklinde elde edilir burada C_{qi} doğrusal kombinasyon katsayılarıdır. $q = nlm$ kuantum sayıları, i -atom orbital numarasını, o -her orbital için dikkate alınacak baz fonksiyonu sayısını göstermektedir. Doğrusal kombinasyonda kullanılacak baz fonksiyonu sayısı sistemin toplam orbital sayısından “ N ” daha küçük olmamak şartıyla, orbital sayısına eşit (minimal baz, $o = N$) veya orbital sayısının katları ($o > N$, genişletilmiş baz) kullanılarak hesaplamalar yapılabilmektedir (Clementi ve Roetti, 1974).

Tez çalışmasında uyguladığımız BHFR kuramında enerji fonksiyoneli:

$$E = 2 \sum_{i=1}^n f_i h_i + \sum_{ij,kl}^n (2A_{kl}^{ij} J_{kl}^{ij} - B_{kl}^{ij} K_{kl}^{ij}), \quad (3.57)$$

burada n - orbital sayısı, f_i - i. orbital doluluk oranı (katılım katsayısı), h_i - i.elektron için tek elektronlu operatör matris elemanı, J_{kl}^{ij} -iki elektronlu Coulomb etkileşmesi operatörü matris elemanı, K_{kl}^{ij} -iki elektronlu değiş-tokuş operatörü matris elemanı, A_{kl}^{ij} ve B_{kl}^{ij} vektör çiftlenim izdüşüm katsayıları ile verilir (Guseinov, 1998a). BHFR kuramına göre HFR denklemlerini elde edebilmek için enerji fonksiyonelinde, (3.56) ile elde edilen orbitaller (deneme dalga fonksiyonu) kullanılır ve orbitallerin doğrusal kombinasyon katsayıları C_{qi} için varyasyon ilkesi uygulanır.

BHFR denklemleri:

$$\sum_q (\hat{F}_{pq}^i - \varepsilon_i S_{pq}) C_{qi} = 0, \quad (3.58)$$

şeklinde tanımlanır. Burada $p = nlm$, $q = n'l'm'$ kuantum sayıları, ε_i - orbital enerjileri ve S_{pq} - örtme integralleridir.

\hat{F}_{pq}^i - Fock operatörü:

$$\hat{F}_{pq}^i = f_i \hat{H}_{pq} + \hat{G}_{pq}^i, \quad (3.59)$$

f_i - orbital doluluk oranı, \hat{H}_{pq} - tek elektronlu operatör, ve \hat{G}_{pq}^i -iki elektronlu operatör ile tanımlanır. Burada tek elektronlu operatör HFR yönteminde kullanılan tek elektronlu operatör (2.41) ile tamamen aynıdır. İki elektronlu operatör ise dört indisli A_{kl}^{ij} ve B_{kl}^{ij} katsayıları ile (2.52) denkleminde farklı olmaktadır. Kapalı-kapalı ve kapalı-açık kabuk durumu ile açık-açık kabuk durumunda birbirinden farklı olan bu katsayıların elde edilişi hakkında bilgi bir sonraki bölümde verilmiştir.

Tek elektronlu operatör:

$$\hat{H}_{pq} = h_i \psi_j = - \left(\frac{1}{2} \nabla^2 + \frac{Z}{r} \right) \psi_j, \quad (3.60)$$

şeklinde, iki elektronlu operatör:

$$\hat{G}_{pq}^i = \sum_{ijkl} \left(2A_{kl}^{ij} \hat{J}_{kl} - B_{kl}^{ij} \hat{K}_{kl} \right), \quad (3.61)$$

elektronlar arası Coulomb etkileşmesi operatörü:

$$\hat{J}_{kl} \psi_j(x_1) = \left(\int \psi_k^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_l(x_2) dv_2 \right) \psi_j(x_1), \quad (3.62)$$

ve değiş-tokuş operatörü:

$$\hat{K}_{kl} \psi_j(x_1) = \left(\int \psi_k^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(x_2) dv_2 \right) \psi_l(x_1), \quad (3.63)$$

ile tanımlanır.

Enerji ifadesi bu operatörlerden faydalanılarak ve $\psi_i^*(x_1)$ ile soldan çarpılıp integrallenerek:

$$E = 2 \sum_{i=1}^n f_i \int \psi_i^*(x_1) h_i \psi_i(x_1) dv_1 + \sum_{ij,kl}^n \left(2A_{kl}^{ij} \int \int \psi_i^*(x_1) \psi_k^*(x_2) \frac{1}{r_{21}} \psi_j(x_1) \psi_l(x_2) dv_1 dv_2 - B_{kl}^{ij} \int \int \psi_i^*(x_1) \psi_k^*(x_2) \frac{1}{r_{21}} \psi_l(x_1) \psi_j(x_2) dv_1 dv_2 \right), \quad (3.64)$$

şeklinde yazılır. Böylece tek elektronlu ve iki elektronlu operatörlerin özdeğerlerini verecek integraller oluşturulur. Aşağıda verilen integrallerin analitik çözümleri, kullanılacak baz fonksiyonuna bağlı olarak hesaplanır.

Örtme integrali:

$$\int \psi_i^*(r_1) \psi_j(r_1) dv_1 = S_{pq}, \quad (3.65)$$

$H_{pq} = T_{pq} + V_{pq}$, tek elektronlu integraller:

kinetik enerji integrali:

$$\int \psi_i^*(r_1) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_j(r_1) dv_1 = T_{pq}, \quad (3.66)$$

ve elektron-çekirdek arası Coulomb etkileşme (çekirdeğe çekim) integrali:

$$\int \psi_i^*(r_1) \frac{Z}{r} \psi_j(r_1) dv_1 = U_{pq}, \quad (3.67)$$

ile tanımlanır.

İki elektronlu etkileşme integralleri;

elektronlar arası Coulomb etkileşme integrali:

$$\int \int \psi_i^*(r_1) \psi_k^*(r_2) \frac{1}{r_{21}} \psi_j(r_1) \psi_l(r_2) dv_1 dv_2 = J_{rs}^{pq}, \quad (3.68)$$

ve değiş-tokuş integrali:

$$\int \int \psi_i^*(x_1) \psi_k^*(x_2) \frac{1}{r_{21}} \psi_l(x_1) \psi_j(x_2) dv_1 dv_2 = K_{rs}^{pq}, \quad (3.69)$$

şeklinde tanımlanır. Burada iki elektronlu integraller arasında $K_{rq}^{ps} = J_{rs}^{pq}$ eşitliği bulunmaktadır. Yukarıda tanımlanan integral ifadelerinin yeni önerilen baz fonksiyonlarına bağlı analitik çözümleri Bölüm 3.2.2’de verilmiştir.

Toplam enerji ifadesi doğrusal kombinasyon katsayılarını da içerecek şekilde:

$$E = 2 \sum_{ij}^n f_{ij} \sum_{pq}^o C_{pi}^* C_{qi} H_{pq} + \sum_{ij,kl}^n \sum_{pq,rs}^o C_{pi}^* C_{rk}^* C_{qj} C_{sl} \left(2A_{kl}^{ij} J_{rs}^{pq} - B_{kl}^{ij} K_{rs}^{pq} \right), \quad (3.70)$$

$f_{ij} = f_i \delta_{ij}$ ile tanımlanmaktadır (Guseinov ve Ertürk, 2009). Doğrusal kombinasyon katsayılarının $C^* = C$ gerçel olmasından faydalanılarak (3.70) enerji ifadesi:

$$E = 2 \sum_{pq}^o f'_{pq} H_{pq} + \sum_{pq,rs}^o \left(2A'_{rs}{}^{pq} J_{rs}^{pq} - B'_{rs}{}^{pq} K_{rs}^{pq} \right), \quad (3.71)$$

burada

$$f'_{pq} = \sum_{ij} C_{pi} f_{ij} C_{jq}^\dagger = \left(C f C^\dagger \right)_{pq}, \quad (3.72a)$$

$$A'_{rs}{}^{pq} = \sum_{ij} C_{pi} \left(\sum_{kl} C_{rk} A_{kl}^{ij} C_{ls}^\dagger \right) C_{jq}^\dagger, \quad (3.72b)$$

$$B'_{rs}{}^{pq} = \sum_{ij} C_{pi} \left(\sum_{kl} C_{rk} B_{kl}^{ij} C_{ls}^\dagger \right) C_{jq}^\dagger, \quad (3.72c)$$

olmak üzere kapalı şekilde gösterilebilir. Aşağıda matris şeklinde gösterilen BHFR denklemleri:

$$FC = SC\varepsilon, \quad (3.73)$$

genelleştirilmiş özdeğer problemidir. Özdeğer denkleminin elde edilebilmesi için Fock matrisi ve doğrusal kombinasyon katsayıları matrisinin köşegenleştirilmesi gerekmektedir. Baz fonksiyonlarında bulunan varyasyonel parametrelerin optimize edilebilmesi için köşegenleştirme işlemlerinde örtme matrisinin $S^{-\frac{1}{2}}$ ifadesinden faydalanılır. Fock matrisi $S^{-\frac{1}{2}}FS^{-\frac{1}{2}}$ ve doğrusal kombinasyon katsayıları matrisi $C' = S^{-\frac{1}{2}}C$ şeklinde birimsel dönüşüm işlemi ile köşegenleştirilir. Böylece köşegenleştirilmiş matrisler ile tanımlı özdeğer denklemi:

$$F'C' = C'\epsilon, \quad (3.74)$$

elde edilir. Buradan. ϵ orbital enerjileri (özdeğerler) matrisi ve yeni $C = S^{-\frac{1}{2}}C'$ doğrusal kombinasyon katsayıları matrisi elde edilir. Toplam enerjiyi minimum yapacak doğrusal kombinasyon katsayıları optimizasyon uygulanarak belirlenir ve orbital enerjileri elde edilir (Ertürk, 2011). İstenilen hassasiyete göre yakınsaklık sağlandığında yaklaşık analitik çözüm elde edilmiş olur. Böylece analitik olarak elde edilen dalga fonksiyonu istenilen fiziksel özelliğin belirlenmesinde veya moleküler incelemelerde kullanılabilir.

3.2.1. Çiftlenim İzdüşüm Katsayıları

Roothaan (1960) tarafından önerilen HFR kuramında kullanılan vektör çiftlenim izdüşüm katsayıları için açısal momentum kuantum sayısı $l \geq 2$ için tanımlı orbitallerde ortaya çıkan simetrik olmayan katsayıların belirlenmesi gerekmektedir. Bu problem “Roothaan-dışı durumlar” olarak adlandırılır ve simetrik olmayan vektör çiftlenim izdüşüm katsayılarının belirlenmesi gerekmektedir (Plakhutin, 1997).

İstenilen sayıda açık kabuklu sistemler için önerilen BHFR kuramında kullanılan dört indisli A_{kl}^{ij} ve B_{kl}^{ij} katsayıları kapalı-kapalı ve kapalı-açık kabuk etkileşmelerinde,

$$A_{kl}^{ij} = B_{kl}^{ij} = f_i f_k \delta_{ij} \delta_{kl}, \quad (3.75)$$

ile hesaplanırken, açık-açık kabuk etkileşimi için ise (3.57) ifadesi ile, ψ_i baz fonksiyonları ile tanımlı Slater determinantlarının doğrusal kombinasyonundan elde edilen $\Psi_{M_L M_S}^{\Gamma^\dagger}$

orbitallerinin beklenen değer ifadesi (E_Γ) ile karşılaştırılarak belirlenir. Beklenen değer ifadesi:

$$E_\Gamma = \frac{1}{N_\Gamma} \sum_{M_L=-L}^L \sum_{M_S=-S}^S \int \Psi_{M_\Gamma}^{\Gamma\dagger} \hat{H} \Psi_{M_\Gamma}^\Gamma d\tau, \quad (3.76)$$

şeklindedir, burada

$$\Psi_{M_\Gamma}^\Gamma = \begin{cases} \Psi_{M_L M_S}^{LS}, \\ \Psi_{M_L M_S}^{AS}, \\ \Psi_{M_L M_S}^{\Delta S}, \end{cases} \quad \text{ve} \quad N_\Gamma = \begin{cases} (2L+1)(2S+1) & \text{atom,} \\ (2-\delta_{\Lambda 0})(2S+1) & \text{doğrusal molekül,} \\ \Gamma_\Delta(2S+1) & \text{doğrusal olmayan molekül,} \end{cases} \quad (3.77)$$

yukarıda üstten alta belirtilen sistemlere karşılık gelen katsayılar: Γ , M_Γ ve N_Γ incelenen terimin spin ve açısal momentum kuantum sayıları ile çok katlılık (dejenerelik) durumuna göre belirlenir (Guseinov 1998, 2007a). Bu katsayıların hesaplanması için gerekli işlemlere ait detaylar Ertürk (2003) çalışmasından bulunabilir. BHFR kuramında ortaya çıkan matris elemanları yeni önerilen baz fonksiyonları kullanılarak bir sonraki bölümde hesaplanmıştır.

3.2.2. $\psi^{(\alpha^*\mu)}$ -GÖSÜTF'ler Kullanılarak Matris Elemanlarının Hesaplanması

HFR kuramında determinant dalga fonksiyonundan matris elemanları Slater-Condon kurallarına dayalı olarak belirlenir (Slater, 1929; Condon 1930). BHFR kuramı ile atom elektronik yapı hesaplamalarında çok elektronlu operatörler Guseinov (1998b) tarafından önerilmiştir. BHFR denklemlerini çözebilmek için (3.65-3.69) ile verilen matris elemanlarının yeni baz fonksiyonu ile analitik ifadelerinin elde edilmesi gerekmektedir. Söz konusu matris elemanları tek ve iki elektronlu integrallerden oluşmaktadır.

Bu çalışmada baz fonksiyonu olarak kullanılan ve Bölüm 2.3.3'te tanıtilan $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF'lerin geliştirilmesi olan $\psi^{(\alpha^*\mu)}$ -geliştirilmiş öz-sürtünme üstel tipli fonksiyonlar ($\psi^{(\alpha^*\mu)}$ -GÖSÜTF):

$$\psi_{nlm}^{(\alpha^*\mu)}(\zeta, \vec{r}) = R_{nlm}^{(\alpha^*\mu)}(\zeta, r) S_{lm}(\theta, \phi), \quad (3.78)$$

şeklinde önerilmiştir. Radyal kısım:

$$R_{nl}^{(\alpha^*\mu)}(\zeta, r) = (2\zeta)^{\frac{3}{2}} R_{nl}^{(\alpha^*\mu)}(x), \quad (3.79)$$

$$R_{nl}^{(\alpha^*\mu)}(x) = e^{-\frac{x}{2}} \mathcal{L}_{nl}^{(\alpha^*)}(x) = \left[\frac{\Gamma(q_n^*+1)}{(2n)^{\alpha^*} (n-l-1)!} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\Gamma(p_l^*+1)} e^{-\frac{x}{2}} x^l \times {}_1F_1(-[n-l-1]; p_l^*+1; x), \quad (3.80)$$

şeklinde tanımlanır. (3.80) ifadesinde $x = 2\zeta r^\mu$, ζ - perdelenme sabiti, μ - kesirli veya tam pozitif değerler alabilen doğrusal olmayan parametre, $\Gamma(x)$ Gamma fonksiyonu,

$${}_1F_1(\eta, \gamma, x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\eta)_k}{(\gamma)_k} \frac{x^k}{k!}, \quad (3.81)$$

$(\eta)_k$ ve $(\gamma)_k$ Pochhammer sembolleri ile tanımlı Kummer bitişik hipergeometrik fonksiyon ile tanımlanmaktadır (Magnus ve ark., 1966). ${}_1F_1(a; b; x)$ fonksiyonlarının yukarıda sonsuz toplam ile ifadesi $a < 0$ ve $b > 0$ ya da $b < a$ durumunda:

$${}_1F_1(-[n-l-1]; p_l^*+1; x) = \sum_{k=0}^{n-l-1} \frac{(-[n-l-1])_k}{(p_l^*+1)_k} \frac{x^k}{k!}, \quad (3.82)$$

polinom ifadesine dönüşmektedir.

Küresel kısım, ifadesi (2.73) ile verilen $S_{lm}(\theta, \varphi)$ gerçel veya kompleks küresel harmonikler yani $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF'ler için de aynıdır. Yeni önerilen $\psi^{(\alpha^*\mu)}$ -GÖSÜTF fonksiyonları için (3.78) ifadesinde $\mu = 1$ değeri seçilirse $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF fonksiyonları elde edilmektedir.

Burada matris elemanları için tek ve iki elektronlu integrallerin hesaplanmasında kullanılan orbitaller için aynı μ parametresi kullanılmıştır. Her orbital için farklı μ parametresi seçilmek istenirse bu durumda analitik değil sayısal integral çözümlerinin

yapılması gerekmektedir. Bu durumda genelleştirilmiş üstel tipli orbitaller için ortaya çıkan sayısal integraller (Ertürk, 2011) tez çalışmasında hesaplanmıştır.

Tek elektronlu tek merkezli örtme matris elemanı (S_{pq} -örtme integrali):

$$\begin{aligned} S_{n_l m_l; n'_l m'_l}^{(\alpha^* \mu)}(\zeta, \zeta', \vec{r}) &= \int \psi_{n_l m_l}^{(\alpha^* \mu)*}(\zeta, \vec{r}) \psi_{n'_l m'_l}^{(\alpha^* \mu)}(\zeta', \vec{r}) d^3 r \\ &= \delta_{ll'} \delta_{mm'} (2\zeta)^{\frac{3}{2}} (2\zeta')^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty R_{n_l}^{(\alpha^* \mu)}(x) R_{n'_l}^{(\alpha^* \mu)}(x') r^2 dr, \end{aligned} \quad (3.83)$$

burada küresel fonksiyonların ortogonalliği:

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} S_{lm}(\theta, \varphi) S_{l'm'}(\theta, \varphi) d\Omega = \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \quad (3.84)$$

kullanılarak küresel kısmın $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ üzerinden integralinin çözümü $\delta_{ll'} \delta_{mm'}$ Kronecker delta fonksiyonları verir ve integralin radyal kısmında r 'den bağımsız katsayılar integral dışına alınarak,

$$\begin{aligned} S_{n_l m_l; n'_l m'_l}^{(\alpha^* \mu)}(\zeta, \zeta', r) &= \int_0^\infty R_{n_l}^{(\alpha^* \mu)}(\zeta, r) R_{n'_l}^{(\alpha^* \mu)}(\zeta', r) r^2 dr \\ &= \frac{1}{\Gamma(p_l^* + 1) \Gamma(p_{l'}^* + 1)} \left[\frac{\Gamma(q_n^* + 1) \Gamma(q_{n'}^* + 1)}{2n^{\alpha^*} (\eta)! 2n'^{\alpha^*} (\eta')!} \right]^{\frac{1}{2}} \\ &\quad \times \sum_{k=0}^{\eta} \sum_{k'=0}^{\eta'} \frac{(-[\eta])_k (-[\eta'])_{k'}}{(p_l^* + 1)_k (p_{l'}^* + 1)_{k'}} \int_0^\infty e^{-\zeta r} e^{-\zeta' r} r^{\mu(k+k'+l+l')+2} dr, \end{aligned} \quad (3.85)$$

ifadesi $x = 2\zeta r^\mu$, $x' = 2\zeta' r^\mu$ ve $\eta = n - l - 1$ ile elde edilir. Burada integral içinde kalan ifadenin çözümü için,

$$\int_0^\infty x^a e^{-bx^k} dx = \frac{1}{k} \frac{1}{b^{\frac{a+1}{k}}} \Gamma\left(\frac{a+1}{k}\right), \quad (3.86)$$

(3.86) integralinden faydalanılarak,

$$\int_0^{\infty} e^{-\zeta r} e^{-\zeta' r} r^{\mu(k+k'+l+l')+2} dr = \frac{1}{\mu} \frac{1}{(\zeta + \zeta')^{k+k'+l+l'+\frac{3}{\mu}}} \Gamma\left(k+k'+l+l'+\frac{3}{\mu}\right), \quad (3.87)$$

$\Gamma(x)$ Gamma fonksiyonları ile ifadesi kolayca elde edilebilmektedir.

Tek elektronlu H_{pq} matris elemanları: Kinetik enerji matris elemanı (T_{pq} -Kinetik enerji integrali):

$$\begin{aligned} T_{nlm;n'l'm'}^{(\alpha^*)}(\zeta, \zeta', \vec{r}) &= \int \psi_{nlm}^{(\alpha^*)}(\zeta, \vec{r}) - \frac{1}{2} \nabla^2 \psi_{n'l'm'}^{(\alpha^*)}(\zeta', \vec{r}) d^3 r \\ &= \delta_{ll'} \delta_{mm'} T_{nlm;n'l'm'}^{(\alpha^*)}(\zeta, \zeta', r), \end{aligned} \quad (3.88)$$

burada küresel kısmın integrali $\delta_{ll'} \delta_{mm'}$ olur ve radyal kısmın integrali

$$\begin{aligned} T_{nlm;n'l'm'}^{(\alpha^*)}(\zeta, \zeta'; r) &= \int_0^{\infty} R_{nl}^{(\alpha^*)}(\zeta, r) \left\{ \left[-\frac{1}{2} \left[\frac{d^2 R_{n'l'}^{(\alpha^*)}(\zeta', r)}{dr^2} \right] \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{2}{r} \frac{dR_{n'l'}^{(\alpha^*)}(\zeta', r)}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} R_{n'l'}^{(\alpha^*)}(\zeta', r) \right] \right\} dr, \end{aligned} \quad (3.89)$$

ile elde edilmiştir. Burada,

$$R_{nl}^{(\alpha^*)\mu}(\zeta, r) = N(n, q_n^*, p_l^*, \eta) e^{-\zeta r} r^{\mu(l+k)}, \quad (3.90)$$

radyal fonksiyonda bulunan katsayılar:

$$N(n, q_n^*, p_l^*, \eta) = (2\zeta)^{k+l+\frac{3}{2}} \frac{1}{\Gamma(p_l^*+1)} \left[\frac{\Gamma(q_n^*+1)}{2n^{\alpha^*}(\eta)!} \right]^{\frac{1}{2}} \sum_{k=0}^{\eta} \frac{(-[\eta])_k}{(p_l^*+1)_k k!}, \quad (3.91)$$

şeklindedir. T_{pq} -Kinetik enerji integrali:

$$\begin{aligned}
T_{n_l m_l; n'_l m'_l}^{(\alpha^*)}(\zeta, \zeta', r) &= -\frac{1}{2} N(n, q_n^*, p_l^*, \eta) N(n', q'_n, p'_l, \eta') \\
&\times \left[2\mu(l' + k') + \mu^2(k' + l')^2 - \mu - l'(l' + 1) \right] \int_0^\infty r^{\mu(l+k+l'+k')} e^{-(\zeta+\zeta')r^\mu} dr \\
&- \left(2\zeta'\mu^2(l' + k') + 2\zeta'\mu + \zeta'(\mu^2 - \mu) \right) \int_0^\infty r^{\mu(l+k+l'+k')+\mu} e^{-(\zeta+\zeta')r^\mu} dr \\
&+ \zeta'^2 \mu^2 \int_0^\infty r^{\mu(l+k+l'+k')+2\mu} e^{-(\zeta+\zeta')r^\mu} dr,
\end{aligned} \tag{3.92}$$

(3.86) tipinde aşağıda tanımlanan ve çözümleri ile verilen üç çeşit integralden (I_0, I_1, I_2) oluşmaktadır.

$$I_0 = \int_0^\infty r^{\mu(l+k+l'+k')} e^{-(\zeta+\zeta')r^\mu} dr = \frac{1}{\mu} \frac{1}{(\zeta + \zeta')^{\frac{\mu(l+k+l'+k')+1}{\mu}}} \Gamma\left[\frac{\mu(l+k+l'+k')+1}{\mu}\right], \tag{3.93}$$

$$I_1 = \int_0^\infty r^{\mu(l+k+l'+k')+\mu} e^{-(\zeta+\zeta')r^\mu} dr = \frac{1}{\mu} \frac{1}{(\zeta + \zeta')^{\frac{\mu(l+k+l'+k')+\mu+1}{\mu}}} \Gamma\left[\frac{\mu(l+k+l'+k')+\mu+1}{\mu}\right], \tag{3.94}$$

$$I_2 = \int_0^\infty r^{\mu(l+k+l'+k')+2\mu} e^{-(\zeta+\zeta')r^\mu} dr = \frac{1}{\mu} \frac{1}{(\zeta + \zeta')^{\frac{\mu(l+k+l'+k')+2\mu+1}{\mu}}} \Gamma\left[\frac{\mu(l+k+l'+k')+2\mu+1}{\mu}\right], \tag{3.95}$$

integralleri (3.92)'de yerine konulduğunda kinetik enerji integrali:

$$\begin{aligned}
T_{n_l m_l; n'_l m'_l}^{(\alpha^* \mu)}(\zeta, \zeta', r) &= -\frac{1}{2} N(n, q_n^*, p_l^*, \eta) N(n', q'_n, p'_l, \eta') \\
&\times \left[2\mu(l' + k') + \mu^2(k' + l')^2 - \mu - l'(l' + 1) \right] I_0 \\
&- \left(2\zeta'\mu^2(l' + k') + 2\zeta'\mu + \zeta'(\mu^2 - \mu) \right) I_1 + \zeta'^2 \mu^2 I_2,
\end{aligned} \tag{3.96}$$

şeklinde bulunur. Elektron-çekirdek arası etkileşim matris elemanı (U_{pq} -Çekirdeğe çekim integrali):

$$\begin{aligned}
U_{nlm,n'l'm'}^{(\alpha^*\mu)}(\zeta, \zeta', \vec{r}) &= \int \psi_{nlm}^{(\alpha^*\mu)*}(\zeta, \vec{r}) \left(-\frac{Z}{r}\right) \psi_{n'l'm'}^{(\alpha^*\mu)}(\zeta', \vec{r}) d^3r \\
&= \delta_{l'l'} \delta_{mm'} \int R_{nl}^{(\alpha^*\mu)}(\zeta, r) \left(-\frac{Z}{r}\right) R_{n'l'}^{(\alpha^*\mu)}(\zeta', r) r^2 dr,
\end{aligned} \tag{3.97}$$

şeklindedir, burada $R_{nl}^{(\alpha^*\mu)}$ yerine (3.90) ifadesi kullanılırsa,

$$\begin{aligned}
U_{nlm,n'l'm'}^{(\alpha^*\mu)}(\zeta, \zeta', r) &= \int R_{nl}^{(\alpha^*\mu)}(\zeta, r) \left(-\frac{Z}{r}\right) R_{n'l'}^{(\alpha^*\mu)}(\zeta', r) r^2 dr \\
&= (-Z) N(n, q_n^*, p_l^*, \eta) N(n', q_n'^*, p_l'^*, \eta') \int_0^\infty r^{\mu(l+k+l'+k')+1} e^{-(\zeta+\zeta')r^\mu} dr,
\end{aligned} \tag{3.98}$$

(3.86) yardımıyla integral alınıp $N(n, q_n^*, p_l^*, \eta)$ ve $N(n', q_n'^*, p_l'^*, \eta')$ katsayıları açık şekilde yazılarak aşağıdaki gibi elde edilir:

$$\begin{aligned}
U_{nlm,n'l'm'}^{(\alpha^*\mu)}(\zeta, \zeta', \vec{r}) &= (-Z) \delta_{l'l'} \delta_{mm'} \frac{1}{\Gamma(p_l^*+1)\Gamma(p_l'^*+1)} \left[\frac{\Gamma(q_n^*+1)\Gamma(q_n'^*+1)}{2n^{\alpha^*}(\eta)! 2n'^{\alpha^*}(\eta')!} \right]^{\frac{1}{2}} \\
&\times \sum_{k=0}^{\eta} \sum_{k'=0}^{\eta'} \frac{(-[\eta])_k (-[\eta']_{k'})}{(p_l^*+1)_k k! (p_l'^*+1)_{k'} k'!} (2\zeta)^{k+l+\frac{3}{2}} (2\zeta')^{k'+l'+\frac{3}{2}} \\
&\times \frac{1}{\mu} \frac{1}{(\zeta+\zeta')^{\frac{\mu(l+k+l'+k')+2}{\mu}}} \Gamma\left(\frac{\mu(l+k+l'+k')+2}{\mu}\right).
\end{aligned} \tag{3.99}$$

İki elektronlu J_{rs}^{pq} -elektronlar arası Coulomb etkileşme integrali:

$$\begin{aligned}
J_{n_1 l_1 m_1, n_1' l_1' m_1'; n_2 l_2 m_2, n_2' l_2' m_2'}^{(\alpha^*\mu)\nu}(\zeta_1, \zeta_1', \vec{r}_1; \zeta_2, \zeta_2', \vec{r}_2) \\
= \int_0^\infty \int_0^\infty \psi_{n_1 l_1 m_1}^{(\alpha^*\mu)*}(\zeta_1, \vec{r}_1) \psi_{n_1' l_1' m_1'}^{(\alpha^*\mu)}(\zeta_1', \vec{r}_1) \frac{r_{<}^\nu}{r_{>}^{\nu+1}} \psi_{n_2 l_2 m_2}^{(\alpha^*\mu)}(\zeta_2, \vec{r}_2) \psi_{n_2' l_2' m_2'}^{(\alpha^*\mu)*}(\zeta_2', \vec{r}_2) dv_1 dv_2,
\end{aligned} \tag{3.100}$$

radyal kısmı:

$$\begin{aligned}
J_{n_1 l_1, n_1' l_1'; m_2 l_2, m_2' l_2'}^{(\alpha^* \mu) \nu} (\zeta_1, \zeta_1', r_1; \zeta_2, \zeta_2', r_2) &= \int_0^\infty \int_0^\infty R_{n_1 l_1}^{(\alpha^* \mu)} (\zeta_1, r_1) R_{n_1' l_1'}^{(\alpha^* \mu)} (\zeta_1', r_1) \\
&\quad \times \frac{r_1^\nu}{r_1^{\nu+1}} R_{m_2 l_2}^{(\alpha^* \mu)} (\zeta_2, r_2) R_{m_2' l_2'}^{(\alpha^* \mu)} (\zeta_2', r_2) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \\
&= N(n_1, q_{n_1}^*, p_{l_1}^*, \eta_1) N(n_1', q_{n_1'}^*, p_{l_1'}^*, \eta_1') N(n_2, q_{n_2}^*, p_{l_2}^*, \eta_2) N(n_2', q_{n_2'}^*, p_{l_2'}^*, \eta_2') \\
&\quad \times \sum_{k_1=0}^{\eta_1} \sum_{k_1'=0}^{\eta_1'} \sum_{k_2=0}^{\eta_2} \sum_{k_2'=0}^{\eta_2'} \frac{(-[\eta_1]_{k_1}) (-[\eta_1']_{k_1'}) (-[\eta_2]_{k_2}) (-[\eta_2']_{k_2'})}{(p_{l_1}^* + 1)_{k_1} (p_{l_1'}^* + 1)_{k_1'} (p_{l_2}^* + 1)_{k_2} (p_{l_2'}^* + 1)_{k_2'} k_1! k_1'! k_2! k_2'!} \\
&\quad \times (2\zeta_1)^{k_1} (2\zeta_1')^{k_1'} (2\zeta_2)^{k_2} (2\zeta_2')^{k_2'} \int_0^\infty \int_0^\infty r_1^{\mu(k_1+k_1'+l_1+l_1')+2} e^{-(\zeta_1+\zeta_1')r_1^\mu} \frac{r_1^\nu}{r_1^{\nu+1}} r_2^{\mu(k_2+k_2'+l_2+l_2')+2} e^{-(\zeta_2+\zeta_2')r_2^\mu} dr_1 dr_2,
\end{aligned} \tag{3.101}$$

şeklinde dir. Burada integral içinde kalan kısım:

$$\int_0^\infty \int_0^\infty r_1^{\mu(k_1+k_1'+l_1+l_1')+2} e^{-(\zeta_1+\zeta_1')r_1^\mu} \frac{r_1^\nu}{r_1^{\nu+1}} r_2^{\mu(k_2+k_2'+l_2+l_2')+2} e^{-(\zeta_2+\zeta_2')r_2^\mu} dr_1 dr_2, \tag{3.102}$$

$$\frac{r_1^\nu}{r_1^{\nu+1}} \begin{cases} \frac{r_1^\nu}{r_2^{\nu+1}} \Rightarrow r_1 < r_2, \\ \frac{r_2^\nu}{r_1^{\nu+1}} \Rightarrow r_2 < r_1, \end{cases} \tag{3.103}$$

olacak şekilde Laplace açılımına göre iki bölgeye ayrılarak çözülebilen integral ifadesine benzer olmaktadır. Bu integral ve ${}_2F_1(a; b; c; z)$ hipergeometrik fonksiyonlar ile çözümü:

$$\begin{aligned}
\int_0^\infty \int_0^\infty r_1^\nu e^{-\zeta_1 r_1^\mu} \frac{r_1^\nu}{r_1^{\nu+1}} r_2^\nu e^{-\zeta_2 r_2^\mu} dr_1 dr_2 &= \frac{1}{\mu} \frac{\Gamma\left(\frac{\nu+\nu'+1}{\mu}\right)}{(\zeta+\zeta')^\mu} \left[\frac{1}{\nu+l+1} {}_2F_1\left(1; \frac{\nu+\nu'+1}{\mu}; \frac{\mu+\nu+l+1}{\mu}; \frac{\zeta}{\zeta+\zeta'}\right) \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{\nu'+l+1} {}_2F_1\left(1; \frac{\nu+\nu'+1}{\mu}; \frac{\mu+\nu'+l+1}{\mu}; \frac{\zeta'}{\zeta+\zeta'}\right) \right],
\end{aligned} \tag{3.104}$$

şeklinde dir. (3.102) integralinin (3.104) ile karşılaştırılmasından bulunan,

$$\begin{aligned}
\nu &= \mu(k_1 + k_1' + l_1 + l_1') + 2, \\
\zeta &= \zeta_1 + \zeta_1', \\
\nu' &= \mu(k_2 + k_2' + l_2 + l_2') + 2, \\
\zeta' &= \zeta_2 + \zeta_2', \\
l &= \nu \text{ ve } \mu = \mu,
\end{aligned} \tag{3.105}$$

değişkenleri çözümde yerine koyularak radyal integralin hipergeometrik fonksiyonlarla analitik ifadesi açık şekilde:

$$\begin{aligned}
& J_{n_1 l_1, n_1' l_1'; n_2 l_2, n_2' l_2'}^{(\alpha^* \mu) \nu} (\zeta_1, \zeta_1', r_1; \zeta_2, \zeta_2', r_2) \\
&= (2\zeta_1)^{\frac{3}{2}} (2\zeta_1')^{\frac{3}{2}} (2\zeta_2)^{\frac{3}{2}} (2\zeta_2')^{\frac{3}{2}} \left[\frac{\Gamma(q_{n_1}^* + 1) \Gamma(q_{n_1}^{*'} + 1) \Gamma(q_{n_2}^* + 1) \Gamma(q_{n_2}^{*'} + 1)}{(2n_1)^{\alpha^*} \eta_1! (2n_1')^{\alpha^*} \eta_1'! (2n_2)^{\alpha^*} \eta_2! (2n_2')^{\alpha^*} \eta_2'!} \right]^{\frac{1}{2}} \\
&\times \frac{(2\zeta_1)^{l_1} (2\zeta_1')^{l_1'} (2\zeta_2)^{l_2} (2\zeta_2')^{l_2'}}{\Gamma(P_1^* + 1) \Gamma(P_1^{*'} + 1) \Gamma(P_2^* + 1) \Gamma(P_2^{*'} + 1)} \\
&\times \sum_{k_1=0}^{\eta_1} \sum_{k_1'=0}^{\eta_1'} \sum_{k_2=0}^{\eta_2} \sum_{k_2'=0}^{\eta_2'} \frac{(-[\eta_1]_{k_1}) (-[\eta_1']_{k_1'}) (-[\eta_2]_{k_2}) (-[\eta_2']_{k_2'})}{(p_1^* + 1)_{k_1} (p_1^{*'} + 1)_{k_1'} (p_2^* + 1)_{k_2} (p_2^{*'} + 1)_{k_2'} k_1! k_1'! k_2! k_2'!} \\
&\times (2\zeta_1)^{k_1} (2\zeta_1')^{k_1'} (2\zeta_2)^{k_2} (2\zeta_2')^{k_2'} \frac{1}{\mu} \frac{\Gamma\left(\frac{\mu(k_1 + k_1' + l_1 + l_1' + k_2 + k_2' + l_2 + l_2') + 5}{\mu}\right)}{(\zeta_1 + \zeta_1' + \zeta_2 + \zeta_2')^{\frac{\mu(k_1 + k_1' + l_1 + l_1' + k_2 + k_2' + l_2 + l_2') + 5}{\mu}}}} \\
&\times \left[\frac{1}{\mu(k_1 + k_1' + l_1 + l_1') + \nu + 3} \right. \\
&\times {}_2F_1 \left(1; \frac{\mu(k_1 + k_1' + l_1 + l_1' + k_2 + k_2' + l_2 + l_2') + 5}{\mu}; \frac{\mu(k_1 + k_1' + l_1 + l_1') + \mu + \nu + 3}{\mu}; \frac{\zeta_1 + \zeta_1'}{\zeta_1 + \zeta_1' + \zeta_2 + \zeta_2'} \right) \\
&+ \frac{1}{\mu(k_2 + k_2' + l_2 + l_2') + \nu + 3} \\
&\left. \times {}_2F_1 \left(1; \frac{\mu(k_1 + k_1' + l_1 + l_1' + k_2 + k_2' + l_2 + l_2') + 5}{\mu}; \frac{\mu(k_2 + k_2' + l_2 + l_2') + \mu + \nu + 3}{\mu}; \frac{\zeta_2 + \zeta_2'}{\zeta_1 + \zeta_1' + \zeta_2 + \zeta_2'} \right) \right], \tag{3.106}
\end{aligned}$$

elde edilir. İki elektronlu integrallerin ikincisi olan K_{rs}^{pq} -değiş-tokuş integralinin radyal kısmı:

$$\begin{aligned}
& K_{n_1 l_1, n_1' l_1'; n_2 l_2, n_2' l_2'}^{(\alpha^* \mu) \nu} (\zeta_1, \zeta_1', r_1; \zeta_2, \zeta_2', r_2) \\
&= \int_0^\infty \int_0^\infty R_{n_1 l_1}^{(\alpha^* \mu)}(\zeta_1, r_1) R_{n_2' l_2'}^{(\alpha^* \mu)}(\zeta_1', r_1) \frac{r_1^\nu}{r_1^{\nu+1}} R_{n_2 l_2}^{(\alpha^* \mu)}(\zeta_2, r_2) R_{n_1' l_1'}^{(\alpha^* \mu)}(\zeta_2', r_2) dv_1 dv_2, \tag{3.107}
\end{aligned}$$

1. ve 2. elektronun yeri değiştirilip aynı şekilde integrallenebilir. Tek ve iki elektronlu integrallerin çözümünde faydalanılan ve burada (3.86 ve 3.104) ile verilen temel integral çözümleri (Koga ve Kanayama, 1997) çalışmasından alınmıştır.

İki elektronlu Coulomb etkileşme integralinin küresel kısmınının çözümü için, 1. elektron üzerinden alınan integral, ikinci elektrona etkileşim potansiyeli (I_{pr}) olarak tanımlanır. İntegralin ifadesi:

$$J_{rs}^{pq} = \int_0^{\infty} I_{pr}(\zeta_1, \zeta'_1, \vec{r}_1) \psi_q^{(\alpha^* \mu)}(\zeta_2, \vec{r}_2) \psi_s^{(\alpha^* \mu)*}(\zeta'_2, \vec{r}_2) dv_2, \quad (3.108)$$

burada,

$$I_{pr}(\zeta_1, \zeta'_1, \vec{r}_2) = \int_0^{\infty} \psi_{n_1 l_1 m_1}^{(\alpha^* \mu)*}(\zeta_1, \vec{r}_1) \psi_{n_1' l_1' m_1'}^{(\alpha^* \mu)}(\zeta'_1, \vec{r}_1) \frac{1}{r_{21}} dv_1, \quad (3.109)$$

ile tanımlanan potansiyele bağlı olarak verilir. Potansiyelin küresel koordinatlarda Laplace açılımı:

$$\frac{1}{r_{21}} = \sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} \frac{4\pi}{2\nu+1} \frac{r_{<}^{\nu}}{r_{>}^{\nu+1}} S_{\nu\sigma}(\theta_1, \varphi_1) S_{\nu\sigma}^*(\theta_2, \varphi_2), \quad (3.110)$$

(3.109)'da yerine yazılarak (3.110) integrali,

$$\begin{aligned} J_{n_1 l_1, n_1' l_1'; n_2 l_2, n_2' l_2'}^{(\alpha^* \mu) \nu}(\zeta_1, \zeta'_1, \vec{r}_1; \zeta_2, \zeta'_2, \vec{r}_2) \\ = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} S_p^*(\theta_1, \varphi_1) S_r(\theta_1, \varphi_1) \sum_{L=|l-l'|}^{l+l'} \sum_{\sigma=-L}^L \frac{4\pi}{2L+1} S_{LM}(\theta_1, \varphi_1) S_{LM}^*(\theta_2, \varphi_2) \\ \times S_q(\theta_1, \varphi_1) S_s^*(\theta_1, \varphi_1) R_{n_1 l_1}^{(\alpha^* \mu)}(\zeta_1, r_1) R_{n_1' l_1'}^{(\alpha^* \mu)}(\zeta'_1, r_1) \\ \times \frac{r_{<}^{\nu}}{r_{>}^{\nu+1}} R_{n_2 l_2}^{(\alpha^* \mu)}(\zeta_2, r_2) R_{n_2' l_2'}^{(\alpha^* \mu)}(\zeta'_2, r_2) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 d\Omega_1 d\Omega_2, \end{aligned} \quad (3.111)$$

şeklinde elde edilir. Burada ortaya çıkan $S_{lm}(\theta, \varphi)$ gerçel veya küresel harmonikler çarpımı geliştirilmiş Gaunt katsayısı $C^{L|M|}$ ve $A_{mm'}^M$ katsayıları ile açılım şeklinde ifade edilebilmektedir (Guseinov, 1995a; Guseinov ve Mamedov, 2005).

$$\oint S_{l_1 m_1}^*(\theta_1, \varphi_1) S_{l_1' m_1'}(\theta_1, \varphi_1) S_{LM}^*(\theta_1, \varphi_1) d\Omega_1 = \sum_{L=|l-l'|}^{l+l'} \sum_{\sigma=-L}^L \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}} C^{L|M|}(l_1 m_1, l_1' m_1') A_{m_1 m_1'}^M, \quad (3.112)$$

açılımı (3.111) integralinde kullanılırsa integral ifadesi:

$$\begin{aligned}
& J_{n_1 l_1, n_1' l_1'; n_2 l_2, n_2' l_2'}^{(\alpha^* \mu) \nu} (\zeta_1, \zeta_1', \vec{r}_1; \zeta_2, \zeta_2', \vec{r}_2) \\
&= \sum_L' \sum_{M=-L}^L C^{L|M|} (l_1 m_1, l_1' m_1') A_{m_1 m_1'}^M C^{L|M|} (l_2 m_2, l_2' m_2') A_{m_2 m_2'}^M \\
&\times J_{n_1 l_1, n_1' l_1'; n_2 l_2, n_2' l_2'}^{(\alpha^* \mu) \nu} (\zeta_1, \zeta_1', r_1; \zeta_2, \zeta_2', r_2),
\end{aligned} \tag{3.113}$$

şeklinde bulunur.

Yukarıda \sum_L' ile gösterilen toplam $\max[|l_1 + l_1'|, |l_2 + l_2'|] \leq L \leq \min[|l_1 + l_1'|, |l_2 + l_2'|]$ aralığında çift olarak artan indisler ile yapılır. $S_{lm}(\theta, \varphi)$ 'ler için geçerli açılım katsayıları, Gaunt açılımından faydalanılarak (Gaunt, 1929):

$$S_{lm}^*(\theta, \varphi) S_{l'm'}(\theta, \varphi) = \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^L d^{LM} (lm, l'm') S_{LM}^*(\theta, \varphi), \tag{3.114}$$

şeklinde tanımlanır. Burada d^{LM} -açılım katsayıları:

$$d^{LM} (lm, l'm') = \oint S_{lm}^*(\theta, \varphi) S_{l'm'}(\theta, \varphi) S_{LM}^*(\theta, \varphi) d\Omega, \tag{3.115}$$

integralinden bulunur.

$$\begin{aligned}
d^{LM} (lm, l'm') &= \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}} C^{L|M|} (lm, l'm') \\
&\times \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{2\pi} \begin{Bmatrix} \cos |m| \varphi \\ \sin |m| \varphi \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \cos |m'| \varphi \\ \sin |m'| \varphi \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \cos |M| \varphi \\ \sin |M| \varphi \end{Bmatrix} d\varphi,
\end{aligned} \tag{3.116}$$

burada $C^{L|M|}$ katsayısı $P_{l|m|}$ (2.11) ile tanımlı normalize edilmiş Assosiyel Legendre fonksiyonları ile aşağıdaki gibi verilir (Bethe ve Salpeter, 1957):

$$C^{L|M|} (lm, l'm') = \sqrt{\frac{2}{2L+1}} \int_{-1}^1 P_{l|m|}(x) P_{l'|m'}(x) P_{l|M|}(x) dx, \tag{3.117}$$

(3.113) ile verilen integralde $A_{m_1 m'_1}^M$ katsayısı:

$$A_{m_1 m'_1}^M = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(2 - |\eta_{mm'}^{m-m'}| \right)^{\frac{1}{2}} \delta_{M, \varepsilon |m-m'|} + \frac{1}{\sqrt{2}} \eta_{mm'}^{m-m'} \delta_{M, \varepsilon |m+m'|}, \quad (3.118)$$

şeklinde tanımlıdır, burada ε 'nin işareti,

$$\varepsilon = \begin{cases} m \times m' \geq 0 \Rightarrow +1, \\ m \times m' < 0 \Rightarrow -1, \end{cases} \quad (3.119a)$$

şartları ile belirlenir ve $\eta_{mm'}^{m-m'}$ katsayısı ise:

$$\eta_{mm'}^{m \pm m'} = \begin{cases} m \times m' \times (m \pm m') = 0 \Rightarrow 0, \\ m \times m' \times (m \pm m') > 0 \Rightarrow (+1), \\ m \times m' \times (m \pm m') < 0 \Rightarrow (-1), \end{cases} \quad (3.119b)$$

şartlarını sağlayacak şekilde değerler almaktadır. Böylece, $A_{m_1 m'_1}^M$ 'in sıfırdan farklı olan iki durumuna bağlı olarak ortaya çıkan iki tür Gaunt katsayısı $C^{L|M|}$ Slater katsayıları ile:

$$C^{L|M|}(lm, l'm') = \begin{cases} C^{L|m+m'|}(lm, l'm') = C^L(lm, l'm'), \\ C^{L|m-m'|}(lm, l'm') = C^L(lm, l'-m'), \end{cases} \quad (3.120)$$

şeklinde tanımlanır. Faktöriyeler kullanılarak hesaplanan Slater katsayıları $C^L(lm, l'm')$ tablo halinde literatürden bulunabilir (Condon ve Shortley, 1970). Binomial fonksiyonlar daha kullanışlı olduğundan Gaunt Katsayısı:

$$\begin{aligned} C^L(lm, l'm') &= \delta_{M, m-m'} (-1)^{g-(l'-m')+\frac{(|m|+|m'|+|M|)}{2}} \frac{F_{g-l}(2g-l-l')F_L(g)}{(2g+1)F_{2L}(g)} \\ &\times \left[\frac{(2l+1)(2l'+1)F_{l+m}(l+l'+M)F_{l+l'+M}(2L+l+l'+M)}{F_{l-m}(l+l'-M)F_{l+l'-M}(2L+l+l'+M)F_{L+M}(2L+2M)} \right]^{\frac{1}{2}} \\ &\times \sum_i \frac{(-1)^i F_i(l+m+i)F_{l-m-i}(l+l'-L)F_{l+l'-L}(l+l'+M)F_{L-M-i}(l'-m'+L-M-t)}{F_{l+m}(l+l'+M)}, \end{aligned} \quad (3.121)$$

şeklinde verilir. Burada $g = (l + l' + L) / 2$, $M = m - m'$ ve toplamın sınırları $\max[0, L - m - l'] \leq t \leq \min[l - |m|, L - M, L - m + l']$ ile verilir. Gaunt katsayısının sıfırdan farklı değerlerini hesaplayabilmek için kuantum sayılarının alabileceği değerler: $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$, $0 \leq l' \leq l$ ve $-l' \leq m' \leq l'$ kısıtlamaları içermektedir. Açısal momentum vektör toplamlarındaki şartlar dikkate alındığında $l - l' \leq L \leq l + l'$, $|m - m'| \leq L$ ve $l + l' + L = 2n$, $n = 1, 2, \dots$ (tam ve çift sayı) olma şartları bulunur. Gaunt katsayılarında simetrik olma durumları:

$$C^L(lm, l'm') = C^L(l'm', lm) = C^L(l - m, l' - m') = \sqrt{\frac{2l+1}{2L+1}} C^L(Lm - m', l' - m'), \quad (3.122)$$

dikkate alınarak hesaplama kolaylığı sağlanabilir (Guseinov, 1995; Guseinov ve Mamedov, 2005). Gaunt katsayılarının hesaplanmasında kısıtlama ve simetri özelliklerinin dikkate alınması ile kolaylık sağlayacak şartlar en geniş kapsamda (Ertürk, 2011) çalışmasında verilmiştir.

Literatürde Condon ve Shortley (1970) kompleks küresel harmonikler için Gaunt katsayılarını $(Y_{lm}^* = (-1)^m Y_{l-m})$ fazında kullanmıştır, burada kullanılan fazda $(-1)^m$ çarpanı bulunmamaktadır (Guseinov, 1970).

İki elektronlu integralin küresel kısmının analitik ifadesi genelleştirilmiş Gaunt katsayıları (3.113)'te yerine konularak elde edilebilir. Matris elemanları BHFR hesaplamaları için kullanılacak programın hafızasına kayıt edilerek ilk önce tahmini parametreler ile "Toplam enerjinin kaba değerleri" hesaplanır ve orbitaller için oluşturulan doğrusal toplam katsayılarına varyasyon uygulanarak minimum toplam enerji değerini veren en uygun parametreler belirlenir. En uygun parametrelerin belirlenebilmesi için yineleme işlemlerine istenilen hassasiyet sağlanana kadar devam edilir. Bir sonraki bölümde yapılan BHFR hesaplamaları için hazırlanan programın kullanımı, baz fonksiyonu için varyasyonel parametrelerin elde edilişi ve program ile elde edilebilecek sonuçlar hakkında detaylı bilgi verilmiştir.

3.2.3. Bilgisayarlı Hesaplamalar ve Baz Fonksiyonu için Varyasyonel

Parametrelerinin Elde Edilmesi

Tez çalışmasında gerçekleştirilen atom elektronik yapı hesaplamalarında BHFR kuramına uygun olarak Mathematica 8.1 paket programında hazırlanmış olan hesaplama programı kullanılmıştır (Ertürk, 2011). Yeni önerilen baz fonksiyonu ile hesaplama yapabilmek için yukarıda elde edilen matris elemanlarının (tek ve iki elektronlu integraller) programa uyumu sağlanarak toplam enerji, orbital enerji, virial oranları, orbitaller için doğrusal kombinasyon katsayıları ve baz fonksiyonu için optimize edilmiş parametrelerin elde edilebildiği program oluşturulmuştur.

Bu programla atom özelliklerinin hesaplanabilmesi için öncelikle programa “INPUT” olarak tanıtılması gereken veriler aşağıda verilmiştir:

- Dolu orbital sayısı (elektronik dizge için),
- Atom çekirdek yükü,
- Baz fonksiyonu için gerekli her kabuğa ait perdelenme sabitleri için rastgele değerler (Başka bir baz fonksiyonu için elde bulunan parametreler başlangıçta kullanılarak optimizasyonda kolaylık sağlanabilmektedir),
- Özelliği hesaplanacak atoma ait tüm kuantum sayıları,
- Atoma özel olarak hesaplanan vektör çiftlenim izdüşüm katsayıları.

Program çalıştırıldığında ilk olarak orbitaller için doğrusal toplam katsayıları (C_{pi}) ve orbital enerjileri OE (ε_i) bulunur ve buna bağlı olarak atom toplam enerji ortalama değeri (E_{Top}) atomik birimlerde hesaplanır. Kinetik enerji (E_{Kin}) ve potansiyel enerji (E_{Pot}) ortalama değerleri kullanılarak küresel simetrik Coulomb alanında hareket eden elektron sisteminin sağlanması gereken virial oranı (VO) şartı:

$$Virial\ oranı = \frac{E_{Pot}}{E_{Kin}} = -2 \quad (3.123)$$

hesaplanarak sonucun hassasiyeti test edilebilmektedir (Greiner, 2001; Wilson, 1981). Hesaplamalarda virial oranının 7 ve daha fazla basamağa kadar hassasiyetine dikkat edilmiştir.

Toplam enerjinin minimum olduğu durum baz fonksiyonu için uygun parametrelerin seçilmesine bağlı olduğundan öncelikle bu parametrelerin belirlenmesi gerekmektedir. Bu

nedenle, optimizasyon işlemi için öncelikle tüm atom integralleri bilgisayarın hafızasına kaydedilir. Mathematica 8.1 programında hazır olarak bulunan ve “Newton”, “QuasiNewton”, “ConjugeGradient” ve “PrincipalAxis” komutları ile ulaşılabilen yinelemeye (iterasyon) dayalı optimizasyon işlemleri sonuçta istenilen hassasiyete ulaşmaya kadar tekrarlanır. VO kontrol edilerek sonuçlar (toplam enerji, orbital enerji, baz fonksiyonu için en uygun parametreler) ile birlikte kaydedilir.

Toplam enerjinin minimumluğuna dayalı gerçekleştirilen optimizasyon işleminde diklik (ortogonallık) şartı:

$$C^\dagger SC = I, \quad (3.124)$$

için doğrusal kombinasyon katsayıları yerine,

$$C = S^{-\frac{1}{2}}, \quad (3.125)$$

şeklinde örtme matrisinden elde edilen $S^{-\frac{1}{2}}$ matrisi kullanılır. Böylece baz fonksiyonunda yer alan $(\mu^*, \alpha^*, \zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_N)$ parametreler toplam enerjiyi minimum verecek şekilde belirlenmiş olur. Optimizasyonu yapılacak parametreler için tanımlanan aralık için başlangıçta geniş daha sonra daha dar bir aralık kullanılarak işlemler daha hızlı gerçekleştirilebilmektedir.

Doğrusal kombinasyon katsayıları ve baz fonksiyonunda en uygun parametreler ile yaklaşık olarak elde edilen analitik çözüm kullanılarak molekül incelemeleri ya da istenilen fiziksel özelliğin incelenmesi mümkün olmaktadır. Bu çalışmada toplam enerji hesaplamaları yapılarak literatürde bulunan bazı baz fonksiyonlarından elde edilmiş sonuçlar ile karşılaştırılmış ve $\psi^{(\alpha^*, \mu)}$ -GÖSÜTF baz fonksiyonlarının elektronik yapı hesaplamalarındaki etkinliği değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Bölüm 4.2’de tartışılmıştır.

BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. ÖS ve DÖS Kuvvet Serilerinin Sonuçları ve Yakınsaklıkları

Moleküler elektronik yapı incelemelerinde kesirli üstel fonksiyonların kullanımında matematiksel kolaylık sağlayan DÖS ve ÖS kuvvet serilerinin özellikleri materyal ve yöntem bölümünde incelenmiştir. Literatürde benzer amaçla faydalanılan tek bölge toplama teoremlerinden farklı olarak, bu yöntemde herhangi bir kesirli indisli üstel fonksiyonun tam indisli üstel fonksiyonlar cinsinden ifade edilebilmektedir. Böylece, kesirli indisli üstel fonksiyonlar (baz fonksiyonları ya da etkileşim potansiyelleri) ile tanımlı çok merkezli moleküler integraller, literatürde bulunan tam sayılı üstel fonksiyonlar ile bilinen ifadelerine indirgenebilmektedir.

ÖS ve DÖS kuvvet serileri tamlık özelliğine sahip ÖSP ve DÖSP polinomlardan elde edildiğinden yakınsaklığın sağlanacağına şüphe yoktur. Ancak yöntemin hızlı hesaplamaya olanak sağlaması için yakınsaklık az sayıda terim dikkate alınarak elde edilmelidir. Başka bir deyişle yakınsaklığın çabuk elde edilmesi gerekmektedir. Seri açılım için kullanılan fonksiyonun özelliğine bağlı olarak yakınsaklığın geç sağlanması problemi ortaya çıkmaktadır. Örneğin; GTO'lar fiziksel kaynağı olmayan matematiksel fonksiyonlar olduğundan, fiziksel özellik incelemelerinde kullanıldıklarında yakınsaklıkları kötü olmaktadır.

ÖS ve DÖS kuvvet serilerinde fiziksel kaynağı belli olan ÖSP ve DÖSP kullanıldığında fiziksel problemlerde bu seriler ile yakınsaklığın daha hızlı sağlanacağı öngörülmüştür. Ayrıca, kuvvet serileri α^* öz-sürtünme kuantum sayısının $\infty < \alpha^* \leq 3$ aralığında sonsuz sayıda tam veya kesirli değerleri için türetilenmektedir. Seriyeye açılacak ifade tek çeşit değil sonsuz sayıda seri açılımdan elde edilebilmektedir. Böylece seriyeye açılacak ifadenin farklı α^* değerleri ile seri açılımı elde edilip bunlardan en yakınsak olanın seçilebilmesi mümkündür. En yakınsak olan seçilerek hesaplamaların daha hızlı ve kolay yapılabilmesi sağlanabilir. Bu çalışmada seriyeye açılacak ifade, (3.33) ile verilen V -KİCYP'ler merkezci potansiyel ise, $\nu = 0$ durumunda ÖS ve DÖS kuvvet serileri matematiksel olarak tamamen aynı olmaktadır. Ancak merkezci olmayan potansiyel ise, $\nu \neq 0$ olduğunda iki çeşit kuvvet serisi tanımlanabilmektedir. Böylece incelenen problemin doğasına göre önerilen iki çeşit kuvvet serisinden daha yakınsak olanı seçme olanağı da bulunmaktadır.

Bu çalışmada kuvvet serileri χ -KİSTO ve V -KİCYP'lere uygulanarak elde edilen seri ifadeler Bölüm 3.1.1'de gösterilmiştir. Serilerin yakınsaklığının incelenmesi için analitik ifadesi belli olan atomik çekirdeğe çekim integrali seçilmiştir. χ -KİSTO ve V -KİCYP ile tanımlı bu integralde değerlendirme kolaylığı açısından sadece V -KİCYP'lere kuvvet seri açılımı uygulanarak Bölüm 3.1.2'de DÖS kuvvet serisi ile (3.54) ve ÖS kuvvet serisi ile (3.55) yeni seri açılım formülleri bulunmuştur.

(3.33) ile verilen V -KİCYP'ler için $\nu=0$ seçildiğinde merkezci ve $\nu \neq 0$ seçildiğinde ise merkezci olmayan potansiyel olduğu bilinmektedir. Buna ek olarak, V -KİCYP'lerde perdeleme sabiti $\xi=0$ olduğunda küresel simetrik Coulomb benzeri potansiyel (V -KİCP) ve $\xi \neq 0$ olduğunda küresel simetrik olmayan Yukawa benzeri potansiyel (V -KİYP) seçilebilmektedir. Böylece kuvvet serilerinin yakınsaklığı ve sonuçların hassasiyetinin incelenebileceği dört farklı durum bulunur.

Burada hassasiyetin belirlenebilmesi için iki çeşit kuvvet serisi kullanılarak elde edilen sonuçlar analitik ifadeden elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Yakınsaklık incelemelerinde kullanmak üzere; (3.52) ile verilen atomik çekirdeğe çekim integralinin radyal kısmının analitik ifadesi, (3.54) ve (3.55) ile verilen kuvvet serileri ile elde edilen ifadeler kullanılarak analitik değerden farkları (Δ) ve yakınsaklık oranları (Λ) aşağıdaki gibi tanımlanmıştır.

Analitik-DÖS:

$$\Delta_{n^*n'^*}^{(\alpha^*)\mu^*\nu}(\zeta, \zeta'; \xi) = I_{n^*n'^*}^{\mu^*\nu}(\zeta, \zeta'; \xi)_a - I_{n^*n'^*}^{(\alpha^*)\mu^*\nu}(\zeta, \zeta'; \xi)_s, \quad (4.1)$$

analitik-ÖS:

$$\Delta_{n^*n'^*}^{(p_\nu^*)\mu^*\nu}(\zeta, \zeta'; \xi) = I_{n^*n'^*}^{\mu^*\nu}(\zeta, \zeta'; \xi)_a - I_{n^*n'^*}^{(p_\nu^*)\mu^*\nu}(\zeta, \zeta'; \xi)_s, \quad (4.2)$$

DÖS-ÖS:

$$\Delta_{n^*n'^*}^{(\alpha^*)(p_\nu^*)\mu^*\nu}(\zeta, \zeta'; \xi) = I_{n^*n'^*}^{(\alpha^*)\mu^*\nu}(\zeta, \zeta'; \xi)_s - I_{n^*n'^*}^{(p_\nu^*)\mu^*\nu}(\zeta, \zeta'; \xi)_s, \quad (4.3)$$

DÖS/analitik:

$$\Lambda_{n^*n^*}^{(\alpha^*)\mu^*v}(\zeta, \zeta'; \xi) = I_{n^*n^*}^{(\alpha^*)\mu^*v}(\zeta, \zeta'; \xi)_s / I_{n^*n^*}^{\mu^*v}(\zeta, \zeta'; \xi)_a, \quad (4.4)$$

ÖS/analitik:

$$\Lambda_{n^*n^*}^{(p_v^*)\mu^*v}(\zeta, \zeta'; \xi) = I_{n^*n^*}^{(p_v^*)\mu^*v}(\zeta, \zeta'; \xi)_s / I_{n^*n^*}^{\mu^*v}(\zeta, \zeta'; \xi)_a, \quad (4.5)$$

şeklinde hesaplanan Δ değerlerinin sıfır (0)'a, Λ değerlerinin ise bir (1)'e olan yakınlığına göre sonucun hassasiyeti değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.1'de; merkezci ve merkezci olmayan V-KİCP'ler için (3.52), (3.54) ve (3.55) ile hesaplanan atomik çekirdeğe çekim integralinin sonuçları ve yukarıda (4.1), (4.2) ve (4.3) ile tanımlanan “ Δ ” sonuçları sunulmuştur. V-KİYP için $\xi = 2, 24$ seçilerek hesaplanan sonuçlar ise Çizelge 4.2'de gösterilmiştir. Burada ÖS ve DÖS kuvvet serileri ile α^* 'ın $-2 \leq \alpha^* \leq 2$ aralığında tam ve kesirli değerleri için hesaplamalar yapılmıştır. Böylece aynı toplam üst sınırında (N=sabit seçilerek) seri ifadelerle hesaplanan sonuçlardan analitik sonuca en yakın sonucu veren serinin (α^* değerinin) belirlenmesi mümkün olmaktadır. Burada önce toplam üst sınırı için N=40 seçilerek kaba hesaplamalar yapılmış ve sonra N=80'e yükseltilerek daha hassas sonuçlar elde edilebilmiştir.

Çizelgeler 4.1 ve 4.2'de, hesaplamalardan analitik sonuca en yakın bulunan sonuçlar ve en küçük farklar, **koyu** renkle belirtilmiştir. Burada “ Δ ” sonuçlarının negatif olduğu durumlar da ortaya çıkmaktadır. Farklı işaret ile bulunan sonuçlar, serinin analitik değere tek yönden değil salınım diyebileceğimiz bir şekilde yaklaştığı şeklinde yorumlanabilir. Elde edilen sonuçların hassasiyetinin yorumu farkların işareti dikkate alınmadan, sadece mutlak değerleri dikkate alınarak yapılabilir. Toplam üst sınırı için hem N=40 hem de N=80 seçilerek yapılan hesaplamaların sonucunda ÖS kuvvet serisi ile daha hassas sonuçlar elde edilmiştir. Çizelge 4.1'de $\nu = 0$ durumunda (birbiri ile aynı olan iki seri ile) hem N=40 hem de N=80 için $\alpha^* = -3/2$ değerinde hesaplanan sonuçlar analitik sonuca en yakındır. Burada $\nu = 1$ durumunda ÖS ve DÖS kuvvet serileri birbirinden farklıdır. Bu durumda N=40 için karşılaştırıldığında en hassas sonuç ÖS kuvvet serisi için $\alpha^* = 1/2$ değerinde, DÖS kuvvet serisi için $\alpha^* = -1/2$ değerinde bulunmuştur. Toplam üst sınırı yükseltildiğinde N=80 için yine analitik sonuca en yakın sonuçlara karşılık gelen α^* değerleri aynı kalmaktadır. Ayrıca buradan iki kuvvet serisinin birbirine en yakın

sonuçlarının $\alpha^* = \frac{1}{2}$ değerinde olduğu da görülebilir. Diğer α^* değerlerinde serilerin yakınsaklık sıralaması için ise net bir şey söylenemez, sadece en hassas sonuçların $\alpha^* = 1$ civarında ve kesirli değerlerinde bulunduğu ve negatif değerlere gidildikçe de hassasiyetin azaldığı söylenebilir.

Çizelge 4.2’de yine en hassas sonuçlara bakıldığında ÖS kuvvet serisine ait olduğu görülebilir. $N=40$ için en hassas sonuç ÖS kuvvet serisinin $\alpha^* = 2$ değerinde, DÖS kuvvet serisinin ise $\alpha^* = 1$ değerinde bulunmuştur. Serinin üst sınırı arttırıldığında hem ÖS, hem de DÖS kuvvet serisinde en hassas sonuçlara karşılık gelen α^* değerleri önceki değerlerinden farklı olduğu çizelgeden görülebilir. Yani burada analitik sonuca en yakın sonuçları veren α^* değerleri, toplam üst sınırına göre değişiklik göstermiştir. İki serinin birbirine en yakın sonuçları yine $\alpha^* = \frac{1}{2}$ değerinde bulunmuştur. Burada diğer α^* değerleri için yine negatif değerlere gidildikçe hassasiyetin kötüleştiği görülebilir. Çizelgeler 4.1 ve 4.2’de merkezcil ve merkezcil olmayan potansiyel durumları ($\nu = 0$ ve $\nu = 1$) karşılaştırılırsa, ÖS kuvvet serisi ile elde edilen sonuçların merkezcil olmayan durumda daha iyi olduğu görülebilir. DÖS kuvvet serisi ile elde edilen sonuçlar ise merkezcil olmayan durumda daha kötü bulunmuştur. Çizelgeler birbiri ile karşılaştırıldığında, Çizelge 4.1’deki sonuçlar Çizelge 4.2’deki sonuçlardan daha hassas bulunmuştur. Buradan serilerin V-KİCP durumunda V-KİYP’lerden daha yakınsak olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.1. χ -KİSTO'lar ve V -KİCP ile tanımlı atom çekirdeğe çekim integrallerinin analitik sonuçları- $I_{n^*n^*}^{\mu^*v}$, ve kuvvet serileri ile hesaplanan sonuçları DÖS- $I_{n^*n^*}^{(\alpha^*)\mu^*v}$ ve ÖS- $I_{n^*n^*}^{(p_v^*)\mu^*v}$, analitik sonuçtan $\Delta_{n^*n^*}^{(\alpha^*)\mu^*v}$, $\Delta_{n^*n^*}^{(p_v^*)\mu^*v}$ ve birbirinden $\Delta_{n^*n^*}^{(\alpha^*)(p_v^*)\mu^*v}$ farkları (a.b.)

n^*	n'^*	ζ	ζ'	μ^*	ξ	v	$I_{n^*n^*}^{\mu^*v}$	α^*	$I_{n^*n^*}^{(p_v^*)\mu^*v}$ $N_{\max} = 40$	$I_{n^*n^*}^{(\alpha^*)\mu^*v}$ $N_{\max} = 40$	$\Delta_{n^*n^*}^{(p_v^*)\mu^*v}$ $N_{\max} = 80$	$\Delta_{n^*n^*}^{(\alpha^*)\mu^*v}$ $N_{\max} = 80$	$\Delta_{n^*n^*}^{(\alpha^*)(p_v^*)\mu^*v}$ $N_{\max} = 80$
1,3	2,2	1,6875	2,6906	0,88	0	0	0,999364764	-2	0,999338878		1,167751301E-06		0
								-3/2	0,999364233		9,317594788E-12		0
								-1	0,999370924		-2,537359963E-07		0
								-1/2	0,999366219		-5,827416176E-11		0
								0	0,999359154		1,289800866E-07		0
								1/2	0,999359505		5,064841309E-10		0
								1	0,999374053		-4,705550718E-07		0
								3/2	0,999394460		-7,417237312E-09		0
								2	0,999352644		1,280905536E-06		0
						1	0,576983515	-2	0,576731660	0,573921108	1,778364037E-05	1,929766935E-04	-1,751930531E-04
								-3/2	0,576818695	0,575364188	1,056102079E-05	8,633566006E-05	-7,577463927E-05
								-1	0,576886307	0,576370347	2,907979436E-05	5,574123468E-06	2,045942427E-05
								-1/2	0,576935201	0,576950910	2,429741532E-06	1,104558863E-09	2,428636974E-06
								0	0,576966735	0,577150156	7,126636306E-07	-4,539904216E-06	5,252567847E-06
								1/2	0,576983110	0,577061231	7,046623060E-12	-6,500567758E-09	6,507614381E-09
								1	0,576987572	0,576845513	6,368125539E-06	-1,168267471E-07	-3,439922596E-06
								3/2	0,576984591	0,576748395	-4,345287875E-11	5,290218989E-08	-5,294564277E-08
2	0,576979863	0,577079523	7,939383001E-08	-6,530666984E-06	6,610060814E-06								

Çizelge 4.2. χ -KİSTO'lar ve V -KİYP ile tanımlı atom çekirdeğe çekim integrallerinin analitik sonuçları- $I_{n^*n'^*}^{\mu^*v}$, ve kuvvet serileri ile hesaplanan sonuçları DÖS- $I_{n^*n'^*}^{(\alpha^*)\mu^*v}$ ve ÖS- $I_{n^*n'^*}^{(p_v^*)\mu^*v}$, analitik sonuçtan $\Delta_{n^*n'^*}^{(\alpha^*)\mu^*v}$, $\Delta_{n^*n'^*}^{(p_v^*)\mu^*v}$ ve birbirinden $\Delta_{n^*n'^*}^{(\alpha^*)(p_v^*)\mu^*v}$ farkları (a.b.)

n^*	n'^*	ζ	ζ'	μ^*	ξ	ν	Analitik	α^*	$I_{n^*n'^*}^{(p_v^*)\mu^*v}$ $N_{\max} = 40$	$I_{n^*n'^*}^{(\alpha^*)\mu^*v}$ $N_{\max} = 40$	$\Delta_{n^*n'^*}^{(p_v^*)\mu^*v}$ $N_{\max} = 80$	$\Delta_{n^*n'^*}^{(\alpha^*)\mu^*v}$ $N_{\max} = 80$	$\Delta_{n^*n'^*}^{(\alpha^*)(p_v^*)\mu^*v}$ $N_{\max} = 80$
1,3	2,2	1,6875	2,6906	0,88	2,24	0	0,163584946	-2	0,163553645		1,264906522E-06		0
								-3/2	0,163579458		4,462492617E-09		0
								-1	0,163591853		-2,537359963E-07		0
								-1/2	0,163592275		-1,541928655E-08		0
								0	0,163584065		2,194732514E-07		0
								1/2	0,163573739		7,280981300E-08		0
								1	0,163573020		-4,705550719E-07		0
								3/2	0,163601489		-5,661047673E-07		0
								2	0,163684483		2,515720632E-06		0
						1	0,094445812	-2	0,094279213	0,092202127	1,480129776E-05	1,761795110E-04	-1,613782132E-04
								-3/2	0,094326982	0,093027450	9,276796117E-06	8,620680201E-05	-7,693000590E-05
								-1	0,094367663	0,093714490	2,907979435E-05	5,200789839E-06	-2,387900452E-05
								-1/2	0,094400680	0,094234208	2,428613777E-06	3,258945620E-07	2,102719216E-06
								0	0,094425553	0,094557711	7,732913410E-07	-6,703474223E-06	7,476765564E-06
								1/2	0,094442005	0,094662294	3,066792610E-09	-1,019194366E-06	1,022261160E-06
								1	0,094450131	0,094545211	6,368125539E-06	-1,564394088E-07	-6,524564948E-06
3/2	0,094450695	0,094255099	-1,043462253E-08	4,284128072E-06	-4,294562694E-06								
2	0,094445611	0,093967004	1,361791884E-07	1,291527369E-05	1,305145289E-05								

Serilerin kullanılabilirliğinin bir göstergesi olarak V-KİCP durumunda hesaplamalarda kullanılan 2,40 GHz işlemci hızına ve 4 GB RAM belleğe sahip bilgisayar ile hesaplama süreleri aşağıda gösterilmiştir.

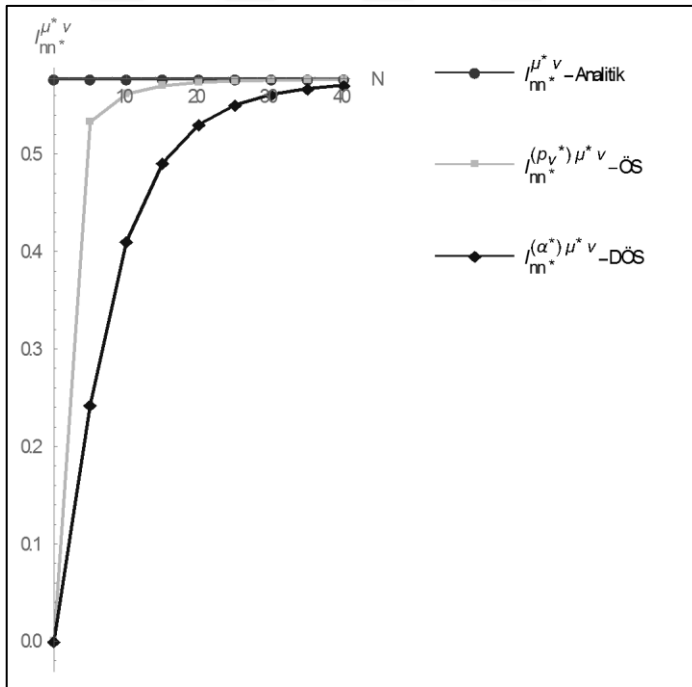
Çizelge 4.3. χ -KİSTO'lar ve V-KİCP ile tanımlı atom çekirdeğe çekim integrallerinin ÖS ve DÖS kuvvet serisi ile hesaplama süreleri (milisaniye (ms))

n^*	n'^*	ζ	ζ'	μ^*	ξ	ν	α^*	ÖS $N_{\max} = 40$	DÖS $N_{\max} = 40$	ÖS $N_{\max} = 80$	DÖS $N_{\max} = 80$
1,3	2,2	1,6875	2,6906	0,88	0	1	-2	156	156	749	749
							-3/2	156	172	764	749
							-1	171	156	734	749
							-1/2	156	171	780	764
							0	172	156	748	749
							1/2	171	172	765	733
							1	172	156	780	733
							3/2	156	171	780	765
							2	172	172	749	748

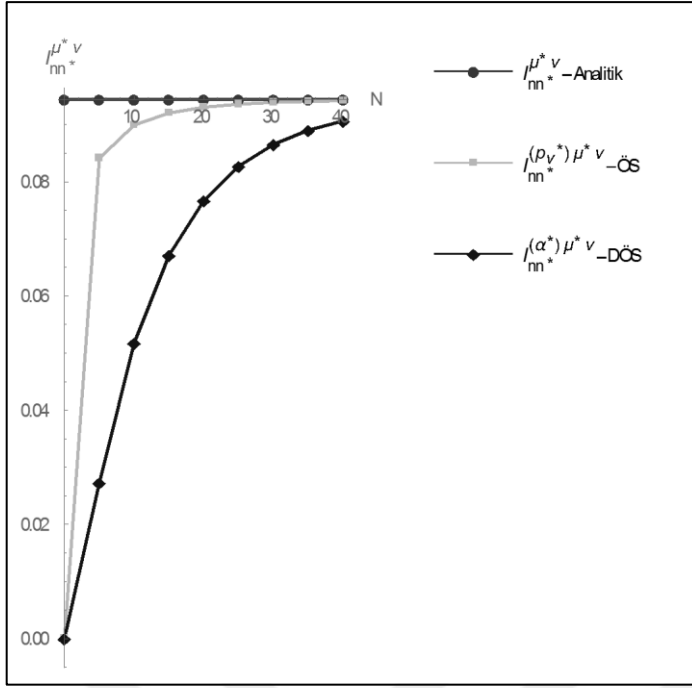
Değerlendirme için burada sadece Coulomb potansiyeli durumunda gerçekleştirilen hesaplama süreleri verilmiştir. Seriler birbirine benzer polinomlar ile tanımlı olduklarından, hesaplama süreleri de çok farklı olmamaktadır. Yukawa benzeri potansiyel durumunda hesaplamaların birbirine benzer sürelerde (mili saniye ölçeğinde farklar ile) gerçekleştiği hesaplamalar sırasında tespit edilmiş ancak burada sunulmaya gerek duyulmamıştır. Çizelge 4.3'te farklı α^* değerlerine bakılırsa, hesaplama süresinin yine çok değişmediği görülebilmektedir. Burada toplam üst sınırının iki katına çıkarılması ile hesaplama süresinin yaklaşık 5 katına çıktığına dikkat edilmelidir. Bu durum seriler ile hesaplamalarda hassasiyetin toplam üst sınırının küçük değerlerinde sağlanmasının yöntemin kullanılabilirliğindeki önemini göstermektedir. Hesaplamalarda yakınsaklığın sağlanması için toplam üst sınırının yüksek seçilmesi çözümü aynı zamanda bilgisayar hafızası problemi de ortaya çıkarabilmektedir. Yakınsaklığı kötü olan seriler ile hassas hesaplamalar yapabilmek için daha fazla zaman ve bilgisayar bellek kapasitesine ihtiyaç duyulacaktır.

Aşağıda ÖS ve DÖS kuvvet serilerinin yakınsaklıkları, atomik çekirdeğe çekim integralinde hem V-KİCP hem de V-KİYP kullanılarak elde edilen sonuçlara dayalı olarak çizilen şekiller ile incelenmiştir. Burada (3.54) ve (3.55) ile verilen kuvvet serileri ile elde edilen sonuçlar, (4.1.1) ve (4.1.2) ile verilen Δ sonuçları ve (4.1.4) ve (4.1.5) ile verilen Λ sonuçları çeşitli parametrelerin değişimine göre incelenmiştir.

- Şekil 4.1a ve 4.1b'de toplam üst sınırı değişimine göre integralde V-KİCP ve VKİYP kullanıldığında kuvvet serilerinden elde edilen sonuçlar gösterilmiştir. Şekillerde (3.52) ile verilen analitik ifadeden elde edilen sonuç karşılaştırma yapılabilmesi açısından N eksenine göre çakışık olarak gösterilmektedir.
- Şekil 4.2a ve 4.2b'de kuvvet serilerinde toplam üst sınırı $N=40$ ve $\alpha^* = 2$ değeri seçilerek V-KİCP ve VKİYP için kullanıldığında bulunan analitik sonuçtan farklar artan ν parametresinin değişimine göre gösterilmiştir.
- Şekil 4.3a ve 4.3b'de kuvvet serilerinde toplam üst sınırı $N=40$ ve $\nu = 1$ seçilerek merkezci olmayan V-KİCP ve VKİYP için kullanıldığında bulunan yakınsaklık oranları α^* parametresinin değişimine göre gösterilmiştir.
- Şekil 4.4a ve 4.4b'de toplam üst sınırı $N=40$ ve $\nu = 2$ seçilerek seriler V-KİCP ve VKİYP için kullanıldığında bulunan analitik sonuçtan farklar, μ^* parametresinin değişimine göre gösterilmiştir.
- Şekil 4.5a ve 4.5b'de toplam üst sınırı $N=40$ seçilerek kuvvet serilerinin aynı ($\nu=0$) ve farklı ($\nu=2$) olduğu iki durum, V-KİYP için kullanıldığında yakınsaklık oranları ξ parametresinin değişimine göre gösterilmiştir.



Şekil 4.1a. χ -KİSTO ve V-KİCP ile tanımlı çekimde çekim integralinin $\nu = 1$ durumunda analitik sonuç ile $\alpha^* = 0$ için ÖS ve DÖS kuvvet serileri ile hesaplanan sonuçların seri üst sınırına göre değişimi

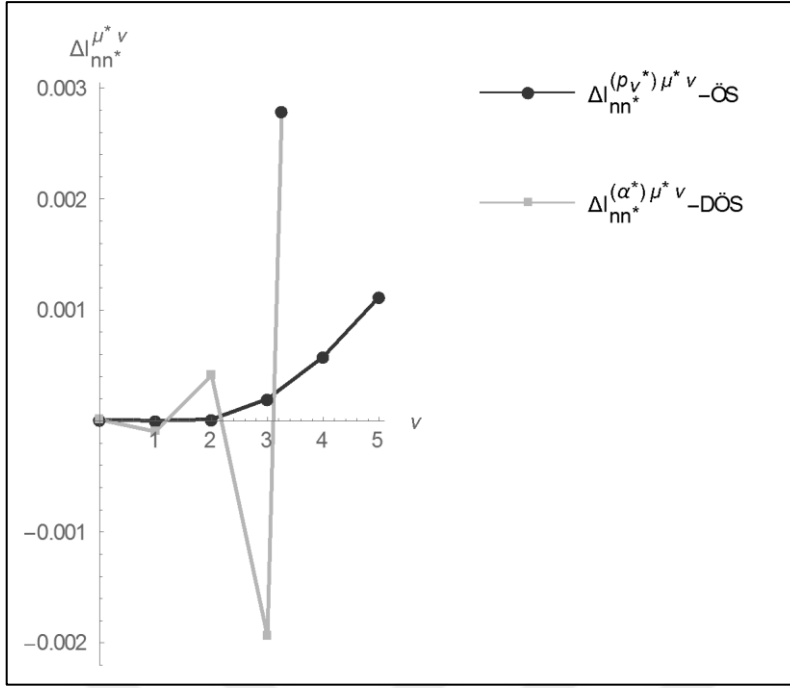


Şekil 4.1b. χ -KİSTO ve V-KİYP ile tanımlı çekirdeğe çekim integralinin, $\xi = 2.24$ ve $\nu = 1$ durumunda analitik sonuç ile $\alpha^* = 0$ için ÖS ve DÖS kuvvet serileri ile hesaplanan sonuçların seri üst sınırına göre değişimi

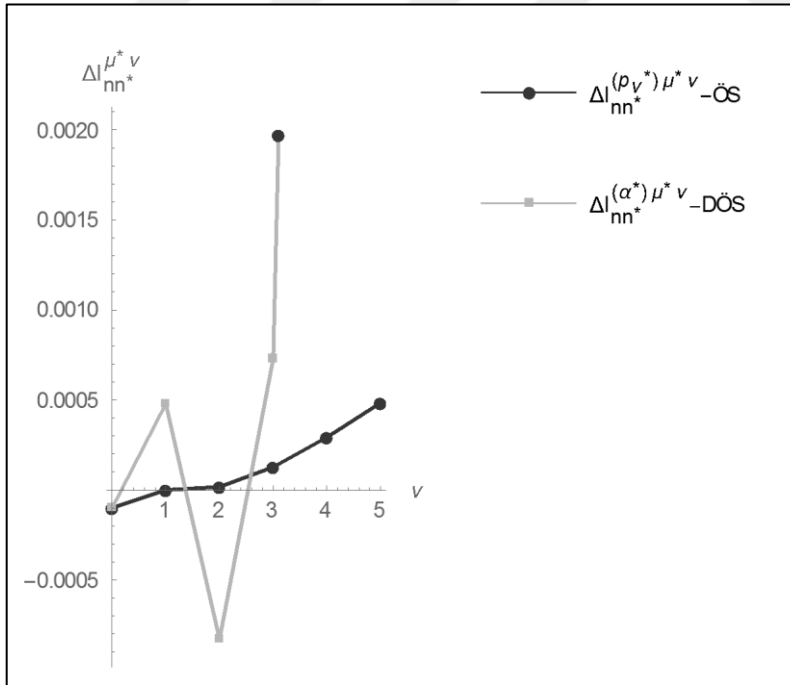
Şekil 4.1a ve 4.1b'de $I_{n^*n'^*}^{\mu^* \nu}$ ile gösterilen tek merkezli çekirdeğe çekim integralinin kuvvet serileri ve analitik olarak hesaplanması için gerekli diğer parametreler; n^*, n'^*, ζ, ζ' ve μ^* Çizelge 4.1 ve 4.2'de kullanılan parametreler ile aynıdır. Çizilen şekillerde N eksen analitik sonuç ile çakışık olarak gösterilmektedir.

Burada toplam üst sınırı (N) arttıkça her iki seri ile elde edilen sonuçların analitik sonuca yaklaştıkları görülmektedir. Yani, toplam üst sınırı arttıkça kuvvet serilerinden bulunan sonuçların hassasiyeti artmaktadır. Şekiller aynı seri üst sınırlarına göre incelendiğinde, tümünde ÖS kuvvet serisi sonuçlarının analitik sonuca daha yakın olduğu görülmektedir. Buna göre, DÖS kuvvet serisi ile hassas sonuçlar elde edebilmek için daha yüksek toplam üst sınırının seçilmesi gerektiği söylenebilir.

Şekil 4.1a ve 4.1b iki farklı potansiyel için elde edilen sonuçların hassasiyetini göstermektedir. Şekil 4.1a'da bulunan analitik sonuçtan farkların, Şekil 4.1b'de olanlara göre daha küçük olduğu görülmüştür. Buna göre, her iki kuvvet serisinin de V-KİCP için kullanıldığında daha hassas sonuçlar verdiği söylenebilir. Böylece, ÖS ve DÖS kuvvet serileri V-KİYP için kullanıldığında, hassas sonuçlara ulaşabilmek için daha yüksek toplam üst sınırı gerekmektedir.



Şekil 4.2a. χ -KİSTO ve V-KİCP ile tanımlı çekirdeğe çekim integralinin $\alpha^*=2$ durumunda ÖS ve DÖS kuvvet serileri ile $N=40$ için hesaplanan sonuçların farklı ν değerlerinde analitik sonuçtan farkları (a.b.)



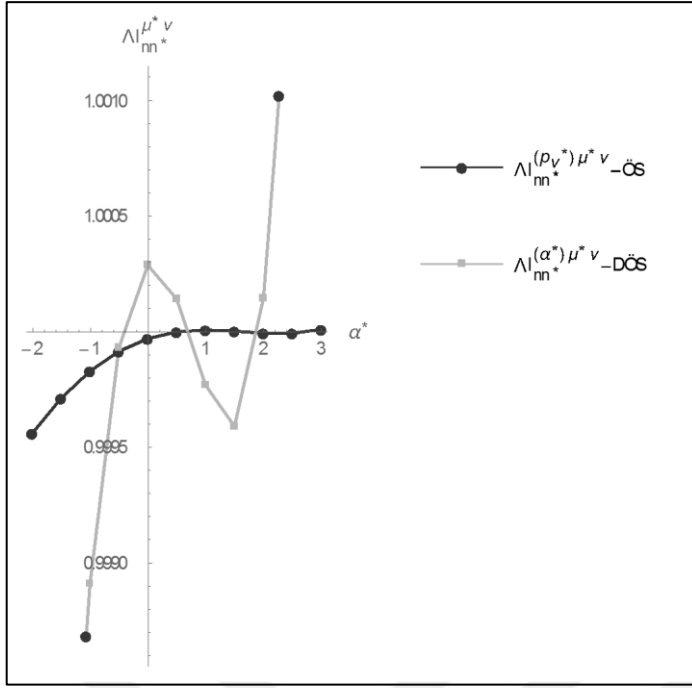
Şekil 4.2b. χ -KİSTO ve V-KİYP ile tanımlı çekirdeğe çekim integralinin $\alpha^*=2$ durumunda ÖS ve DÖS kuvvet serileri ile $N=40$ için hesaplanan sonuçların farklı ν değerlerinde analitik sonuçtan farkları (a.b.)

Şekil 4.2a ve 4.2b'de $\Delta I_{n^*n'^*}^{\mu^* \nu}$ ile gösterilen kuvvet serileri sonuçlarının analitik sonuçtan farklarının hesaplanmasında gerekli diğer parametreler; n^*, n'^*, ζ, ζ' ve μ^* Çizelge 4.1 ve 4.2'de kullanılan parametreler ile aynıdır.

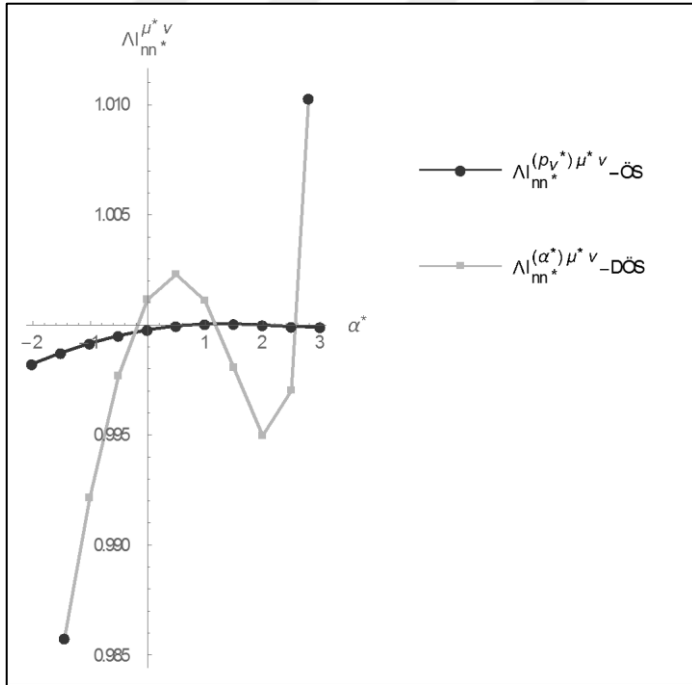
V-KİCP ve V-KİYP için ν parametresi $0 \leq \nu < \infty$ aralığında tam değerler alabildiğinden, kuvvet serilerinin yakınsaklığı burada 5 (beş) farklı değer için incelenmiştir. $\nu = 0$ durumunda serilerin aynı sonucu verdiği iki şekilden de görülmektedir. Her iki şekilde de $\Delta I_{n^*n'^*}^{\mu^* \nu}$ sonuçları ν değeri arttıkça büyümekte ve böylece hassasiyet azalmaktadır. İki şekilden de görüldüğü gibi $\nu = 3$ değerinden sonra DÖS kuvvet serisinin yakınsaklığı ÖS kuvvet serisine göre daha fazla bozulmaktadır. Şekil 4.2a.'da $\nu = 5$ için DÖS kuvvet serisi ile hesaplanan $\Delta I_{n^*n'^*}^{\mu^* \nu}$ sonucu grafikte gösterilemeyecek kadar büyük olmaktadır. Buradan ν parametresinin büyük değerlerinde tanımlı V-KİCYP'ler için ÖS kuvvet serisinin kullanılmasının daha avantajlı olacağı söylenebilir. Şekil 4.2a ve 4.2b aynı ν değerleri için incelenirse, bulunan $\Delta I_{n^*n'^*}^{\mu^* \nu}$ sonuçları V-KİYP'ler için daha küçük olmaktadır. Yani, merkezci olmayan Yukawa benzeri potansiyellerin seri açılımı, merkezci olmayan Coulomb benzeri potansiyellerin seri açılımından daha yakınsak olmaktadır.

Burada $\nu \neq 0$ durumunda ortaya çıkan DÖS kuvvet serilerinin ÖS kuvvet serilerine göre tutarsız olduğu görülmüştür. Büyük ν değeri ile tanımlı merkezci olmayan etkileşim potansiyelleri dikkate alındığında her iki kuvvet serisi için de daha fazla terim dikkate alınarak sonuçların hassasiyeti artırılabilir. Ancak böyle bir durumda hesaplama süresinde ve kullanılacak bilgisayar hafızasının da artacağı hatırlanmalıdır.

Önceki iki şekilde $\alpha^* = 0$ ve $\alpha^* = 2$ olarak seçilen ÖS kuantum sayısı, $\infty < \alpha^* < 3$ aralığında alabileceği sonsuz sayıda değer için kuvvet serileri tanımlamaktadır. Bu değerlerden uygun olanın seçilmesi ile seri açılımı yapılan fonksiyon için en yakınsak olan kuvvet serisi belirlenebilir. Bu nedenle aşağıda Şekil 4.3a ve Şekil 4.3b ile serilerin yakınsaklık oranları $\Lambda I_{n^*n'^*}^{\mu^* \nu}$, $-2 < \alpha^* < 3$ aralığında tam ve kesirli α^* değerleri için incelenmiştir.



Şekil 4.3a. χ -KİSTO ve V-KİCP ile tanımlı çekirdeğe çekim integralinin $\nu = 1$ durumunda ÖS ve DÖS kuvvet serileri ile $N = 40$ için hesaplanan yakınsaklık oranlarının, $-2 < \alpha^* < 3$ aralığında farklı α^* değerlerine göre değişimi



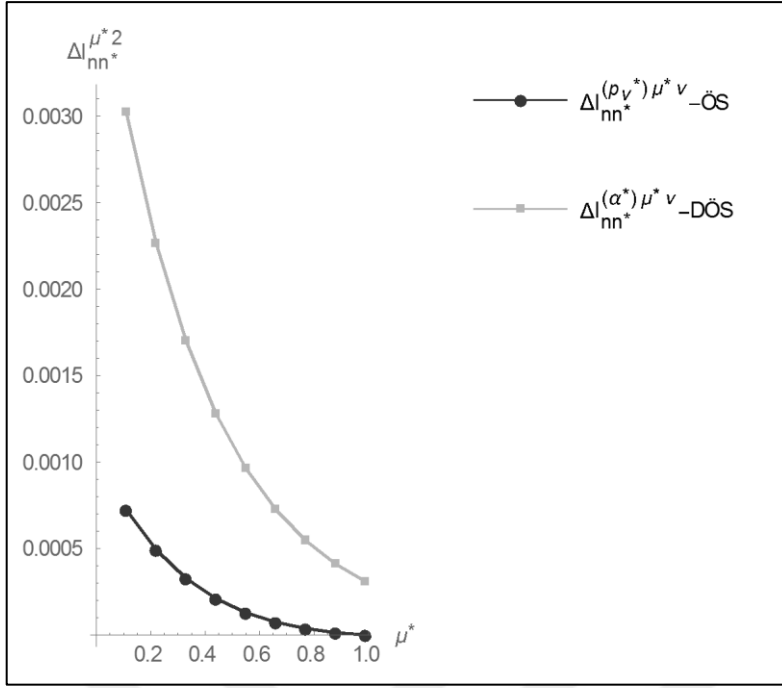
Şekil 4.3b. χ -KİSTO ve V-KİCP ile tanımlı çekirdeğe çekim integralinin $\xi = 2.24$ ve $\nu = 1$ durumunda ÖS ve DÖS kuvvet serileri ile $N = 40$ için hesaplanan yakınsaklık oranlarının, $-2 < \alpha^* < 3$ aralığında farklı α^* değerlerine göre değişimi

Şekil 4.3a ve Şekil 4.3b’de $\Lambda_{n^*n^*}^{\mu^*v}$ ile gösterilen kuvvet serilerinin yakınsaklık oranlarının hesaplanması için gerekli diğer parametreler; n^*, n'^*, ζ, ζ' ve μ^* Çizelge 4.1 ve 4.2’de kullanılan parametreler ile aynıdır. Burada çizilen şekillerde α^* eksenini, $\Lambda_{n^*n^*}^{\mu^*v} = 1$ olacak şekilde seçilmiştir.

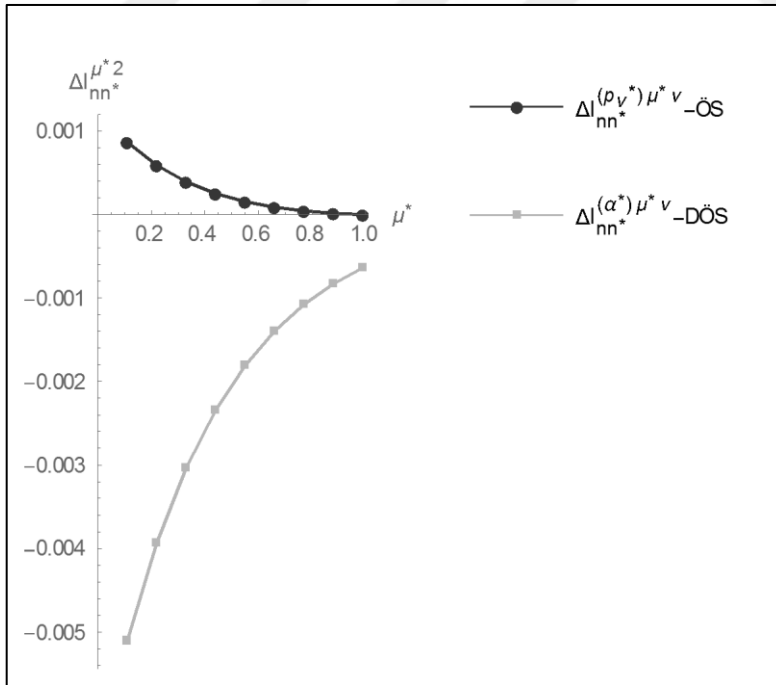
Şekil 4.3a’ da ÖS kuvvet serisi için $-2 < \alpha^* < 3$ aralığındaki $\Lambda_{n^*n^*}^{\mu^*v}$ sonuçlarına bakıldığında $1 < \alpha^* < 3$ aralığında yakınsaklığın iyi olduğu görülebilir. Burada ÖS kuvvet serisi ile elde edilen sonuçların analitik sonuca tek taraftan yaklaştığı, DÖS kuvvet serisi için ise ÖS kuvvet serisi kadar yakın bulunamadığı ancak en iyi sonuçların $-1 < \alpha^* < 2$ aralığındaki değerler için bulunduğu ve α^* değerleri değişimine göre bir salınım yaptığı söylenebilir. Yani, DÖS kuvvet serisi kullanılarak elde edilen sonuçların bir kısmı analitik sonuçtan büyük bir kısmı küçük olduğundan $\Lambda_{n^*n^*}^{\mu^*v}$ sonuçları 1’in üstünde ve altında görülmektedir. DÖS kuvvet serisi ile hesaplanan 1’den çok büyük ve çok küçük olan $\Lambda_{n^*n^*}^{\mu^*v}$ sonuçları şekillerde yine gösterilmemiştir.

Şekil 4.3b’de $\Lambda_{n^*n^*}^{\mu^*v}$ sonuçlarının benzer olduğu ancak her iki kuvvet serisi için α^* değerlerinin eksende yer değiştirdiği görülmektedir. Buradan kuvvet seri açılımı yapılacak olan her ifadeye özel α^* değeri ile tanımlı kuvvet serisinin en yakınsak olacağı söylenebilir. Başka bir deyişle en kolay ve hızlı hesaplamaya olanak sağlayacak seri ifadesi hesaplanacak potansiyel ifadesine göre değişmektedir. Bu nedenle sabit α^* değeri seçilerek yapılan hesaplamalarda yakınsaklık problemleri ortaya çıkacaktır. Yakınsaklığın kötü olduğu α^* değerleri için de yine diğer durumlar için olduğu gibi toplam üst sınırı yükseltilecek, yüksek hesaplama maliyeti ile hassas hesaplamalar yapılabilir. Doğru serinin seçilmesi hesaplamaların daha kolay yapılabilmesini sağlayacaktır.

Şekil 4.4a ve 4.4b’de $\alpha^* = 2$ ve $v = 2$ seçilerek V-KİCYP’nin tanımlı olduğu radyal parametrenin (μ^* değerlerinin) değişimine göre kuvvet serilerinin yakınsaklığı incelenmiştir. Seri açılımlar materyal ve yöntem bölümünde tanımlandığı gibi $\mu^* = \mu + \eta^*$ şeklinde tam ve kesirli kısımlar ayrılarak kullanılmaktadır. Burada $0 < \mu^* < 1$ aralığında seçildiğinde $\mu = 0$ olduğundan $\mu^* = \eta^*$ bulunur.



Şekil 4.4a. χ -KİSTO ve V-KİCP ile tanımlı çekirdeğe çekim integralinin $\alpha^*=2$ ve $\nu=2$ durumunda ÖS ve DÖS kuvvet serileri ile $N=40$ için hesaplanan sonuçların $0 < \mu^* < 1$ aralığındaki μ^* değerlerinde analitik sonuçtan farkları (a.b.)

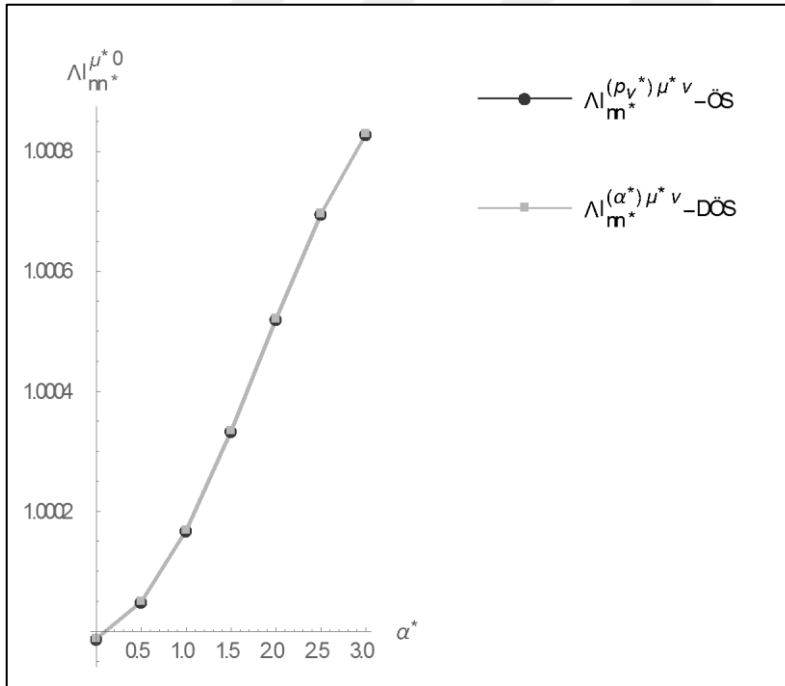


Şekil 4.4b. χ -KİSTO ve V-KİYP ile tanımlı çekirdeğe çekim integralinin, $\xi=2.24$, $\alpha^*=2$ ve $\nu=2$ durumunda ÖS ve DÖS kuvvet serileri ile $N=40$ için hesaplanan sonuçların $0 < \mu^* < 1$ aralığındaki farklı μ^* değerlerinde analitik sonuçtan farkları (a.b.)

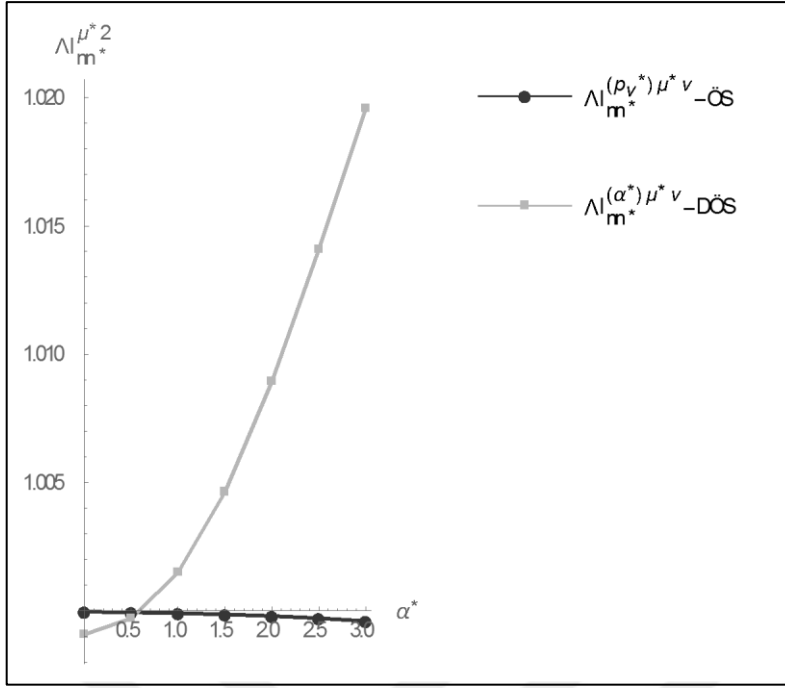
Şekil 4.4a ve 4.4b’de $\Delta I_{n^*n^*}^{\mu^* \nu}$ ile gösterilen kuvvet serileri sonuçlarının analitik sonuçtan farklarının hesaplanmasında gerekli diğer parametreler; n^*, n'^*, ζ ve ζ' Çizelgeler 4.1 ve 4.2’de kullanılan parametreler ile aynıdır.

Şekil 4.4a incelendiğinde $\Delta I_{n^*n^*}^{\mu^* \nu}$ sonuçları her iki seri için de $\mu^* \approx 1$ değerleri için en düşük olmaktadır. Tam tersi durumda $\mu^* \approx 0$ değerleri ile tanımlı fonksiyonlarda seri açılımların hassasiyeti bozulmaktadır. Bu nedenle, $\mu^* \ll 1$ değerleri ile tanımlı potansiyel kullanıldığında, hassas sonuçların elde edilebilmesi için serilerin toplam üst sınırının çok yüksek seçilmesi gerekecektir. Burada yine ÖS kuvvet serisinin DÖS kuvvet serisine göre daha yakınsak olduğu görülmektedir. Her iki kuvvet serisinin de yakınsaklıklarının V-KİYP için kullanıldıklarında daha iyi olduğu bulunmuştur.

V-KİYP için perdeleme parametresi ξ değişimine göre kuvvet serilerinin yakınsaklığın incelenmesi, $\alpha^* = 2$ seçilerek merkezci V-KİYP ($\nu = 0$) ve merkezci olmayan V-KİYP ($\nu = 2$) durumlarında Şekil 5a ve 5b ile incelenmiştir.



Şekil 4.5a. χ -KİSTO ve V-KİYP ile tanımlı çekirdeğe çekim integralinin $\alpha^* = 2$ ve $\nu = 0$ durumunda ÖS ve DÖS kuvvet serileri ile $N = 40$ için hesaplanan yakınsaklık oranlarının $0 < \xi < 10$ aralığında farklı ξ değerleri için değişimi



Şekil 4.5b. χ -KİSTO ve V-KİYP ile tanımlı çekirdeğe çekim integralinin $\alpha^* = 2$ ve $\nu = 2$ durumunda ÖS ve DÖS kuvvet serileri ile $N = 40$ için hesaplanan yakınsaklık oranlarının $0 < \xi < 10$ aralığında farklı ξ değerleri için değişimi

Şekil 4.5'de $\Lambda I_{n^* n'^*}^{\mu^* \nu}$ ile gösterilen yakınsaklık oranlarının hesaplanmasında gerekli diğer parametreler; n^*, n'^*, ζ, ζ' ve μ^* Çizelge 4.1 ve 4.2'de kullanılan parametreler aynıdır. Burada $\nu = 0$ ve $\nu = 2$ için çizilen şekillerde ξ eksenini, $\Lambda I_{n^* n'^*}^{\mu^* \nu} = 1$ olacak şekilde seçilmiştir.

Şekil 4.5a'da $\nu = 0$ durumunda seriler aynı olmaktadır ve iki serinin değişimi ancak birlikte incelenebilir. Buna göre artan ξ değerleri için yakınsaklığın bozulduğu görülmektedir. Şekil 4.5b'de $\nu = 2$ durumunda ÖS ve DÖS kuvvet serilerinin ayrı ayrı yakınsaklık oranları artan ξ değerlerine göre incelenebilir. Buna göre ÖS kuvvet serisinin daha önceki incelemelerde de olduğu gibi DÖS kuvvet serisinden daha yakınsak olduğu söylenebilir. Burada iki serinin yakınsaklık oranları arasındaki fark, ξ değerleri arttıkça artmaktadır. DÖS kuvvet serisi ile elde edilen sonuçlar giderek kötüleşmektedir Yani büyük perdelenme sabiti ξ ile tanımlı potansiyellerde DÖS kuvvet serisinin kullanılması avantajlı olmayacaktır.

Böylece, V-KİCYP'lerin seri açılımlarında kullanılan ÖS kuvvet serileri ve DÖS kuvvet serileri için potansiyelde tanımlı olan tüm parametrelerin değişimine göre yakınsaklık incelemeleri yapılmıştır. Buna göre ÖS kuvvet serilerinin daha tutarlı ve

yakınsak seriler olduğu ortaya çıkmaktadır. Kuvvet serilerinde incelenen parametreler; ν , ve ξ 'nin büyük değerleri ile $\eta^* \approx 0$ değerlerinde yakınsaklığın kötü olduğu bu nedenle kuvvet serilerinde toplam üst sınırının yüksek seçilmesi gerektiği bulunmuştur. Ancak seri açılımı yapılacak olan fonksiyona özel α^* değeri ile en yakınsak serinin belirlenebileceği ortaya çıkmıştır. Burada ÖS ve DÖS kuvvet serileri kullanılarak yapılan hesaplamalarda 12 basamak hassasiyetle analitik sonuca en yakın sonuç, $\alpha^* = 1/2$ değerli ÖS kuvvet serisinin merkezci olmayan V-KİCYP'ler ve χ -KİSTO'lar ile tanımlı atomik çekirdeğe çekim integralinin toplam üst sınırı $N=80$ seçilerek hesaplanmasında bulunmuştur.

$\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF'lerden faydalanılarak tezde yapılan başka bir çalışma da BHFR kuramı ile atom elektronik yapı hesaplamalarında baz fonksiyonu olarak yeni önerilen $\psi^{(\alpha^*, \mu)}$ -GÖSÜTF'lerin kullanımı olmuştur. Yeni önerilen baz fonksiyonunun hesaplamadaki etkinliği, yeni elde edilen sonuçlar literatürle karşılaştırılarak bir sonraki bölümde tartışılmıştır.

4.2. BHFR Kuramında $\psi^{(\alpha^*, \mu)}$ -GÖSÜTF'ler ile Atomik Hesaplama Sonuçları

Çok elektronlu tek açık kabuklu sistemler için analitik çözüm, HFR denklemlerinin MO-AODK yaklaşımında baz fonksiyonları kullanılarak çözümünden elde edilmektedir. Bu yaklaşımda atom ve molekül özelliklerinin daha hassas belirlenebilmesine olanak sağlayan ve hesaplamalarda matematiksel kolaylık sağlayan kaliteli baz fonksiyonlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Literatürde bu iki amaç için çeşitli baz fonksiyonları önerilmiştir. Baz fonksiyonlarının hesaplamadaki etkinliğini arttırabilmek için genellikle radyal kısımlarına geliştirme ve genelleştirmeler yapılmaktadır. Böylece yeni önerilen fonksiyonlar ile basit yapılı şekillerine göre daha iyi sonuçlar elde edilebilmektedir. İstenilen sayıda açık kabuk içeren sistemler için yaklaşık analitik çözüm ise BHFR kuramı ile önerilmiştir.

Bu bölümde, BHFR kuramı ile atomik elektronik yapı hesaplamalarından elde edilen sonuçlar tartışılmıştır. AODK yaklaşımında baz fonksiyonu olarak $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF'lerin radyal kısmının geliştirilmesi ile önerilen ve (3.78) ile verilen $\psi^{(\alpha^*, \mu)}$ -GÖSÜTF'ler, kullanılmıştır. BHFR denklemlerinde ortaya çıkan matris elemanları (tek ve iki elektronlu integraller) analitik şekilde elde edilerek Bölüm 3.2.2'de gösterilmiştir. BHFR denklemleri AODK yaklaşımında minimal baz takımı kullanılarak çözülmüştür. Bazı kapalı ve açık kabuklu atomlar ve iyonlar için hesaplanan sonuçlar sunulmuştur. Sonuçlar, literatürdeki

veriler ile karşılaştırılarak yeni önerilen baz fonksiyonunun hesaplamalardaki etkinliği araştırılmıştır.

Bir sonraki bölümde atom numarası $Z \leq 18$ olan bazı açık ve kapalı kabuklu atomlar için hesaplanan temel durum (ground state) toplam enerji sonuçları sunulmuştur. Ayrıca atom numarası $Z \leq 21$ olan bazı atomların ± 1 değerlikli anyon ve kation durumlarına ait en düşük enerjili terim (low lying state) toplam enerji sonuçları da hesaplanarak sunulmuştur. Yeni baz fonksiyonu kullanılarak hesaplanan sonuçlar literatürdeki diğer baz fonksiyonlarının sonuçları ile karşılaştırılarak tartışılmıştır.

Yeni önerilen $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF'lere ek olarak, literatürde daha önce önerilmiş $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF ve $\psi^{(2)}$ -ÖSÜTF'ler de kullanılarak atomik hesaplamalar yapılmış, sonuçlar Bölüm 4.2.2'de sunulmuştur. Hesaplamalar Be, B, C ve F atomlarının temel durumları ve izoelektronik serilerindeki ilk 20 kation için en düşük enerjili terim toplam enerjileri için gerçekleştirilmiştir. Kullanılan üç çeşit baz fonksiyonu ile elde edilen sonuçlar birbirleri ile karşılaştırılarak tezde fonksiyona yapılan geliştirmenin sonuçlara katkısı incelenmiştir. Literatürde benzer sonuçları bulunan diğer baz fonksiyonları (χ -STO ve χ -KİSTO) ve SHF sonuçları ile karşılaştırmalar yapılarak yeni baz fonksiyonunun hesaplamalardaki kalitesi tartışılmıştır.

4.2.1 Bazı Açık Kabuklu Atom ve İyonlar için Hesaplama Sonuçları

Bu bölümde BHFR kuramıyla atomik elektronik yapı hesaplamalarından bulunan sonuçlar sunulmuştur. Hesaplamalar Mathematica 8.1 versiyonu kullanılarak hazırlanmış olan BHFR kuramına dayalı hesaplama programı ile yapılmıştır. Bu program ile incelenen atom ve iyonlara ait toplam enerji, kinetik enerji, potansiyel enerji, virial oranları, orbital enerjileri ve enerjinin minimumluğuna göre optimize edilmiş varyasyonel α^* , μ ve ζ parametreleri ve doğrusal kombinasyon katsayıları elde edilebilmektedir.

Atomlar, anyon ve kation durumları için hesaplanan sonuçlar sırasıyla, çizelgeler 4.4, 4.5 ve 4.6'da gösterilmektedir. Yeni hesaplanan sonuçlar, Guseinov ve ark. (2014) tarafından atom hesaplamalarında kullanılmış olan $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF'lerden elde edilmiş sonuçlar ve literatürde bulunan χ -STO ve χ -KİSTO'lara ait sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca tüm sonuçlar, analitik yaklaşımlar ile bulunabilecek en düşük toplam enerji sınırını (HF limit) belirleyen SHF sonuçları ile de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.4'te bazı fonksiyonlar için literatürde bulunmayan sonuçlar “-” işareti ile gösterilmiştir. Burada ve tüm diğer çizelgelerde atom veya iyon simgesinin yanında

Russell-Saunders spin-yörünge çiftlenim terimleri, ($^{2S+1}L_J$) gösteriminde J ihmal edilerek verilmiştir (Russell ve Saunders, 1925). Genel bir değerlendirme olarak burada SHF sonucuna daha yakın bulunan sonuçların daha hassas olduğu söylenebilir. $\Delta E_{GÖSÜTF-SHF}$ SHF değerinden farklar atom numarası büyüdükçe artış göstermektedir. Bu durum yeni önerilen baz fonksiyonunun ağır atomlara ait orbitalleri yeterince iyi temsil etmediğini göstermektedir. Literatürde kullanılan diğer baz fonksiyonları için de aynı durum geçerlidir ve ağır atomlar için hesaplamalarda kullanılan baz takımı genişletilerek SHF sonuçlarına yaklaşılmaya çalışılmaktadır (Clementi ve Roetti, 1974).

Çizelge 4.4. Bazı atomlar için hesaplanan temel durum toplam enerji sonuçları $-E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}$ (işaret değiştirmiş) ve parantez içinde optimize (α^*) değerleri, χ -KİSTO sonuçlarından farkları $\Delta E_{GÖSÜTF-KİSTO}$, $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF sonuçlarından farkları- $\Delta E_{GÖSÜTF-ÖSÜTF}$, SHF sonuçlarından farkları- $\Delta E_{GÖSÜTF-SHF}$ ve optimize μ değerleri (a.b.)

Atom No.	Atom	$E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}(\alpha^*)$	$\Delta E_{GÖSÜTF-KİSTO}^a$	$\Delta E_{GÖSÜTF-ÖSÜTF}^b(\alpha^*)$	$\Delta E_{GÖSÜTF-SHF}^c$	μ
2	He(¹ S)	2,861073417 (2,62079903)	-	-	0,00060658	0,89658230
4	Be(¹ S)	14,57162364 (2,25029390)	-0,00737191	-0,01277599 (2,56916241)	0,00139953	0,95036058
5	B(² P)	24,51917665 (2,25646382)	-0,00361625	-0,01798957 (2,58736794)	0,00988408	0,95401296
6	C(³ P)	37,65601691 (2,24467537)	0,00813044	-0,03036621 (2,62005099)	0,03260205	0,95173207
7	N(⁴ S)	54,3261407 (2,21201688)	0,0299515	-0,05365831 (2,65159230)	0,07479351	0,94679043
8	O(³ P)	74,64396059 (2,12682813)	0,075566	-0,0993857 (2,66507930)	0,16543788	0,93851206
9	F(² P)	99,11786883 (2,04244555)	0,134694	-0,17103758 (2,68121172)	0,29148056	0,93045075
10	Ne(¹ S)	128,09320665 (1,95935300)	0,205545	-0,27588436 (2,69752780)	0,45389145	0,92285704
12	Mg(¹ S)	199,13019496 (2,31353254)	-	-0,29638056 (2,82174081)	0,48444144	0,93668529
18	Ar(¹ S)	525,72377154 (2,65987703)	-	-0,35260718 (2,99999999)	1,09374126	0,95599724

^a KİSTO temel durum enerji sonuçları Guseinov ve Ertürk (2009a)'ten alınmıştır.

^b ÖSÜTF temel durum enerji sonuçları Guseinov ve ark. (2014)'dan alınmıştır.

^c SHF temel durum enerji sonuçları Koga ve ark. (1995a)'dan alınmıştır.

Diğer baz fonksiyonları ile karşılaştırmalarda, toplam enerji farklarının (ΔE) negatif (-) işaretli olduğu durumlar $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF'lere, pozitif (+) durumlarda ise diğer fonksiyona ait sonuçların SHF sonucuna daha yakın olduğunu göstermektedir. Burada tüm $\Delta E_{GÖSÜTF-ÖSÜTF}$ farklarının negatif işaretli olması hesaplamaların tamamında $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF sonuçlarının daha iyi olduğunu göstermektedir. Bu farkın mutlak değer olarak ağır atomlara gidildikçe artması yeni fonksiyon ile elde edilen sonuçların SHF sonuçlarına ÖSÜTF sonuçlarından daha fazla yaklaştığını göstermektedir. Bu durum yapılan geliştirmenin ağır atomların incelenmesindeki hassasiyete daha büyük katkıda bulunduğunu göstermektedir. Çizelgede $\Delta E_{GÖSÜTF-KİSTO}$ farklarının işareti sadece Be ve B atomları için $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF sonuçlarının, diğer atomlar için ise χ -KİSTO sonuçlarının SHF sonucuna daha yakın olduğunu göstermektedir. Bu durum çizelgede atom numarası ($Z \geq 6$) olan atomlar için χ -KİSTO'ların kullanılmasının $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF'lerden daha avantajlı olduğunu göstermektedir. Çizelgede yeni önerilen fonksiyona esneklik kazandıran ve toplam enerjinin minimumluğuna göre optimizasyondan bulunan μ değerleri en sonda verilmiştir.

Atom temel durumları dışında ± 1 değerlikli anyon ve katyonların en düşük enerjili terim toplam enerjileri için de hesaplamalar yapılmıştır. Atom numarası ($3 \leq Z \leq 21$) arasında seçilen bazı anyon ve katyonlar için hesaplanan sonuçlar Çizelgeler 4.5 ve 4.6 ile sunulmuştur. Çizelgeler'de sunulan $\Delta E_{GÖSÜTF-SHF}$ sonuçları incelendiğinde, yeni fonksiyon ile SHF sonucuna en yakın sonucun ($\Delta E \cong 0,5$ miliHartree) $Z=3$ atom numaralı Li^+ katyonuna ait olduğu görülebilir. İyon durumları için de yine $\Delta E_{GÖSÜTF-SHF}$ farkları, atom numarası büyüdükçe artmakta ve $Z=21$ atom numaralı Sc^+ katyonu için bu fark $\Delta E \cong 1,3$ Hartree değerine ulaşmaktadır. Baz fonksiyonu için optimize edilmiş μ değerleri çizelgenin son sütununda sunulmuştur. Atomlar ve iyon durumları için yapılan tüm hesaplamalar incelendiğinde μ değerinin aynı atoma ait temel durum ve iyon durumlarında aldığı değerler için bir yorum yapılabilir. Aynı atomun farklı iyonik durumları için μ parametresinin elektron sayısı arttıkça küçüldüğü görülebilir. Örneğin; Karbon C atomu için $\mu = 0,95173207$, C^- anyon durumunda $\mu = 0,94257926$ ve C^+ katyon durumunda $\mu = 0,96043141$ olarak bulunmuştur. Bu durum B, N, O ve F atomlarının anyon ve katyon durumları için de aynı şekilde olmaktadır.

Çizelge 4.5. Bazı atomların anyon durumları için yeni hesaplanan en düşük enerjili terim toplam enerji sonuçları- $E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}$ (işaret değiştirmiş) ve parantez içinde optimize (α^*) değerleri, SHF sonuçlarından farkları- $\Delta E_{GÖSÜTF-SHF}$ ve optimize μ değerleri (a.b.)

Atom Numarası	Anyon	$E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}$ (α^*)	$\Delta E_{GÖSÜTF-SHF}^a$	μ
3	Li ⁻ (¹ S)	7,424921473 (2,99000000)	0,00331059	0,93222176
5	B ⁻ (³ P)	24,47702853 (2,51388131)	0,04219284	0,94668097
6	C ⁻ (⁴ S)	37,6183898 (2,46135432)	0,09045382	0,94257926
7	N ⁻ (³ P)	54,12625472 (2,33286111)	0,19570417	0,93443393
8	O ⁻ (² P)	74,45074371 (2,21598216)	0,33900222	0,92600257
9	F ⁻ (¹ S)	98,9384949 (2,10524916)	0,52095901	0,91790485
11	Na ⁻ (¹ S)	161,34532554 (2,49266067)	0,50980046	0,9334535
17	Cl ⁻ (¹ S)	458,45135153 (2,83995773)	1,12557377	0,95485522
19	K ⁻ (¹ S)	597,99436777 (2,53921215)	1,16754923	0,95731869

^a SHF en düşük enerjili terim toplam enerji sonuçları Koga ve ark. (1995a)'dan alınmıştır.

Çizelge 4.6. Bazı atomların katyon durumları için yeni hesaplanan en düşük enerjili terim toplam enerji sonuçları- $E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}$ (işaret değiştirmiş) ve parantez içinde optimize (α^*) değerleri, SHF sonuçlarından farkları- $\Delta E_{GÖSÜTF-SHF}$ ve optimize μ değerleri (a.b.)

Atom Numarası	Katyon	$E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}$ (α^*)	$\Delta E_{GÖSÜTF-SHF}^a$	μ
3	Li ⁺ (¹ S)	7,235939588 (2,82187202)	0,00047561	0,93398584
4	B ⁺ (¹ S)	24,23665965 (1,96052539)	0,00091553	0,96072038
5	C ⁺ (² P)	37,28382426 (2,01885565)	0,00839951	0,96043141
7	N ⁺ (³ P)	53,85932847 (2,03532656)	0,02867654	0,95660442
8	O ⁺ (⁴ S)	74,30604211 (2,02563384)	0,06656357	0,95117726
9	F ⁺ (³ P)	98,68358236 (1,96714714)	0,14813784	0,94290991
10	Ne ⁺ (² P)	127,55552033 (1,90545442)	0,26229377	0,93510225
11	Na ⁺ (¹ S)	161,26660133 (1,84241927)	0,41036127	0,92783639
13	Al ⁺ (¹ S)	241,21437707 (2,14347634)	0,46029343	0,93971076
19	K ⁺ (¹ S)	597,94207395 (2,50605678)	1,07550545	0,95693054
21	Sc ⁺ (⁴ S)	758,23857676 (2,49382882)	1,30056724	0,96110548

^a SHF en düşük enerjili terim toplam enerji sonuçları Koga ve ark. (1995a)'dan alınmıştır.

Çizelge 4.7. Bazı atomlar ve iyonlar için yeni hesaplanan toplam enerji sonuçları $E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}$ ve virial oranları (VO) (işaret değiştirmiş) ile optimize edilmiş α^* ve μ parametreleri (a.b)

	$E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}$	VO	α^*	μ
He (¹ S)	2,861073417	2,000000016	2,62079903	0,89658230
Be (¹ S)	14,57162364	2,000000000	2,25029390	0,95036058
B (² P)	24,51917665	1,999999998	2,25029390	0,95401296
C (² P)	37,65601691	2,000000012	2,24467537	0,95173207
N (⁴ S)	54,32614070	1,999999990	2,21201688	0,94679043
O (² P)	74,64396059	2,000000004	2,12682813	0,93851206
F (² P)	99,11786883	2,000000003	2,04244555	0,93045075
Ne (¹ S)	128,0932067	2,000000005	1,95935300	0,92285704
Mg (¹ S)	199,1301950	2,000000002	2,31353254	0,93668529
Ar (¹ S)	525,7237715	2,000000001	2,65987703	0,95599724
Li (¹ S)	7,424921473	1,999999998	2,99000000	0,93222176
B (² P)	24,47702853	1,999999997	2,51388131	0,94668097
C (⁴ S)	37,61838980	2,000000006	2,46135432	0,94257926
N (³ P)	54,12625472	1,999999999	2,33286111	0,93443393
O (² P)	74,45074371	1,999999983	2,21598216	0,92600257
F (¹ S)	98,93849490	2,000000000	2,10524916	0,91790485
Na (¹ S)	161,3453255	1,999999994	2,49266067	0,93345350
Cl (¹ S)	458,4513515	1,999999999	2,83995773	0,95485522
K (¹ S)	597,9943678	2,000000008	2,53921215	0,95731869
Li ⁺ (¹ S)	7,235939588	2,000000024	2,53921215	0,93398584
B ⁺ (¹ S)	24,23665965	2,000000020	1,96052539	0,96072038
C ⁺ (² P)	37,28382426	1,999999997	2,01885565	0,96043141
N ⁺ (³ P)	53,85932847	2,000000034	2,03532656	0,95660442
O ⁺ (⁴ S)	74,30604211	2,000000033	2,02563384	0,95117726
F ⁺ (³ P)	98,68358236	2,000000002	1,96714714	0,94290991
Ne ⁺ (² P)	127,5555203	1,999999989	1,90545442	0,93510225
Na ⁺ (¹ S)	161,2666013	1,999999999	1,84241927	0,92783639
Al ⁺ (¹ S)	241,2143771	1,999999984	2,14347634	0,93971076
K ⁺ (¹ S)	597,9420740	1,999999996	2,50605678	0,95693054
Sc ⁺ (⁴ S)	758,2385768	1,999999999	2,49382882	0,96110548

Çizelge 4.7’de yeni hesaplanmış tüm sonuçlar bir arada sunulmuştur. Elektron sayısı arttıkça μ parametresinin küçüldüğü buradan daha rahat görülebilmektedir. Ayrıca, burada optimizasyondan bulunan bir başka varyasyonel parametre olan α^* değerinin ise elektron sayısı arttıkça daha büyük değerler aldığı görülebilir. Küresel simetrik potansiyelde hareket eden elektronlar sistemi için VO’nın değeri (-2) için (3.123) eşitliği bilinmektedir. Toplam enerji sonuçlarının yanındaki sütunda verilen VO’larına bakılarak sonuçların hassasiyeti hakkında fikir edinilebilir. Hesaplamalarda optimizasyon işlemleri virial oranının hassasiyetine dikkat ederek yapılmıştır ve çizelgedeki tüm sonuçların bu değere 7-8 basamak hassasiyette olduğu görülmektedir.

Toplam enerjinin minimumluğuna dayalı optimizasyon işlemi sonucunda baz

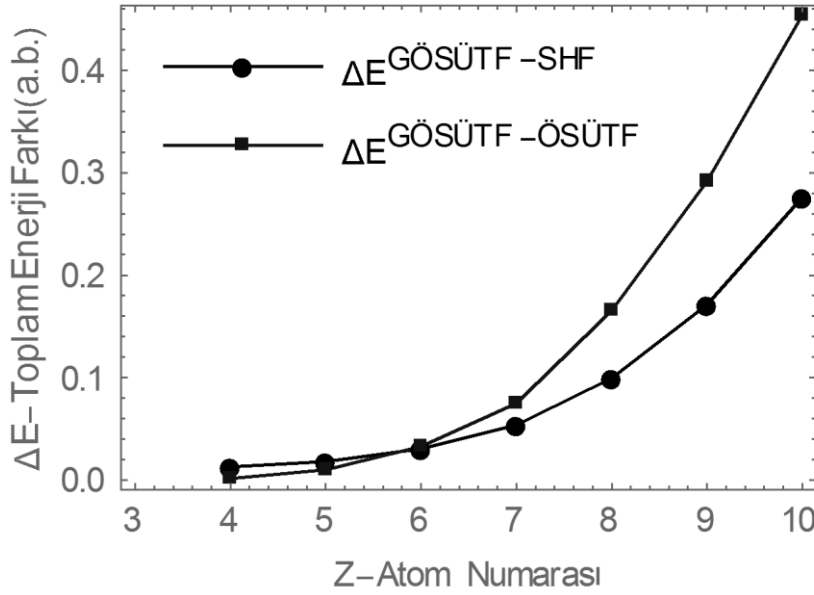
fonksiyonuna ait α^* , μ ve ζ varyasyonel parametreleri için en uygun değerler elde edilebilmektedir. Burada hesaplanan Ar atomu ve elektron sayıları eşit (izoelektronik) iyonları Cl^- anyonu ve K^+ kationu için toplam enerji ($E^{(\alpha^*)\mu}_{\text{GÖSÜTF}}$) ve orbital enerjileri ($OE_{\text{GÖSÜTF}}$) sonuçları ve en uygun varyasyonel parametreler aşağıda sunulmuştur.

Çizelge 4.8. Ar atomu temel durumu ve Cl^- ve K^+ iyonları en düşük enerjili durumları (^1S terimi) için hesaplanan toplam enerji sonuçları $-E^{(\alpha^*)\mu}_{\text{GÖSÜTF}}$ ve orbital enerji sonuçları- $OE_{\text{GÖSÜTF}}$ (işaret değiştirmiş) ve optimize edilmiş α^* , μ ve ζ parametreleri (a.b.)

	$E^{(\alpha^*)\mu}_{\text{GÖSÜTF}}$	α^*	μ	Orbital	$OE_{\text{GÖSÜTF}}$	ζ
$\text{Cl}^- (^1\text{S})$	458,4513515	2,83995773	0,95485522	1s	104,3698434	15,28215292
				2s	9,833331612	5,717883126
				2p	7,4666947401	6,343302699
				3s	0,530099655	2,697956103
				3p	0,063979192	2,330413341
Ar (^1S)	525,7237715	2,65987703	0,95599724	1s	118,5013933	16,19899371
				2s	11,95500364	6,202226713
				2p	9,369304483	6,820355910
				3s	1,100179108	3,063794210
				3p	0,395063603	2,729743635
$\text{K}^+ (^1\text{S})$	597,9420740	2,50605678	0,95693054	1s	133,6557434	17,11312669
				2s	14,35571091	6,687634987
				2p	11,54833654	7,294173916
				3s	1,798349017	3,427640851
				3p	0,981237807	3,114142301

Çizelge 4.8’de yukarıdan aşağıya verilen orbitaller, atomda içten dışa doğru dizilimi şeklinde olup toplam enerji sonuçlarına orbitallerden gelen katkılar olması gerektiği gibi en dışakine doğru gidildikçe azalmaktadır. Baz fonksiyonu için optimizasyondan bulunan α^* ve μ değerleri çizelgede yine gösterilmiştir. Her orbital için farklı olarak optimizasyondan bulunan en uygun ζ perdelenme sabitleri ilgili orbitalin karşısında gösterilmiştir.

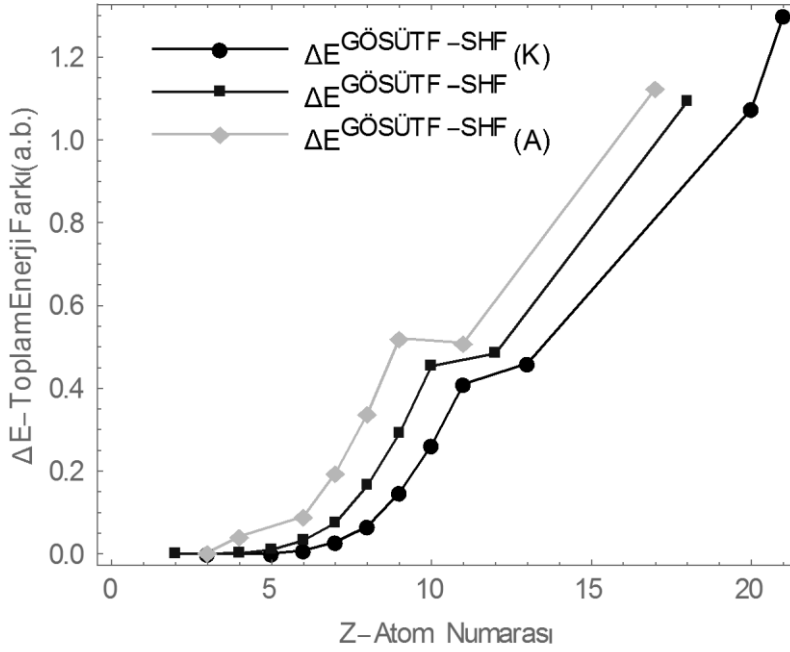
Şekil 4.6’da $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF ile hesaplanan toplam enerji sonuçlarının, SHF sonuçlarından farkları $\Delta E^{\text{GÖSÜTF-SHF}}$, $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF sonuçlarından farkları $\Delta E^{\text{GÖSÜTF-ÖSÜTF}}$ ile gösterilmiştir.



Şekil 4.6. $4 \leq Z \leq 10$ aralığında atom numarasına sahip atomların $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF ile hesaplanmış temel durum toplam enerji sonuçlarının $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF ve SHF sonuçlarından farklarının atom numarasına göre değişimi

Şekil 4.6.'da $\Delta E^{GÖSÜTF-SHF}$ farkının artması, ağır atomlara gidildikçe $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF'lerin hesaplamalarda yetersiz kaldığını göstermektedir. Bununla birlikte $\Delta E^{GÖSÜTF-ÖSÜTF}$ farkının artışı, $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF sonuçlarının, $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF sonuçlarından uzaklaşarak SHF sonucuna yaklaştığını göstermektedir. Bu fark aynı zamanda fonksiyona yapılan geliştirmenin katkısını da göstermektedir. Atom numarası arttıkça yeni sonuçların $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF sonuçlarından giderek uzaklaşması yapılan geliştirmenin etkisinin ağır atomlara gidildikçe arttığını göstermektedir. Küçük atom numaraları için $\Delta E^{GÖSÜTF-ÖSÜTF}$ ve $\Delta E^{GÖSÜTF-SHF}$ farkları karşılaştırıldığında, yeni sonuçların $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF sonuçlarına, SHF değerine olduğundan daha yakın olduğu söylenebilir. Bu durum $Z=6$ 'dan sonra tersine dönerek yeni sonuçlar SHF sonucuna $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF sonuçlarına olduğundan daha yakın olmaktadır.

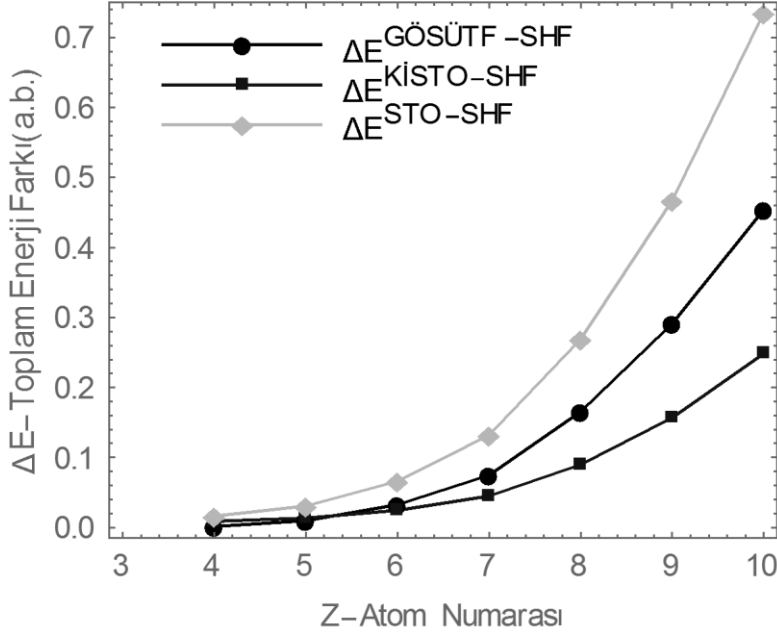
$\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF'ler kullanılarak burada hesaplanan tüm atomlar, katyonlar ve anyonlar için toplam enerji sonuçlarının SHF sonuçlarından farkları aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Şekil 4.7. $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF ile hesaplanan atom, anyon ve katyonlar için toplam enerjilerin SHF sonuçlarından farklarının atom numarasına göre değişimi

Şekil 4.7’de atom numarasının aynı olduğu durumlar karşılaştırıldığında, katyonlar için elde edilen sonuçların genelde SHF sonuçlarına atomlar ve anyonlardan daha yakın olduğu görülmektedir. Yani, aynı atom numarasına sahip sistemde elektron sayısı arttıkça sonuçlar kötüleşmektedir. Atom numarası arttıkça tüm elektronik dizgeler için hesaplanan sonuçlar SHF sonuçlarından giderek uzaklaşmaktadır. Daha önce de bahsedildiği gibi bu durum yeni önerilen baz fonksiyonunun literatürdeki diğer baz fonksiyonları için de olduğu gibi ağır atom orbitallerinin temsilinde yetersiz kaldığını göstermektedir.

Şekil 4.8’de Be atomundan Ne atomuna kadar $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF’ler ile hesaplanan ve literatürde χ -KİSTO ve χ -STO’lardan elde edilmiş toplam enerji sonuçlarının SHF ile hesaplanandan farkları gösterilmektedir. Böylece fonksiyonların etkinliklerinin bir karşılaştırması yapılabilir. Buna göre burada $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF sonuçlarının en iyi olduğu durum sadece atom numarasının $Z < 6$ durumlarında olmuştur. $Z \geq 6$ olan atomlar için ise $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF’lerin sonuçları χ -KİSTO’lardan sonra en iyi sonuçlar olmuştur.



Şekil 4.8. Be atomundan Ne atomuna kadar $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF ile hesaplanmış ve literatürde χ -KİSTO, χ -STO ile elde edilmiş temel durum toplam enerji sonuçlarının SHF sonuçlarından farklarının atom numarasına göre değişimi

STO'lerde baş kuantum sayısına getirilmiş olan serbestlik sayesinde en iyi sonuçları veren χ -KİSTO'lar bu özelliği ile dikkat çekmektedir. Burada hesaplamalarda kullanılan $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF'ler için baş kuantum sayısı sadece tam sayılı (kısıtlamalı) değerler alabilmektedir. Burada en kötü sonuçların kısıtlamalı baş kuantum sayısına sahip χ -STO'lar ile elde edildiği düşünüldüğünde, $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF'ler için de benzer şekilde baş kuantum sayısına serbestlik getirildiğinde χ -KİSTO'lardan daha iyi sonuçların elde edilebileceği düşünülmektedir.

Burada en yüksek atom numarası $Z=21$ olan Sc^+ katyonuna kadar hesaplamalar kullanılan bilgisayarda 4GB'lık RAM bellek sınırına takılmıştır. Böylece daha yüksek atom numarasına sahip (ağır) atomlar için hesaplamalarda kullanılacak bilgisayarın daha geniş RAM belleğe (>4GB) sahip olması gerektiği ortaya çıkmıştır. Literatürde temel durumlarında toplam enerjileri hesaplanan atomlara ait izoelektronik seriler için de incelemeler yapılmaktadır. Burada literatür ile karşılaştırılabilir sistematik bir çalışma daha yapılarak $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF fonksiyonları izoelektronik seri hesaplamalarında kullanılmıştır. Elde edilen sonuçların literatürde bulunan diğer bazı fonksiyonlarına ait sonuçlar ve SHF sonuçları ile karşılaştırması bir sonraki bölümde verilmiştir.

4.2.2. Bazı Kapalı ve Açık Kabuklu Atomların İzoelektronik Serileri için

Hesaplama Sonuçları

Atomların izoelektronik serileri için HF yöntemiyle ve HFR yönteminde baz fonksiyonları olarak χ -KİSTO ve χ -STO kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Literatürde Be atomundan Ne atomuna kadar olan atomlar ve izoelektronik serileri için elde edilen veriler bulunmaktadır (Koga ve ark., 1995b; Guseinov ve Ertürk, 2009a). Bu verilerden faydalanılarak yeni önerilen baz fonksiyonunun elektronik yapı incelemelerindeki etkinliği literatürde kullanılan iki baz fonksiyonu ile karşılaştırılmıştır.

Bu çalışmada atom numarası $Z=4, 5, 6$ ve $Z=9$ olarak seçilen Be, B, C ve F atomları ve izoelektronik serilerindeki ilk 20 katyon için hesaplamalar yapılmıştır. BHFR yöntemi kullanılarak yapılan hesaplamalarda AODK yaklaşımı için baz fonksiyonu olarak yeni önerilen $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF'ler kullanılmıştır. Bu bölümde fonksiyonlar için yapılan geliştirmenin sonuçlara olan katkısı da değerlendirilmiştir. Bu amaçla aynı sistemler için hesaplamalar, fonksiyonun eski hali ($\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF ve $\psi^{(2)}$ -ÖSÜTF) kullanılarak yapılmış ve literatürde bulunmayan sonuçları da elde edilmiştir. $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF ve $\psi^{(2)}$ -ÖSÜTF'ler, yeni önerilen $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF'lerin özel durumunda elde edilebilmektedir. $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF'ler eklenen yeni varyasyonel parametrenin kısıtlanmasıyla ($\mu=1$ değeri seçilerek) elde edilebilmektedir. $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF'lerdeki diğer varyasyonel parametre tam sayı (özsürtünme kuantum sayısı $\alpha^*=\alpha$ durumunda) seçildiğinde $\psi^{(\alpha)}$ -ÖSÜTF'ler bulunur. Hesaplamalarda tam değerli $\psi^{(\alpha)}$ -ÖSÜTF'ler için $\alpha=2$ değeri seçilmiştir çünkü literatürde bu fonksiyonlar ile yapılan hesaplamalar incelendiğinde en iyi sonuçların bu değerde bulunduğu görülmüştür (Şahin, 2012). Böylece üç çeşit baz fonksiyonu kullanılarak bazı atomların temel durum ve izoelektronik serileri için en düşük enerjili terim toplam enerji sonuçları hesaplanmıştır.

Çizelgeler 4.9-4.12'de yeni hesaplanan $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF, $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF ve $\psi^{(2)}$ -ÖSÜTF ile elde edilen sonuçlar, sırasıyla $E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}$, $E^{(\alpha^*)}_{ÖSÜTF}$ ve $E^{(2)}_{ÖSÜTF}$ ile işaret değiştirmiş şekilde gösterilmiştir. Ayrıca hesaplanan $E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}$ sonuçlarının, literatürdeki SHF sonuçlarından farkları- $\Delta E_{GÖSÜTF-SHF}$, χ -KİSTO'lar ile elde edilen sonuçlardan farkları- $\Delta E_{GÖSÜTF-KİSTO}$ ve χ -STO'lar ile elde edilen sonuçlardan farkları- $\Delta E_{GÖSÜTF-STO}$ ile gösterilmiştir. Yapılan hesaplamaların hassasiyetinin bir göstergesi olarak virial oranları (VO) işaret değiştirmiş şekilde hesaplanan sonuçların altında (parantez içinde)

sunulmuştur. Çizelgelerden $\Delta E_{GÖSÜTF-SHF}$ farkları incelenerek yeni önerilen fonksiyona ait sonuçların hassasiyeti yorumlanabilir. Bu farkın atom numarası arttıkça arttığı yani hassasiyetin azaldığı söylenebilir. Daha önceki incelemelerden de bilindiği gibi, sonuçların atom numarası arttıkça kötüleştiği buradan da görülmektedir. Ancak bu fark aynı atoma ait izoelektronik seriler için giderek azalmakta ve atom numarası arttıkça daha iyi sonuçlara ulaşıldığı görülmektedir. $\Delta E_{GÖSÜTF-KSTO}$ ve $\Delta E_{GÖSÜTF-STO}$ farkları incelenerek, $E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}$ sonuçlarının literatürde bulunan iki baz fonksiyonuna ait veriler ile karşılaştırması yapılabilir. Buna göre farkların negatif olması $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF'lerden, pozitif olması ise diğer baz fonksiyonundan elde edilen sonucun SHF sonucuna daha yakın olduğunu göstermektedir. Burada negatif işaretli olan $\Delta E_{GÖSÜTF-STO}$ farkları incelenirse, $E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}$ sonuçlarının, STO'lardan elde edilen sonuçların tamamından daha iyi olduğu söylenebilir. İzoelektronik serilerde atom numarası arttıkça bu farkın mutlak değerinin artması, yeni fonksiyonun daha kötü olan STO sonuçlarına getirdiği katkının da arttığını göstermektedir. Böylece hesaplamalarda STO'lar yerine yeni önerilen fonksiyonun kullanılmasının daha avantajlı olacağı söylenebilir.

Çizelge 4.9. Be atomu temel durumu ve izoelektronik serisi en düşük enerjili terim (1S) toplam enerji sonuçları $E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}$, $E^{(\alpha^*)}_{ÖSÜTF}$ ve $E^{(2)}_{ÖSÜTF}$ ve parantez içinde (virial oranları) (işaret değiştirmiş) ile $\Delta E_{GÖSÜTF-KİSTO}$, $\Delta E_{GÖSÜTF-STO}$ ve $\Delta E_{GÖSÜTF-SHF}$ farkları (a.b.)

	$E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}$ (VO)	$E^{(\alpha^*)}_{ÖSÜTF}$ (VO)	$E^{(2)}_{ÖSÜTF}$ (VO)	$\Delta E_{GÖSÜTF-KİSTO}^a$	$\Delta E_{GÖSÜTF-STO}^a$	$\Delta E_{GÖSÜTF-SHF}^b$
Be	14,57162364 (2,000000000)	14,55884765 (1,999999995)	14,55204196 (2,000000019)	-0,007371912	-0,014883778	0,001406365
B ⁺	24,23665965 (2,000000022)	24,22443253 (1,999999999)	24,22219078 (1,999999998)	-0,007681618	-0,023088502	0,000930347
C ²⁺	36,40777910 (1,999999997)	36,39591103 (2,000000002)	36,39572066 (2,000000001)	-0,008003869	-0,037452416	0,000720904
N ³⁺	51,08170298 (2,000000032)	51,07008753 (1,999999996)	51,06972135 (1,999999997)	-0,008397514	-0,057755013	0,000627021
O ⁴⁺	68,25715647 (2,000000000)	68,24572873 (1,999999993)	68,24304564 (2,000000003)	-0,008869989	-0,083946454	0,000563531
F ⁵⁺	87,93353730 (1,999999999)	87,92225474 (1,999999990)	87,91514293 (1,999999999)	-0,009420167	-0,116015774	0,000532701
Ne ⁶⁺	110,1105232 (1,999999995)	110,0993564 (1,999999989)	110,0857145 (2,000000007)	-0,010045715	-0,153962278	0,000476814
Na ⁷⁺	134,7879259 (1,999999989)	134,7768535 (1,999999997)	134,7545838 (1,999999997)	-0,010744527	-0,197787964	0,000474133
Mg ⁸⁺	161,9656279 (1,999999991)	161,9546342 (1,999999991)	161,9216396 (2,000000020)	-0,011514929	-0,247495295	0,000472083
Al ⁹⁺	191,6435523 (1,999999997)	191,6326250 (1,999999940)	191,5868084 (1,999999997)	-0,012355632	-0,303086556	0,000447725
Si ¹⁰⁺	223,8216463 (1,999999983)	223,8107759 (2,000000068)	223,7500394 (1,999999979)	-0,013265652	-0,364563689	0,000453747
P ¹¹⁺	258,4998726 (2,000000134)	258,4890516 (1,999999982)	258,4112967 (2,000000000)	-0,014244229	-0,431928302	0,000527395
S ¹²⁺	295,6782043 (2,000000002)	295,6674264 (1,999999971)	295,5705540 (1,999999997)	-0,015290772	-0,505181710	0,000495748
Cl ¹³⁺	335,3566210 (2,000000155)	335,3458812 (2,000000005)	335,2277915 (1,999999998)	-0,016404817	-0,584324987	0,000478968
Ar ¹⁴⁺	377,5351076 (1,999999971)	377,5244016 (2,000000000)	377,3829941 (2,000000001)	-0,017585995	-0,669359014	0,000492375
K ¹⁵⁺	422,2136522 (1,999999993)	422,2029764 (2,000000025)	422,0361504 (1,999999997)	-0,018834006	-0,760284516	0,000547822
Ca ¹⁶⁺	469,3922454 (1,999999973)	469,3815969 (1,999999999)	469,1872509 (2,000000017)	-0,020148620	-0,857102094	0,000554620
Sc ¹⁷⁺	519,0708798 (1,999999995)	519,0602559 (1,999999995)	518,8362885 (1,999999996)	-0,021529614	-0,959812248	0,000520187
Ti ¹⁸⁺	571,2495495 (1,999999999)	571,2389480 (1,999999992)	570,9832570 (1,999999997)	-0,022976849	-1,068415397	0,000550506
V ¹⁹⁺	625,9282495 (1,999999985)	625,9176685 (1,999999998)	625,6281518 (2,000000002)	-0,024490181	-1,182911899	0,000550454
Cr ²⁰⁺	683,1069760 (2,000000025)	683,0964137 (1,999999997)	682,7709688 (1,999999997)	-0,026069495	-1,303302052	0,000524049

^a: KİSTO ve STO sonuçları Guseinov ve Ertürk (2009a)'ten alınmıştır.

^b: SHF sonuçları Koga ve ark. (1995b)'dan alınmıştır.

Çizelge 4.10. B atomu temel durumu ve izoelektronik serisi en düşük enerjili terim (1S) toplam enerji sonuçları $E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}$, $E^{(\alpha^*)}_{ÖSÜTF}$ ve $E^{(2)}_{ÖSÜTF}$ ve parantez içinde (virial oranları) (işaret değiştirmiş) ile $\Delta E_{GÖSÜTF-KİSTO}$, $\Delta E_{GÖSÜTF-STO}$ ve $\Delta E_{GÖSÜTF-SHF}$ farkları (a.b.)

	$E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}$ (VO)	$E^{(\alpha^*)}_{ÖSÜTF}$ (VO)	$E^{(2)}_{ÖSÜTF}$ (VO)	$\Delta E_{GÖSÜTF-KİSTO}^a$	$\Delta E_{GÖSÜTF-STO}^a$	$\Delta E_{GÖSÜTF-SHF}^b$
B	24,51917665 (1,999999998)	24,50118708 (1,999999999)	24,49084839 (2,000000008)	-0,003616253	-0,020808030	0,009883350
C ⁺	37,28382426 (1,999999971)	37,26453555 (2,000000004)	37,25948101 (2,000000003)	-0,004995233	-0,030986073	0,008405741
N ²⁺	52,80820218 (1,999999990)	52,78804011 (2,000000038)	52,78650558 (1,999999998)	-0,006115049	-0,046761430	0,007597816
O ³⁺	71,08764313 (1,999999996)	71,06686073 (1,999999993)	71,06681129 (1,999999994)	-0,007141880	-0,068171592	0,006476868
F ⁴⁺	92,12008282 (1,999999997)	92,09884149 (2,000000000)	92,09820811 (2,000000003)	-0,008138079	-0,095270331	0,006707179
Ne ⁵⁺	115,9044492 (2,000000005)	115,8828568 (1,999999999)	115,8795631 (2,000000000)	-0,009136224	-0,128105147	0,006450771
Na ⁶⁺	142,4401279 (2,000000000)	142,4182595 (2,000000003)	142,4102255 (2,000000000)	-0,010155575	-0,166712635	0,006172074
Mg ⁷⁺	171,7267409 (1,999999981)	171,7046504 (1,999999995)	171,6897930 (2,000000001)	-0,011208329	-0,211120024	0,006059052
Al ⁸⁺	203,7640429 (1,999999995)	203,7417702 (1,999999995)	203,7180036 (1,999999997)	-0,012302594	-0,261347522	0,005857116
Si ⁹⁺	238,5518674 (1,999999995)	238,5294428 (1,999999998)	238,4946788 (1,999999999)	-0,013443963	-0,317410253	0,005732597
P ¹⁰⁺	276,0900978 (1,999999993)	276,0675448 (1,999999997)	276,0196928 (1,999999997)	-0,014636413	-0,379319686	0,005702245
S ¹¹⁺	316,3786496 (1,999999998)	316,3559867 (1,999999996)	316,2929545 (1,999999999)	-0,015882842	-0,447084629	0,005650428
Cl ¹²⁺	359,4174604 (1,999999995)	359,3947024 (2,000000011)	359,3143961 (2,000000008)	-0,017185413	-0,520711948	0,005539637
Ar ¹³⁺	405,2064829 (1,999999988)	405,1836420 (1,999999989)	405,0839662 (2,000000001)	-0,018545772	-0,600207057	0,005517148
K ¹⁴⁺	453,7456806 (1,999999990)	453,7227667 (1,999999998)	453,6016251 (1,999999997)	-0,019965188	-0,685574281	0,005419386
Ca ¹⁵⁺	505,0350251 (1,999999994)	505,0120465 (1,999999999)	504,8673416 (1,999999997)	-0,021444660	-0,776817108	0,005374871
Sc ¹⁶⁺	559,0744937 (1,999999991)	559,0514574 (2,000000000)	558,8810910 (2,000000002)	-0,022984978	-0,873938386	0,005406254
Ti ¹⁷⁺	615,8640682 (1,999999993)	615,8409800 (2,000000006)	615,6428533 (1,999999994)	-0,024586775	-0,976940457	0,005331750
V ¹⁸⁺	675,4037338 (1,999999987)	675,3805988 (1,999999997)	675,1526122 (2,000000000)	-0,026250578	-1,085825266	0,005266176
Cr ¹⁹⁺	737,6934783 (2,000000009)	737,6703009 (1,999999995)	737,4103542 (1,999999988)	-0,027976809	-1,200594443	0,005321707
Mn ²⁰⁺	802,7332916 (2,000000012)	802,7100755 (2,000000032)	802,4160683 (1,999999990)	-0,029765821	-1,321249360	0,005308440

^a: KİSTO ve STO sonuçları Guseinov ve Ertürk (2009a)'ten alınmıştır.

^b: SHF sonuçları Koga ve ark. (1995b)'dan alınmıştır.

Çizelge 4.11. C atomu temel durumu ve izoelektronik serisi en düşük enerjili terim (³P) toplam enerji sonuçları $E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}$, $E^{(\alpha^*)}_{ÖSÜTF}$ ve $E^{(2)}_{ÖSÜTF}$ ve parantez içinde (virial oranları) (işaret değiştirmiş) ile $\Delta E_{GÖSÜTF-KİSTO}$, $\Delta E_{GÖSÜTF-STO}$ ve $\Delta E_{GÖSÜTF-SHF}$ farkları (a.b.)

	$E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}$ (VO)	$E^{(\alpha^*)}_{ÖSÜTF}$ (VO)	$E^{(2)}_{ÖSÜTF}$ (VO)	$\Delta E_{GÖSÜTF-KİSTO}^a$	$\Delta E_{GÖSÜTF-STO}^a$	$\Delta E_{GÖSÜTF-SHF}^b$
C	37,65601691 (2,000000012)	37,62565070 (2,000000027)	37,61006248 (1,999999997)	0,008130445	-0,033628295	0,032643090
N ⁺	53,85932847 (1,999999992)	53,82524573 (1,999999996)	53,81604173 (1,999999997)	0,004991149	-0,046433271	0,028701529
O ²⁺	73,07395781 (2,000000009)	73,03716355 (1,999999993)	73,03294079 (1,999999994)	0,002469279	-0,064246097	0,026252194
F ³⁺	95,29508925 (1,999999987)	95,25624721 (1,999999977)	95,25513123 (2,000000002)	0,000302270	-0,087312931	0,024550749
Ne ⁴⁺	120,5203319 (2,000000000)	120,4798990 (1,999999998)	120,4798966 (1,999999983)	-0,001642306	-0,115794851	0,023268093
Na ⁵⁺	148,7483451 (1,999999995)	148,7066463 (1,999999999)	148,7057224 (2,000000000)	-0,003445901	-0,149807329	0,022254906
Mg ⁶⁺	179,9783155 (1,999999994)	179,9355885 (1,999999998)	179,9316887 (2,000000018)	-0,005162280	-0,189433988	0,021484493
Al ⁷⁺	214,2097203 (2,000000004)	214,1661432 (1,999999993)	214,1572026 (2,000000000)	-0,006828370	-0,234735962	0,020779655
Si ⁸⁺	251,4422080 (1,999999999)	251,3979174 (2,000000000)	251,3818635 (1,999999994)	-0,008470294	-0,285758522	0,020291997
P ⁹⁺	291,6755332 (1,999999978)	291,6306359 (2,000000005)	291,6053911 (2,000000001)	-0,010106991	-0,342535688	0,019766789
S ¹⁰⁺	334,9095196 (2,000000002)	334,8641006 (2,000000000)	334,8275831 (2,000000000)	-0,011752490	-0,405093408	0,019380368
Cl ¹¹⁺	381,1440372 (1,999999995)	381,0981650 (1,999999987)	381,0482897 (1,999999998)	-0,013417383	-0,473451758	0,019062789
Ar ¹²⁺	430,3789879 (1,999999992)	430,3327185 (1,999999988)	430,2673980 (1,999999998)	-0,015109799	-0,547626480	0,018812079
K ¹³⁺	482,6142965 (2,000000013)	482,5676764 (1,999999999)	482,4848207 (1,999999997)	-0,016836074	-0,627630077	0,018503529
Ca ¹⁴⁺	537,8499041 (1,999999997)	537,8029720 (1,999999997)	537,7004895 (1,999999996)	-0,018601215	-0,713472589	0,018295929
Sc ¹⁵⁺	596,0857641 (1,999999989)	596,0385530 (2,000000002)	595,9143505 (2,000000011)	-0,020409225	-0,805162164	0,018135855
Ti ¹⁶⁺	657,3218393 (1,999999997)	657,2743770 (1,999999997)	657,1263600 (1,999999996)	-0,022263341	-0,902705485	0,017960684
V ¹⁷⁺	721,5580992 (1,999999998)	721,5104097 (1,999999997)	721,3364827 (2,000000002)	-0,024166210	-1,006108077	0,017800760
Cr ¹⁸⁺	788,7945190 (1,999999989)	788,7466229 (1,999999990)	788,5446894 (1,999999997)	-0,026120010	-1,115374548	0,017580974
Mn ¹⁹⁺	859,0310781 (2,000000002)	858,9829935 (2,000000000)	858,7509560 (2,000000001)	-0,028126551	-1,230508767	0,017521937
Fe ²⁰⁺	932,2677591 (1,999999993)	932,2195019 (1,999999996)	931,9552624 (2,000000016)	-0,030187373	-1,351514012	0,017340862

^a: KİSTO ve STO sonuçları Guseinov ve Ertürk (2009a)'ten alınmıştır.

^b: SHF sonuçları Koga ve ark. (1995b)'dan alınmıştır.

Çizelge 4.12. F atomu temel durumu ve izoelektronik serisi en düşük enerjili terim (1S) toplam enerji sonuçları $E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}$, $E^{(\alpha^*)}_{ÖSÜTF}$ ve $E^{(2)}_{ÖSÜTF}$ ve parantez içinde (virial oranları) (işaret değiştirmiş) ile $\Delta E_{GÖSÜTF-KİSTO}$, $\Delta E_{GÖSÜTF-STO}$ ve $\Delta E_{GÖSÜTF-SHF}$ farkları (a.b.)

	$E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}$ (VO)	$E^{(\alpha^*)}_{ÖSÜTF}$ (VO)	$E^{(2)}_{ÖSÜTF}$ (VO)	$\Delta E_{GÖSÜTF-KİSTO}^a$	$\Delta E_{GÖSÜTF-STO}^a$	$\Delta E_{GÖSÜTF-SHF}^b$
F	99,11786883 (2,000000003)	98,94683125 (2,000000004)	98,90866252 (2,000000000)	0,134693597	-0,175755584	0,291571169
Ne ⁺	127,5555203 (2,000000002)	127,3649341 (2,000000041)	127,3363063 (2,000000008)	0,117978004	-0,205209662	0,262379670
Na ²⁺	159,7557403 (1,999999995)	159,5495666 (1,999999997)	159,5298440 (1,999999997)	0,104312542	-0,236599656	0,241759719
Mg ³⁺	195,7143915 (1,999999998)	195,4955752 (2,000000051)	195,4833801 (1,999999996)	0,092881597	-0,270966672	0,226108464
Al ⁴⁺	235,4290264 (1,999999995)	235,1997961 (1,999999987)	235,1934373 (1,999999989)	0,083129670	-0,309008020	0,213873573
Si ⁵⁺	278,8980814 (1,999999997)	278,6601524 (1,999999996)	278,6577865 (2,000000052)	0,074660622	-0,351218055	0,203918641
P ⁶⁺	326,1205029 (1,999999981)	325,8752165 (2,000000000)	325,8749182 (2,000000001)	0,067185164	-0,397957974	0,195797128
S ⁷⁺	377,0955521 (2,000000000)	376,8439727 (2,000000011)	376,8437687 (2,000000016)	0,060488221	-0,449497317	0,188847899
Cl ⁸⁺	431,8226940 (1,999999999)	431,5656780 (1,999999999)	431,5635645 (2,000000001)	0,054407367	-0,506040739	0,183005965
Ar ⁹⁺	490,3015310 (1,999999992)	490,0397759 (1,999999995)	490,0337286 (2,000000009)	0,048818126	-0,567746027	0,177968975
K ¹⁰⁺	552,5317610 (1,999999992)	552,2658417 (1,999999997)	552,2538218 (2,000000001)	0,043623813	-0,634736527	0,173639032
Ca ¹¹⁺	618,5131500 (1,999999993)	618,2435452 (1,999999993)	618,2235031 (1,999999996)	0,038748381	-0,707109879	0,169749985
Sc ¹²⁺	688,2455142 (1,999999991)	687,9726262 (1,999999996)	687,9425042 (1,999999991)	0,034131307	-0,784944280	0,166385797
Ti ¹³⁺	761,7287067 (1,999999995)	761,4528767 (2,000000000)	761,4106106 (1,999999998)	0,029723909	-0,868303017	0,163293256
V ¹⁴⁺	838,9626090 (1,999999996)	838,6841284 (1,999999990)	838,6276489 (2,000000013)	0,025486634	-0,957237815	0,160590960
Cr ¹⁵⁺	919,9471242 (1,999999991)	919,6662440 (2,000000002)	919,5934773 (2,000000002)	0,021387047	-1,051791333	0,158075803
Mn ¹⁶⁺	1004,682172 (1,999999988)	1004,399110 (1,999999996)	1004,307979 (2,000000024)	0,017398326	-1,151999038	0,155827748
Fe ¹⁷⁺	1093,167687 (1,999999997)	1092,882632 (2,000000001)	1092,771056 (1,999999996)	0,013498113	-1,257890652	0,154313381
Co ¹⁸⁺	1185,403611 (1,999999994)	1185,116730 (1,999999975)	1184,982628 (2,000000006)	0,009667633	-1,369491258	0,152388604
Ni ¹⁹⁺	1281,389899 (1,999999996)	1281,101338 (2,000000000)	1280,942624 (1,999999996)	0,005891014	-1,486822162	0,150100703
Cu ₂₀₊	1381,126510 (2,000000013)	1380,836399 (1,999999998)	1380,650985 (2,000000013)	0,002154754	-1,609901573	0,148489953

^a: KİSTO ve STO sonuçları Guseinov ve Ertürk (2009a)'ten alınmıştır.

^b: SHF sonuçları Koga ve ark. (1995b)'dan alınmıştır.

Çizelgeler 4.9-4.12'de $\Delta E_{GÖSÜTF-KİSTO}$ farkları için hem pozitif hem de negatif değerler ortaya çıkmaktadır. Buna göre, atom temel durumları için atom numarasının küçük değerlerinde $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF'ler, büyük değerlerinde ise χ -KİSTO'lar daha iyi sonuçlar vermektedir. Bu durum bir önceki bölümde yapılan incelemelerden de görülmüştür.

Be ve B atomu ile izoelektronik serileri için verilen Çizelgeler 4.9 ve 4.10'da $\Delta E_{GÖSÜTF-KİSTO}$ farkları negatif olarak bulunduğundan $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF'lerin daha iyi sonuç verdiği söylenebilir. Çizelge 4.11'de istisna olarak görülen C atomu ve izoelektronik serisindeki ilk üç katyon (N^+ , O^{2+} , F^{3+} katyonları) için farkın pozitif olması, bu katyonlar için χ -KİSTO'ların daha iyi sonuç verdiğini göstermektedir. Farkların C atomu izoelektronik serisinde atom numarası arttıkça azalması, χ -KİSTO sonuçlarının giderek kötüleştiğini göstermektedir. Böylece çizelgenin geri kalanında (Ne^{+4} katyonu ve sonrası için) farkların negatif olması $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF'lerin daha iyi sonuçlar verdiğini gösterir. Farkların mutlak değerinin artması, yine atom numarası arttıkça χ -KİSTO sonuçlarının SHF sonuçlarından uzaklaşarak daha kötü, $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF sonuçlarının ise SHF sonuçlarına yaklaşarak daha iyi olması ile açıklanabilir.

F atomu izoelektronik serisi için hazırlanan Çizelge 4.12'de ise χ -KİSTO'ların $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF'lerden daha iyi sonuç verdiğini $\Delta E_{GÖSÜTF-KİSTO}$ sonuçlarının pozitif olması göstermektedir. Atom numarası arttıkça bu farkın azalmasından χ -KİSTO sonuçlarının diğer çizelgelerde olduğu gibi kötüleştiği anlaşılabilir. Bu kötüleşme ile χ -KİSTO sonuçları giderek atom numarası küçük katyonlarda daha kötü olan $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF sonuçlarına yaklaşmaktadır. Böylece hesaplanan atom ve izoelektronik serileri sonuçlarından Be, B atomları ve izoelektronik serilerinin tamamında ve C atomu izoelektronik serisinin bir kısmında $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF'lerin, C atomu ve ilk 4 izoelektronik serisi ile F atomu ve izoelektronik serisinde ise χ -KİSTO'ların kullanılmasının daha avantajlı olacağı bulunmuştur.

Çizelgeler 4.9-4.12'de verilen $E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}$, $E^{(\alpha^*)}_{ÖSÜTF}$ ve $E^{(2)}_{ÖSÜTF}$ sonuçları arasındaki farklar, ÖSÜTF'lere yapılan geliştirmelerin katkısını temsil etmektedir ancak buradan açık şekilde görülmesi zordur. Bu nedenle, çizelgeler 4.13-4.16'da; $E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}$ 'ler, yanında $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF'ler için optimize edilmiş α^* ve μ değerleri, $E^{(\alpha^*)}_{ÖSÜTF}$ 'lerden farkları $-\Delta E^{(\alpha^*)}_{GÖSÜTF-ösütf}$, yanında $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF'ler için optimize edilmiş α^* değerleri ve

$E_{\text{ÖSÜTF}}^{(2)}$ 'lerden farkları- $\Delta E_{\text{GÖSÜTF}-\text{ösütf}}^{(2)}$ verilmektedir. Burada, $\Delta E_{\text{GÖSÜTF}-\text{ösütf}}^{(\alpha^*)}$ ve $\Delta E_{\text{GÖSÜTF}-\text{ösütf}}^{(2)}$ farkları, $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF'ler kullanıldığında, $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF ve $\psi^{(2)}$ -ÖSÜTF'lerden elde edilen sonuçlara gelen katkıyı net olarak göstermektedir. Tüm çizelgelerde verilen farkların negatif olması, $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF sonuçlarının SHF sonuçlarına diğerlerinden daha yakın olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.13. Be atomu temel durumu ve izoelektronik serisi için en düşük enerjili terim (1S) toplam enerji sonuçları- $E_{\text{GÖSÜTF}}^{(\alpha^*)\mu}$ (işaret değiştirmiş), ÖSÜTF sonuçlarından farkları- $\Delta E_{\text{GÖSÜTF}-\text{ösütf}}^{(\alpha^*)}$ ve $\alpha^*=2$ durumunda ÖSÜTF sonuçlarından farkları- $\Delta E_{\text{GÖSÜTF}-\text{ösütf}}^{(2)}$ ile optimize edilmiş α^* ve μ değerleri (a.b.)

	$E_{\text{GÖSÜTF}}^{(\alpha^*)\mu}$	α^* -GÖSÜTF	μ -GÖSÜTF	$\Delta E_{\text{GÖSÜTF}-\text{ösütf}}^{(\alpha^*)}$	α^* -GÖSÜTF	$\Delta E_{\text{GÖSÜTF}-\text{ösütf}}^{(2)}$
Be	14,57162364	2,250293897	0,950360577	-0,012775981	2,569162030	-0,019581677
B ⁺	24,23665965	1,960524615	0,960720322	-0,012227125	2,257253704	-0,014468877
C ²⁺	36,40777910	1,788911268	0,967477936	-0,011868069	2,062839823	-0,012058437
N ³⁺	51,08170298	1,672014686	0,972243539	-0,011615450	1,924596036	-0,011981630
O ⁴⁺	68,25715647	1,586331039	0,975787907	-0,011427736	1,819752506	-0,014110832
F ⁵⁺	87,93353730	1,520500363	0,978528276	-0,011282560	1,736982665	-0,018394371
Ne ⁶⁺	110,1105232	1,468204211	0,980710916	-0,011166828	1,669762201	-0,024808698
Na ⁷⁺	134,7879259	1,425589645	0,982490259	-0,011072352	1,613982599	-0,033342094
Mg ⁸⁺	161,9656279	1,390169317	0,983969197	-0,010993737	1,566902460	-0,043988331
Al ⁹⁺	191,6435523	1,360236090	0,985217234	-0,010927281	1,526597309	-0,056743923
Si ¹⁰⁺	223,8216463	1,334604237	0,986285149	-0,010870355	1,491702717	-0,071606843
P ¹¹⁺	258,4998726	1,312395900	0,987209011	-0,010821039	1,461174540	-0,088575875
S ¹²⁺	295,6782043	1,292970803	0,988016373	-0,010777899	1,434238609	-0,107650274
Cl ¹³⁺	335,3566210	1,275823655	0,988727430	-0,010739841	1,410292788	-0,128829573
Ar ¹⁴⁺	377,5351076	1,260591043	0,989359507	-0,010706014	1,388861513	-0,152113483
K ¹⁵⁺	422,2136522	1,246952915	0,989924027	-0,010675749	1,369567389	-0,177501819
Ca ¹⁶⁺	469,3922454	1,234675650	0,990431678	-0,010648511	1,352103530	-0,204994468
Sc ¹⁷⁺	519,0708798	1,223572382	0,990891133	-0,010623866	1,336220571	-0,234591358
Ti ¹⁸⁺	571,2495495	1,213466289	0,991307893	-0,010601461	1,321713888	-0,266292451
V ¹⁹⁺	625,9282495	1,204235596	0,991688200	-0,010581002	1,308409590	-0,300097725
Cr ²⁰⁺	683,1069760	1,195779549	0,992037067	-0,010562248	1,296166131	-0,336007171

Çizelge 4.14. B atomu temel durumu ve izoelektronik serisi için en düşük enerjili terim (¹S) toplam enerji sonuçları- $E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}$ (işaret değiştirmiş), ÖSÜTF sonuçlarından farkları- $\Delta E^{(\alpha^*)}_{GÖSÜTF-\ÖSÜTF}$ ve $\alpha^*=2$ durumunda ÖSÜTF sonuçlarından farkları- $\Delta E^{(2)}_{GÖSÜTF-\ÖSÜTF}$ ile optimize edilmiş α^* ve μ değerleri (a.b.)

	$E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}$	$\alpha^*-GÖSÜTF$	$\mu-GÖSÜTF$	$\Delta E^{(\alpha^*)}_{GÖSÜTF-\ÖSÜTF}$	$\alpha^*-\ÖSÜTF$	$\Delta E^{(2)}_{GÖSÜTF-\ÖSÜTF}$
B	24,51917665	2,256463821	0,9540129657	-0,017989575	2,587367699	-0,028328263
C ⁺	37,28382426	2,018854402	0,9604313640	-0,019288709	2,333848650	-0,024343252
N ²⁺	52,80820218	1,858660496	0,9653806748	-0,020162073	2,156910317	-0,021696605
O ³⁺	71,08764313	1,743289850	0,9692804952	-0,020782400	2,024686311	-0,020831841
F ⁴⁺	92,12008282	1,655919904	0,9724179149	-0,021241330	1,921149099	-0,021874712
Ne ⁵⁺	115,9044492	1,587291642	0,9749894086	-0,021592383	1,837427008	-0,024886094
Na ⁶⁺	142,4401279	1,531873222	0,9771315454	-0,021868427	1,768108364	-0,029902475
Mg ⁷⁺	171,7267409	1,486136005	0,9789413688	-0,022090525	1,709660226	-0,036947945
Al ⁸⁺	203,7640429	1,447724423	0,9804895924	-0,022272695	1,659645452	-0,046039293
Si ⁹⁺	238,5518674	1,414990878	0,9818281564	-0,022424578	1,616326859	-0,057188638
P ¹⁰⁺	276,0900978	1,386752998	0,9829965746	-0,022552993	1,578420438	-0,070404972
S ¹¹⁺	316,3786496	1,362143274	0,9840252963	-0,022662888	1,544957983	-0,085695108
Cl ¹²⁺	359,4174604	1,340495249	0,9849375331	-0,022757930	1,515193868	-0,103064306
Ar ¹³⁺	405,2064829	1,321296350	0,9857514075	-0,022840892	1,488538286	-0,122516692
K ¹⁴⁺	453,7456806	1,304161078	0,9864826070	-0,022913905	1,464524755	-0,144055543
Ca ¹⁵⁺	505,0350251	1,288772280	0,9871429876	-0,022978632	1,442778038	-0,167683500
Sc ¹⁶⁺	559,0744937	1,274866315	0,9877418260	-0,023036390	1,422985624	-0,193402712
Ti ¹⁷⁺	615,8640682	1,262246397	0,9882878745	-0,023088233	1,404897225	-0,221214944
V ¹⁸⁺	675,4037338	1,250736685	0,9887874878	-0,023135015	1,388299425	-0,251121661
Cr ¹⁹⁺	737,6934783	1,240194799	0,9892460149	-0,023177435	1,373014193	-0,283124089
Mn ²⁰⁺	802,7332916	1,230505459	0,9896686415	-0,023216069	1,358892310	-0,317223261

Çizelge 4.15. C atomu temel durumu ve izoelektronik serisi için en düşük enerjili terim (¹S) toplam enerji sonuçları- $E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}$ (işaret değiştirmiş), ÖSÜTF sonuçlarından farkları- $\Delta E^{(\alpha^*)}_{GÖSÜTF-\ÖSÜTF}$ ve $\alpha^*=2$ durumunda ÖSÜTF sonuçlarından farkları- $\Delta E^{(2)}_{GÖSÜTF-\ÖSÜTF}$ ile optimize edilmiş α^* ve μ değerleri (a.b.)

	$E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}$	$\alpha^*-GÖSÜTF$	$\mu-GÖSÜTF$	$\Delta E^{(\alpha^*)}_{GÖSÜTF-\ÖSÜTF}$	$\alpha^*-\ÖSÜTF$	$\Delta E^{(2)}_{GÖSÜTF-\ÖSÜTF}$
C	37,65601691	2,244675374	0,9517320712	-0,030366207	2,620049125	-0,045954431
N ⁺	53,85932847	2,035327475	0,9566044568	-0,034082738	2,396778403	-0,043286737
O ⁺²	73,07395781	1,886497365	0,9608360268	-0,036794258	2,232597970	-0,041017013
F ⁺³	95,29508925	1,775843653	0,9644375149	-0,038842040	2,105929198	-0,039958026
Ne ⁺⁴	120,5203319	1,690270616	0,9674972660	-0,040432835	2,004484670	-0,040435305
Na ⁺⁵	148,7483451	1,622030615	0,9701093194	-0,041698748	1,921002214	-0,042622730
Mg ⁺⁶	179,9783155	1,566281360	0,9723552120	-0,042727050	1,850877281	-0,046626764
Al ⁺⁷	214,2097203	1,519843141	0,9743012016	-0,043577150	1,791015162	-0,052517746
Si ⁺⁸	251,4422080	1,480537862	0,9760005619	-0,044290621	1,739243752	-0,060344496
P ⁺⁹	291,6755332	1,446824007	0,9774953622	-0,044897291	1,693982466	-0,070142119
S ⁺¹⁰	334,9095196	1,417583330	0,9788195634	-0,045419040	1,654044078	-0,081936567
Cl ⁺¹¹	381,1440372	1,391961233	0,9799992588	-0,045872245	1,618528266	-0,095747465
Ar ⁺¹²	430,3789879	1,369333711	0,9810571494	-0,046269384	1,586722149	-0,111589932
K ⁺¹³	482,6142965	1,349191214	0,9820101178	-0,046620118	1,558068114	-0,129475813
Ca ⁺¹⁴	537,8499041	1,331148873	0,9828732670	-0,046932031	1,532111636	-0,149414516
Sc ⁺¹⁵	596,0857641	1,314891108	0,9836583382	-0,047211159	1,508484392	-0,171413614
Ti ⁺¹⁶	657,3218393	1,300167139	0,9843757285	-0,047462360	1,486885205	-0,195479266
V ⁺¹⁷	721,5580992	1,286759641	0,9850327844	-0,047689585	1,467059928	-0,221616538
Cr ⁺¹⁸	788,7945190	1,274503529	0,9856373238	-0,047896080	1,448795676	-0,249829630
Mn ⁺¹⁹	859,0310781	1,263263837	0,9861957584	-0,048084535	1,431915556	-0,280122056
Fe ⁺²⁰	932,2677591	1,252906355	0,9867121953	-0,048257195	1,416266577	-0,312496778

Çizelge 4.16. F atomu temel durumu ve izoelektronik serisi için en düşük enerjili terim (1S) toplam enerji sonuçları- $E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}$ (işaret değiştirmiş), ÖSÜTF sonuçlarından farkları- $\Delta E^{(\alpha^*)}_{GÖSÜTF-\ÖSÜTF}$ ve $\alpha^*=2$ durumunda ÖSÜTF sonuçlarından farkları- $\Delta E^{(2)}_{GÖSÜTF-\ÖSÜTF}$ ile optimize edilmiş α^* ve μ değerleri (a.b.)

	$E^{(\alpha^*)\mu}_{GÖSÜTF}$	$\alpha^*-GÖSÜTF$	$\mu-GÖSÜTF$	$\Delta E^{(\alpha^*)}_{GÖSÜTF-\ÖSÜTF}$	$\alpha^*-ÖSÜTF$	$\Delta E^{(2)}_{GÖSÜTF-\ÖSÜTF}$
F	99,11786883	2,042445550	0,930450754	-0,171037577	2,681212174	-0,209206313
Ne ⁺	127,5555203	1,905454432	0,935102257	-0,190586279	2,515715937	-0,219214032
Na ²⁺	159,7557403	1,799125008	0,939527052	-0,206173642	2,382363952	-0,225896326
Mg ³⁺	195,7143915	1,715111815	0,943584201	-0,218816340	2,272674818	-0,231011410
Al ⁴⁺	235,4290264	1,647286535	0,947247998	-0,229230291	2,180565418	-0,235589108
Si ⁵⁺	278,8980814	1,591445192	0,950537935	-0,237928938	2,101872083	-0,240294881
P ⁶⁺	326,1205029	1,544669972	0,953488858	-0,245286350	2,033685617	-0,245584655
S ⁷⁺	377,0955521	1,504911268	0,956139075	-0,251579362	1,973913633	-0,251783379
Cl ⁸⁺	431,8226940	1,470691254	0,958525711	-0,257016036	1,921007762	-0,259129562
Ar ⁹⁺	490,3015310	1,440907576	0,960681093	-0,261755082	1,873792577	-0,267802408
K ¹⁰⁺	552,5317610	1,414750687	0,962635066	-0,265919269	1,831362666	-0,277939203
Ca ¹¹⁺	618,5131500	1,391586504	0,964412357	-0,269604804	1,792993151	-0,289646886
Sc ¹²⁺	688,2455142	1,370922048	0,966034626	-0,272888001	1,758111075	-0,303009977
Ti ¹³⁺	761,7287067	1,352365505	0,967520056	-0,275830069	1,726244876	-0,318096136
V ¹⁴⁺	838,9626090	1,335607889	0,968884689	-0,278480608	1,697012282	-0,334960155
Cr ¹⁵⁺	919,9471242	1,320402733	0,970142362	-0,280880199	1,670089594	-0,353646864
Mn ¹⁶⁺	1004,682172	1,306529570	0,971304392	-0,283062330	1,645209704	-0,374193289
Fe ¹⁷⁺	1093,167687	1,293832118	0,972381467	-0,285054865	1,622140738	-0,396630272
Co ¹⁸⁺	1185,403611	1,282156638	0,973382024	-0,286881160	1,600689229	-0,420983702
Ni ¹⁹⁺	1281,389899	1,271380448	0,974313507	-0,288560932	1,580690519	-0,447275474
Cu ²⁰⁺	1381,126510	1,261414407	0,975183446	-0,290110931	1,561996684	-0,475524220

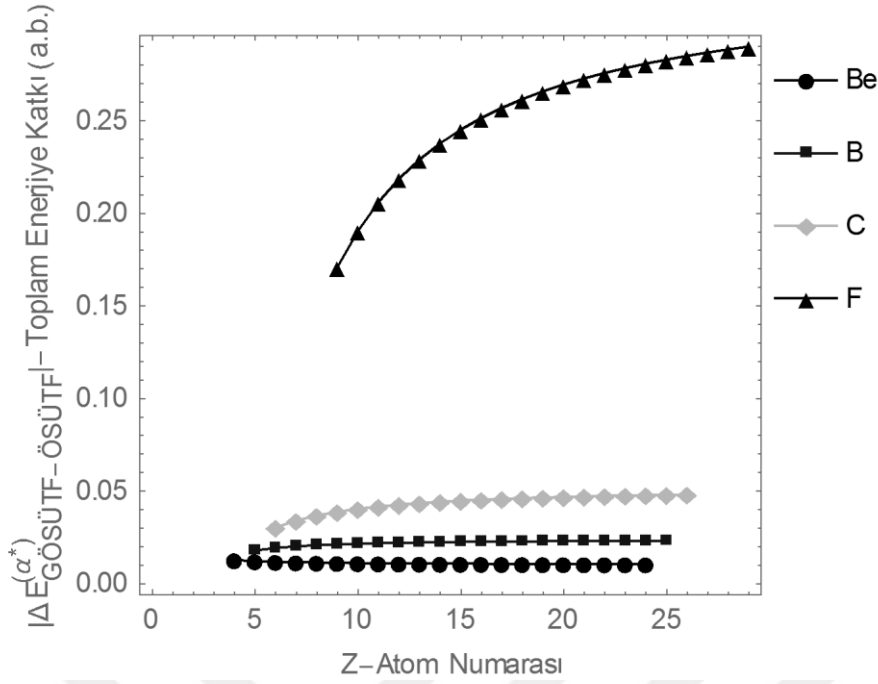
Hesaplamlarda α^* ve μ parametrelerinin biri veya ikisi de sabit seçildiğinde daha kötü enerji sonuçları bulunmuştur. Buna göre $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF sonuçlarının; $\mu=1$ durumunda $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF sonuçlarından farkı ($\Delta E^{(\alpha^*)}_{GÖSÜTF-\ÖSÜTF}$) ve $\mu=1$ ve $\alpha=2$ durumunda $\psi^{(2)}$ -ÖSÜTF sonuçlarından farkı ($\Delta E^{(2)}_{GÖSÜTF-\ÖSÜTF}$) incelenebilir.

Çizelgeler 4.13-4.16'da sonuçlarda burada yapılan geliştirmenin (μ -parametresinin

serbestliğinin) katkısı ve α^* ve μ parametrelerinin ikisinin birlikte serbestliğinin katkısı incelenebilmektedir. Bu nedenle μ -parametresinin serbestliğinin katkısı için $|\Delta E_{GÖSÜTF-ÖSÜTF}^{(\alpha^*)}|$ ve α^* ve μ -parametrelerinin serbestliğinin katkısı için $|\Delta E_{GÖSÜTF-ÖSÜTF}^{(2)}|$ mutlak değerleri incelenmelidir. Farklı atomlar için verilen çizelgelerde atomların temel durumları incelendiğinde, atom numarası büyüdükçe söz konusu katkıların da arttığı görülmektedir. Yani fonksiyona yapılan geliştirmenin sonuçlara getirdiği katkı atom numarası arttıkça artmaktadır. Aynı atoma ait çizelgede, daha büyük atom numarasına gidildikçe enerjiye gelen katkıların yine genel olarak arttığı görülmektedir. Bu katkıların atomlarda ve izoelektronik serilerde atom numarasına göre değişimi Şekiller 4.9 ve 4.10'dan daha net bir şekilde görülebilir. Burada $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF'lerdeki α^* -parametresinin serbestliğinin sonuçlara getirdiği katkı ayrıca incelenebilir. Bu katkı için çizelgelerde $\Delta E_{GÖSÜTF-ÖSÜTF}^{(\alpha^*)}$ ve $\Delta E_{GÖSÜTF-ÖSÜTF}^{(2)}$ arasındaki fark incelenmelidir. Bu farkın atom numarasına göre değişimi ve her iki parametrenin birlikte serbestliğinin katkısı Be ve F izoelektronik serileri için sırasıyla Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da gösterilmiştir.

Optimize edilmiş $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF'ler için en uygun α^* ve μ değerleri, $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF'ler için ise en uygun α^* değerlerinin atom numarasına göre değişimi de yukarıdaki çizelgeler 4.13-4.16'dan, incelenebilmektedir. Burada $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF için μ değerleri sıfıra daha yakın bir değerden başlayıp atom numarası arttıkça artarak $\mu \approx 1$ değerine yaklaştığı görülmektedir. Bu fonksiyonlar için bulunan α^* değerleri ise $\alpha^* \approx 2$ ile başlayıp atom numarası arttıkça azalarak $\alpha^* \approx 1$ değerine yaklaşmaktadır. $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF'ler için ise en uygun α^* değerlerinin $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF'ler için bulunanlardan daha büyük olan $\alpha^* \approx 2,5$ değerinden başlayarak atom numarası arttıkça yine azalarak $\alpha^* \approx 1$ değerine yaklaştığı görülmektedir. Buna göre fonksiyona yapılan μ geliştirmesi, α^* parametresinin optimizasyonunu da etkilemiştir. Ayrıca $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF'ler için bulunan optimize edilmiş α^* ve μ parametrelerinin atom numarasına göre değişimi, sırasıyla Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de gösterilmiştir.

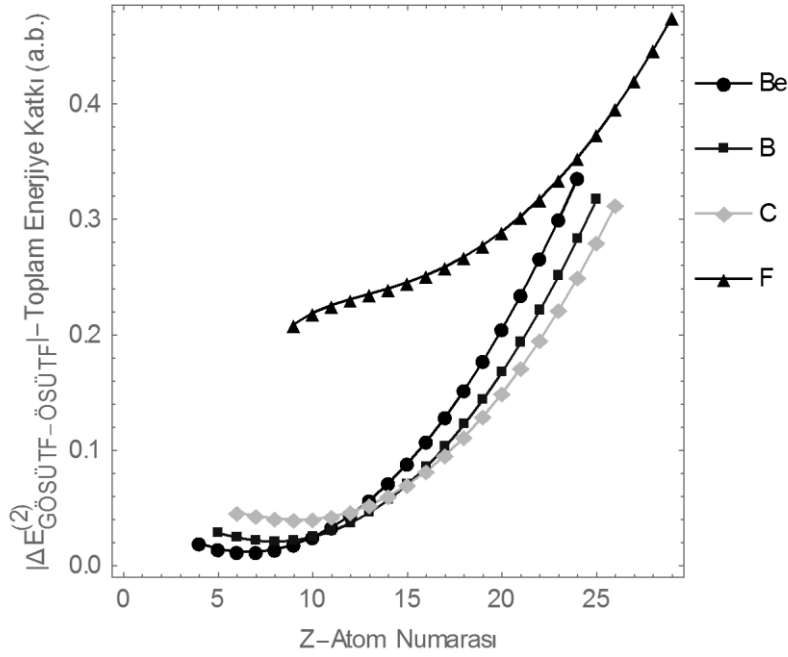
$\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF kullanılarak, Be, B, C, F atomları ve izoelektronik serileri için hesaplanan sonuçlarda; $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF sonuçlarına gelen katkı- $|\Delta E_{GÖSÜTF-ÖSÜTF}^{(\alpha^*)}|$ Şekil 4.9'da, $\psi^{(2)}$ -ÖSÜTF sonuçlarına gelen katkı- $|\Delta E_{GÖSÜTF-ÖSÜTF}^{(2)}|$ Şekil 4.10'da gösterilmiştir.



Şekil 4.9. $\psi^{(\alpha^*)}$ -GÖSÜTF kullanıldığında Be, B, C ve F izoelektronik serileri için $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF ile hesaplanan toplam enerjiye gelen katkıların atom numarasına göre değişimi (a.b.)

Yukarıdaki şekilde farklı atomlara ait izoelektronik seriler için çizilen eğriler, atom numarası büyük olan atomlarda toplam enerjiye gelen katkıların daha büyük olduğunu açıkça göstermektedir. İzoelektronik seriler için çizilen eğrilerde atom numarası artan iyonlara doğru gidildikçe, Be atomu izoelektronik serisi hariç toplam enerjiye gelen katkılar genel olarak artmıştır. Be atomu için ortaya çıkan bu durum ayrıca Şekil 4.13'ten de incelenebilir. Be ve B atomu izoelektronik serisi için enerji sonuçlarına gelen katkılar birbirine çok yakın olmaktadır. C ve F atomunun izoelektronik serileri incelendiğinde katkıların azalarak artan bir grafik şeklinde değiştiği görülmektedir.

Şekil 4.10'dan hem α^* hem de μ serbestliğinin, $\psi^{(2)}$ -ÖSÜTF fonksiyonu sonuçlarına getirdiği katkı incelenebilir. Şekilde farklı atomlara ait izoelektronik seriler için bulunan eğriler yine atom numarası büyüdükçe enerji sonucuna gelen katkıların daha büyük olduğu göstermektedir.

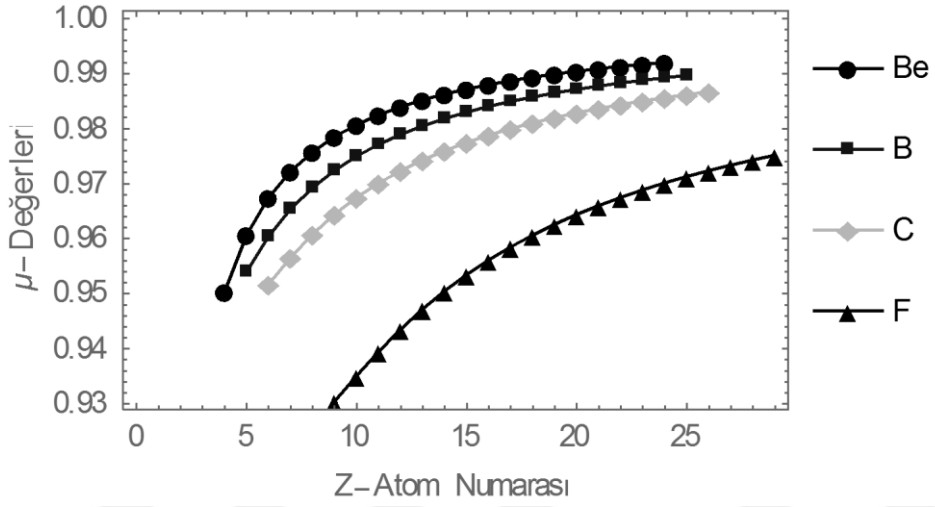


Şekil 4.10. $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF kullanıldığında Be, B, C ve F izoelektronik serileri için $\psi^{(2)}$ -ÖSÜTF ile hesaplanan toplam enerjiye gelen katkıların atom numarasına göre değişimi (a.b.)

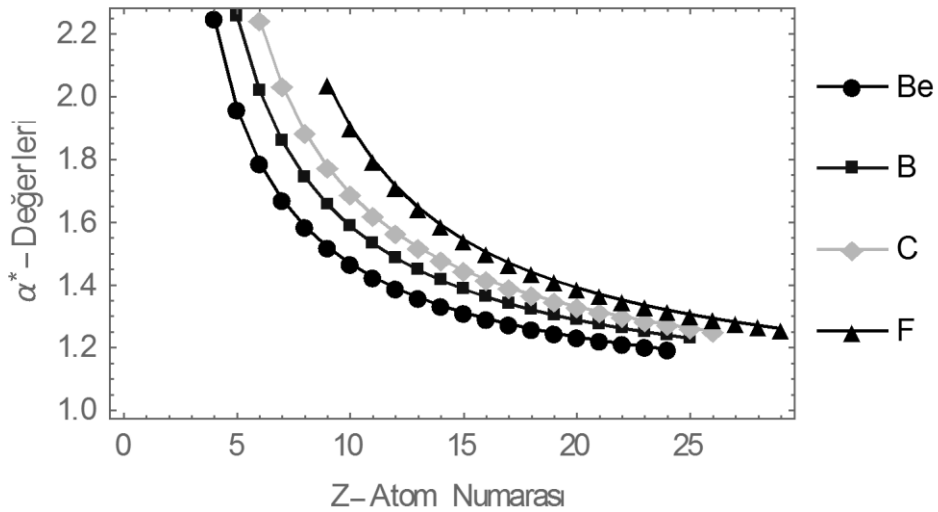
İzoelektronik serilerde atom numarası artan iyonlara doğru gidildikçe katkıların yine arttığı buradan da görülmektedir. Şekil 4.10'da Be, B, C izoelektronik serileri için katkılar, artan atom numarasıyla bir miktar azalarak bir minimum verdikten sonra artmaya devam etmektedir. F atomu izoelektronik serisi için söz konusu minimum noktası ortadan kaybolmuştur. Elde edilen grafikte minimum yerine bir düzleşme görülmektedir. Bu durumun, Şekil 9'da incelenen ve atom numarasının büyük değerlerinde daha fazla etkili olduğu bilinen μ -serbestliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu nedenle Şekiller 4.15 ve 4.16'da μ -serbestliği olmadan sadece α^* parametresi serbestliğinin sonuçlara katkısı da incelenmiştir.

Çizelgeler 4.13-4.16'da sunulan, $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF'ler için optimizasyondan bulunan en uygun α^* ve μ parametrelerinin atom numarasına bağlı değişimi sırasıyla Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de gösterilmiştir. İzoelektronik serisi hesaplanan atomun atom numarası arttıkça μ değerleri daha küçük bulunmuştur. İzoelektronik serilerde atom numarası büyük iyonlara gidildikçe ise bu değer artarak $\mu \approx 1$ değerlerini aldığı görülmektedir. $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF'lerde $\mu=1$ durumu, fonksiyonların eski hali olan $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF'leri

verdiği bilinmektedir. Böylece, $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF'lerde μ değerinin atom numarasının büyük değerlerinde 1'e yaklaşması fonksiyonun giderek $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF'lere benzediğini göstermektedir. Enerjinin minimumluğuna göre yapılan optimizasyon işlemlerinde bu parametrenin optimizasyon aralığı için bir kısıtlama bulunmamaktadır. Bununla birlikte, hesaplanan 4 atom ve izoelektronik serileri için optimize edilen μ parametresi için $\mu \geq 1$ durumu ile karşılaşılmamıştır.

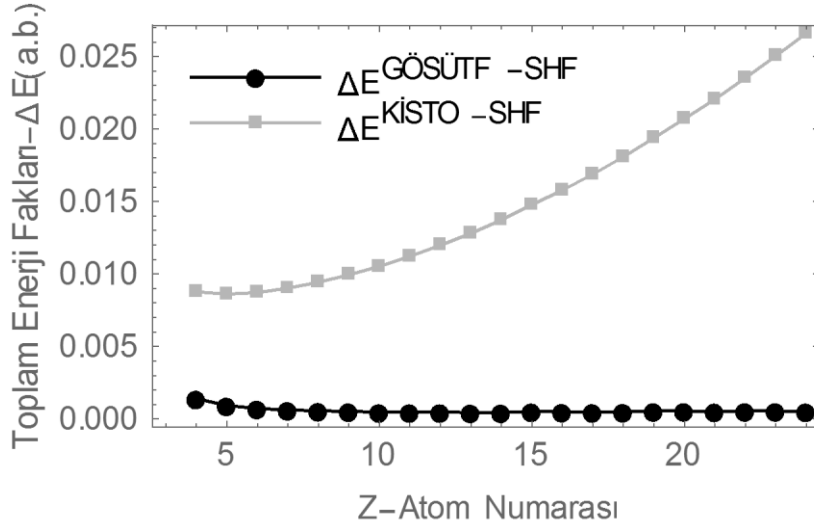


Şekil 4.11. Be, B, C ve F izoelektronik serileri için hesaplamalarda kullanılan $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ - GÖSÜTF için bulunan optimize μ değerlerinin atom numarasına göre değişimi

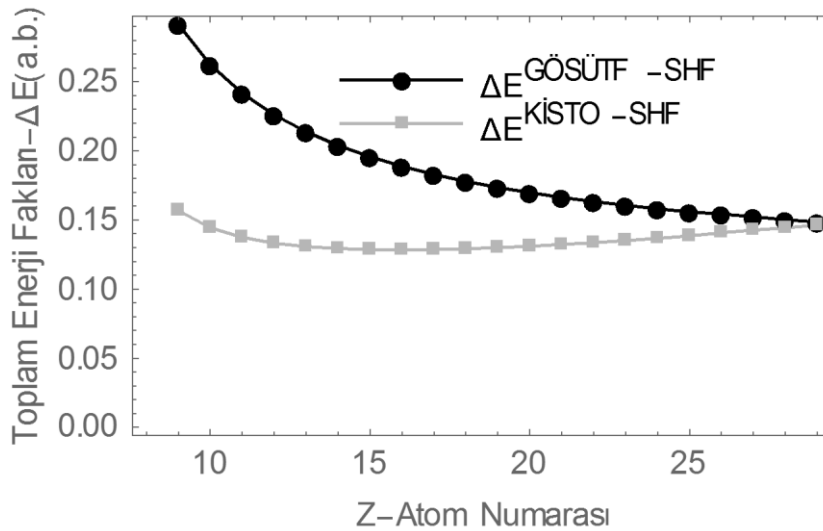


Şekil 4.12. Be, B, C ve F izoelektronik serileri için hesaplamalarda kullanılan $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ - GÖSÜTF için bulunan optimize α^* değerlerinin atom numarasına göre değişimi

Şekil 4.12’de hesaplanan tüm atom ve izoelektronik serileri için optimizasyondan bulunan α^* değerlerinin, $\alpha^* \approx 2$ değerinden başlayıp atom numarası arttıkça azalarak $\alpha^* \approx 1$ değerlerini aldığı görülmektedir. Literatürden bilindiği gibi $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF’lerin $\alpha^*=1$ durumunda Coulomb-Sturmian fonksiyonları bulunmaktadır. Burada atom numarasının büyük değerlerine gidildikçe α^* değerlerinin 1’e yaklaşması, $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF’lerin Coulomb-Sturmian fonksiyonlarına benzediği şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 4.13. Be atomu izoelektronik serisi için $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF ve χ -KİSTO ile bulunan toplam enerji sonuçlarının SHF sonuçlarından farklarının atom numarasına göre değişimi (a.b)



Şekil 4.14. F atomu izoelektronik serisi için $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF ve χ -KİSTO ile bulunan toplam enerji sonuçlarının SHF sonuçlarından farklarının atom numarasına göre değişimi (a.b)

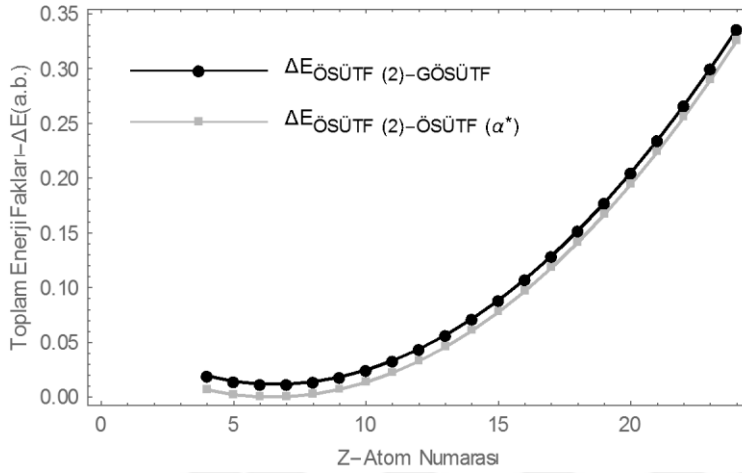
$\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF'lerin χ -KİSTO'larla bir başka karşılaştırması da yukarıdaki Şekil 4.13 ve Şekil 4.14 ile yapılmıştır. Geliştirmenin etkisinin atom numarasının büyük değerlerinde daha etkili olduğu bilinmektedir. Bu nedenle şekillerde hesaplanan atom numarası en düşük olan Be atomu ve atom numarası en büyük olan F atomu izoelektronik serileri seçilmiştir. Böylece geliştirmenin küçük ve büyük atom numaralarında getirdiği katkı daha net görülebilir. $\Delta E_{GÖSÜTF-SHF}$ ve $\Delta E_{KİSTO-SHF}$ sonuçlarının sayısal değerleri ayrıca çizelgeler 4.9 ve 4.12'den incelenebilir.

Şekil 4.13'te Be atomu ve izoelektronik serisi için $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF'ler kullanılarak elde edilen toplam enerji sonuçlarının, SHF sonuçlarına χ -KİSTO'ların sonuçlarından daha yakın olduğu ve atom numarası arttıkça SHF sonuçlarına giderek yaklaştığı görülmektedir. χ -KİSTO ile elde edilen sonuçlar ise atom numarası arttıkça SHF sonuçlarından uzaklaşmaktadır. Karşılaştırılan iki fonksiyon arasındaki farkın da atom numarası arttıkça arttığı görülebilir.

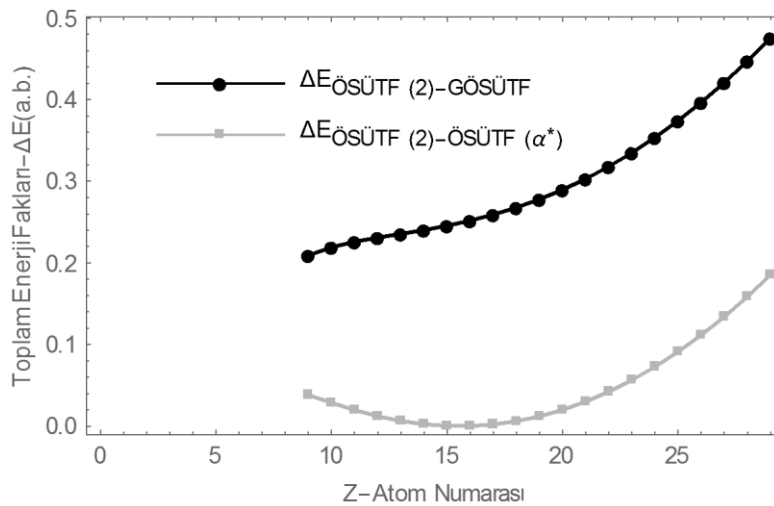
Şekil 4.14'te F atomu ve izoelektronik serisi için $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF'ler ile hesaplanan toplam enerji sonuçlarının küçük atom numaralarında χ -KİSTO sonuçlarından kötü olduğu ancak atom numarası arttıkça SHF sonuçlarına giderek yaklaştığı görülmektedir. χ -KİSTO sonuçlarının SHF ile karşılaştırılmasında ise, tam tersi olarak sonuçlar atom numarası arttıkça SHF sonuçlarından uzaklaşmaktadır. Sayısal değerleri Çizelge 4.12'de verilen $\Delta E_{GÖSÜTF-KİSTO}$ farklarının atom numarası arttıkça azaldığı burada daha net görülmektedir. Yani, F atomu izoelektronik serisinde büyük atom numaralı katyonlara gidildikçe, $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF'lerin iyileşen sonuçları ve χ -KİSTO'ların kötüleşen sonuçları birbirine yaklaşmaktadır. Ancak, Şekil 4.14'te $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF'lerin daha iyi olduğu durum ortaya çıkmamıştır. Hesaplamalarda daha fazla iyon dikkate alındığında χ -KİSTO'lardan daha iyi sonuçların bulunabileceği tahmin edilebilir. F atomu izoelektronik serisi için $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF ile elde edilen sonuçların χ -KİSTO sonuçlarından daha kötü olmasının, fonksiyonda kısıtlamalı (tam sayı) olarak kullanılan baş kuantum katsayısından kaynaklandığı düşünülmektedir.

$\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF'lerde μ serbestliğinin $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF sonuçlarına katkısı görsel olarak Şekil 4.9'da ve sayısal olarak çizelgeler 4.13-4.16'da incelenmiştir. Burada $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF ve $\psi^{(2)}$ -ÖSÜTF sonuçları da birbirleri ile karşılaştırılarak kesirli α^* parametresi

genelleştirmesinin sonuçlara katkısı, μ parametresinden bağımsız olarak incelenebilmiştir. Bu katkı, yine Be ve F atomları ve izoelektronik serileri seçilerek sırasıyla Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da $\Delta E_{\text{ÖSÜTF}(2)-\text{GÖSÜTF}} = E_{\text{ÖSÜTF}}^{(2)} - E_{\text{GÖSÜTF}}^{(\alpha^*)\mu}$ farkı ile α^* ve μ serbestliğinin birlikte sonuçlara sağladığı katkı ise $\Delta E_{\text{ÖSÜTF}(2)-\text{ÖSÜTF}(\alpha^*)} = E_{\text{ÖSÜTF}}^{(2)} - E_{\text{ÖSÜTF}}^{(\alpha^*)}$ farkı ile gösterilmiştir.



Şekil 4.15. Be atomu izoelektronik serisi toplam enerjileri için $\psi^{(2)}$ -ÖSÜTF ile hesaplanan $E_{\text{ÖSÜTF}}^{(2)}$ sonuçlarının; $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF sonuçlarından farkları $\Delta E_{\text{ÖSÜTF}(2)-\text{GÖSÜTF}}$, ve $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF sonuçlarından farklarının $\Delta E_{\text{ÖSÜTF}(2)-\text{ÖSÜTF}(\alpha^*)}$ atom numarasına göre değişimi (a.b.)



Şekil 4.16. F atomu izoelektronik serisi toplam enerjileri için $\psi^{(2)}$ -ÖSÜTF ile hesaplanan $E_{\text{ÖSÜTF}}^{(2)}$ sonuçlarının; $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF sonuçlarından farkları $\Delta E_{\text{ÖSÜTF}(2)-\text{GÖSÜTF}}$, ve $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF sonuçlarından farklarının $\Delta E_{\text{ÖSÜTF}(2)-\text{ÖSÜTF}(\alpha^*)}$ atom numarasına göre değişimi (a.b.)

Şekil 4.15'te Be atomu ve izoelektronik serisinde $\Delta E_{\text{ÖSÜTF}(2)-\text{GÖSÜTF}}$ ve $\Delta E_{\text{ÖSÜTF}(2)-\text{ÖSÜTF}(\alpha^*)}$ için çizilen eğriler arasındaki fark çok az bulunmuştur. Buna göre fonksiyona yapılan μ geliştirmesinin sonuçlara etkisinin, atom numarasının küçük değerlerinde çok fazla olmadığı söylenebilir. F atomu izoelektronik serisi için verilen Şekil 4.16'da, söz konusu eğriler arasındaki fark μ geliştirmesinin etkisini daha net bir şekilde göstermektedir. İki şekil birbiri ile karşılaştırıldığında $\Delta E_{\text{ÖSÜTF}(2)-\text{GÖSÜTF}}$ farklarının atom numarasına göre değişiminde daha önce Şekil 4.10'da ve Şekil 4.15'te bulunan minimum noktası, F atomu için verilen Şekil 4.16'da bulunmamaktadır. Bu minimum noktasının, atom numarası arttıkça daha fazla olan μ geliştirmesinin etkisi ile kaybolduğu görülmüştür. Böylece, Şekil 4.15 ve 4.16'dan α^* parametresi serbestliğinin sonuçlara katkısı μ geliştirmesinden ayrı şekilde incelenebilmiştir. Sonuçlara μ geliştirmesinin katkısının yine atom numarasının büyük değerlerinde daha etkili olduğu, her iki parametre birlikte kullanıldığında elde edilen sonuçların incelenmesinden görülebilmektedir.

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Çok elektronlu sistemler için Schrödinger denkleminin tam çözümü bulunmadığından tam çözümüne ulaşabilmek için çeşitli yaklaşım yöntemlerinden faydalanmak gerekmektedir. Önerilen çeşitli yaklaşım yöntemlerinden en uygun olanı günümüz kuantum kimyasal hesaplamalarına da temel oluşturan HF kuramıdır. Bu kuramın moleküler incelemeler ve diğer fiziksel özelliklerinin incelenmesinde gerekli olan yaklaşık analitik çözümü verecek şekilde geliştirilmesi HFR kuramı ile olmuştur.

Tez çalışmasında gerçekleştirilen atomik elektronik yapı hesaplamaları için kullanılan BHFR kuramı, istenilen sayıda açık kabuğa sahip sistemlerin incelenebilmesi için önerilmiştir. Bu yöntemde HFR kuramında olduğu gibi sistemin dalga fonksiyonu MO-AODK yaklaşımı ile baz fonksiyonlarından oluşturulmaktadır. Sistem hakkında tüm bilgiyi içeren dalga fonksiyonunu oluşturacak baz fonksiyonlarının fiziksel özellikleri iyi temsil edebilecek fonksiyonlar olması gerekmektedir. Moleküler incelemelerde özellikle çok merkezli integrallerin çözümünde kolaylık sağlaması ve yine moleküler orbitallerin oluşturulmasında kullanılacak atom orbitallerini iyi temsil etmesi baz fonksiyonunda aranan özelliklerdir. Moleküler incelemelerde matematiksel kolaylıklar sağladığından hesaplamalarda en yaygın kullanılan baz fonksiyonları GTO'lar olmuştur. Bununla birlikte matematiksel kökenli olan bu fonksiyonlar ile fiziksel özelliklerin hassas olarak belirlenememesi, daha hassas sonuçlar elde edebilmek için alternatif baz fonksiyonu arayışına neden olmuştur. H-benzeri orbitaller olarak da bilinen ÜTF'ler fiziksel özelliklerin iyi belirlenmesinde en uygun fonksiyonlar olmaktadır. Bu fonksiyonların kullanımı, uygulamada karşılaşılan matematiksel zorluklara son yıllarda bulunan çözümler sayesinde yaygınlaşmıştır. Matematiksel zorlukların aşılabilmesi için ÜTF'ler, çeşitli fonksiyonların (GTO'lar, B fonksiyonları, Coulomb-Sturmian fonksiyonları, NAO'lar vb.). seri açılımları şeklinde elde edilerek kullanılmaktadır.

İncelemelerde hassasiyeti arttırabilmek için, baz fonksiyonunda özellikle fiziksel özelliklerin temsil edilmesinden sorumlu radyal kısma çeşitli varyasyonel parametreler ile geliştirmeler ve genelleştirmeler de yapılmaktadır. Örneğin; STO'lar baş kuantum sayısı kesirli olarak kullanılabilir şekilde genelleştirilerek, χ -KİSTO'ların baz fonksiyonu olarak kullanılması önerilmiştir. Literatürde yapılan atomik incelemelerden, bir çeşit ÜTF olan kesirli baş kuantum sayısı ile tanımlı χ -KİSTO'ların kullanımı ile daha hassas sonuçlar elde edildiği bilinmektedir. Ayrıca moleküler incelemelerin daha hassas

yapılabilmesi için elektron-çekirdek arası etkileşim potansiyeline de genelleştirmeler yapılmaktadır. Atomik incelemelerde kullanılan küresel simetrik Coulomb potansiyeli ifadesi, moleküler incelemelerde kesirli indisler ile tanımlı merkezci ve merkezci olmayan küresel simetrik Coulomb-benzeri potansiyel (V-KİCP) veya küresel simetrik olmayan Yukawa-benzeri potansiyeller (V-KİYP) şeklinde tanımlanarak kullanılmaktadır.

Moleküler incelemelerde kesirli indisler ile tanımlı fonksiyonların kullanımında ise zorluklar bulunmaktadır. Bu nedenle tez çalışmasında, bu fonksiyonların moleküler incelemeler için kullanımında karşılaşılan zorlukların aşılmasında önerilen iki çeşit seri açılım yöntemi incelenmiştir. ÖS ve DÖS kuvvet serileri olarak adlandırılan bu yöntemler, tek bölgeli toplama teoremleri olarak bilinen seri açılım yönteminde tam fonksiyonlar olan ÖS ve DÖS polinomlarından faydalanılarak bulunmuştur. ÜTF'lerin seri açılımlarında kullanılan Coulomb-Sturmian fonksiyonlarının genelleştirilmesi ile Guseinov tarafından önerilen $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF'lerin radyal kısmı ÖS ve DÖS polinomları ile tanımlıdır. Hesaplamalarda daha hassas sonuçlara ulaşabilmek amacıyla bu fonksiyonlar, radyal kısmına varyasyonel bir μ parametresi eklenerek geliştirilmiştir. Atomik düzeyde elektronik yapı hesaplamaları için baz fonksiyonu olarak kullanılmıştır. Böylece tezde ÖS ve DÖS polinomlarından faydalanılarak, yeni önerilen kuvvet serilerinin yakınsaklığının incelenmesi ve yeni önerilen baz fonksiyonlarının etkinliğinin araştırılması olmak üzere iki çeşit çalışma yapılmıştır.

Tez çalışmasının ilk bölümünde, Guseinov tarafından moleküler incelemelerde kesirli indisli fonksiyonların kullanımını kolaylaştırmak amacıyla önerilen ÖS ve DÖS kuvvet serileri ve yakınsaklıkları incelenmiştir. Bu kuvvet serileri kullanılarak herhangi bir kesirli indisli fonksiyon tam indisli fonksiyonlar ile seri açılım şeklinde elde edilebilmektedir. Moleküler incelemelerde kullanılacak kesirli baş kuantum sayısı ile tanımlı baz fonksiyonları veya kesirli indisler ile tanımlı potansiyel ifadeleri ile tanımlı integrallerin bilinen tam sayı indisli formuna indirgenmesinde kullanılabilir.

ÖS ve DÖS kuvvet serilerine kaynak olan tek bölgeli toplama teoremleri, radyal kısmında tamlık özelliğine sahip ÖS ve DÖS polinomları bulunan $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF'ler ile tanımlıdır. ÖS ve DÖS kuvvet serilerinde bulunan polinomların bu özelliği seri açılımların yakınsaklığını garantilemektedir. Başka bir deyişle, matematiksel olarak toplam üst sınırı sonsuz seçildiğinde seriye açılan ifade kendisine eşit olmaktadır. Ancak yöntemin uygulamadaki kullanışlılığı açısından serilerde yakınsaklığın hızlı yani toplam üst sınırının küçük değerlerinde sağlanması önemlidir. Yakınsaklık seri açılımlarda kullanılan

fonksiyonlar ile seriye açılan fonksiyonun uyum göstermesine de bağlıdır. Bu nedenle fiziksel özellik incelemelerinde fiziksel anlamlı fonksiyonlardan faydalanmak gerekmektedir. ÖS ve DÖS kuvvet serileri fiziksel anlamlı polinomlardan türetilmiş ve α^* öz-sürtünme kuantum sayısının alabileceği sonsuz sayıda türetilmektedir. Böylece yöntemde türetilen sonsuz sayıdaki serilerden en uygun olanın seçilmesi ile yakınsaklığın daha hızlı sağlanabilmesi avantajı bulunmaktadır.

Yakınsaklık davranışlarının (hızlı veya yavaş yakınsama) incelenebilmesi için söz konusu seriler, χ -KİSTO'lar ve V-KİCYP'ler ile tanımlı ve analitik ifadesi belli olan atomik çekirdeğe çekim integraline uygulanmıştır. Bu integralde kuvvet serileri (basitlik açısından) sadece V-KİCYP'lere uygulanarak yeni seri açılımlar içeren ifadeler elde edilmiştir. Böylece analitik ve seri ifadelerden elde edilen sonuçlar birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Sonuçların hassasiyeti ve serilerin yakınsaklık davranışı serilerde ve V-KİCYP'lerde bulunan parametrelerin değişimine göre incelenebilmiştir.

İncelemeler serilerde toplam üst sınırı için $N=40$ ve daha hassas sonuçlara ulaşmak için $N=80$ seçilerek yapılmıştır. ÖS ve DÖS kuvvet seri açılımlarından elde edilen sonuçlar ile analitik değerler karşılaştırıldığında, sonuçların $N=40$ değerinde oldukça kaba (en fazla 6 basamak hassasiyet), $N=80$ 'e çıkarıldığında ise en fazla 12 basamak hassasiyette olduğu görülmüştür. ÖS veya DÖS kuvvet serisi ile istenilen hassasiyette sonuçların elde edilmesi matematiksel olarak mümkündür ancak bunun için toplam üst sınırının çok yüksek seçilmesi gerekebilir. Yöntemin kullanılabilirliğinin bir göstergesi olarak, kuvvet serileri ile söz konusu atomik çekirdeğe çekim integralinin farklı toplam üst sınırlarında hesaplanma süreleri de incelenmiştir. Buna göre toplam üst sınırı 40'tan 80'e çıkarıldığında hesaplama süresinin yaklaşık 5 kat arttığı görülmüştür. Bu sonuç hassasiyet için seri üst sınırının yüksek seçilmesinin hesaplama süresini nasıl etkileyeceği hakkında fikir vermektedir. Hassasiyet için serilerde çok fazla terimin dikkate alınması, hesaplama zamanının yanında gerekli bellek ihtiyacını da arttıracaktır.

İstenilen hassasiyette sonuçların daha kolay elde edilebilmesi için bu yöntemde sonsuz sayıda türetilen serilerden en yakınsak olanın seçilebilmesi avantajı kullanılmalıdır. Seri açılımlardan en yakınsak olanın seçilebileceğini göstermek için, hesaplamalarda ÖS ve DÖS kuvvet serilerinin farklı α^* öz-sürtünme kuantum sayısı değerleri de dikkate alınmıştır. V-KİCYP'lere özel olarak en yakınsak kuvvet serisi belirlenmiştir. Burada ÖS kuvvet serisinin DÖS kuvvet serisine göre seri üst sınırının değişimine göre daha tutarlı olduğu da görülmüştür. Genel olarak en yakınsak ÖS veya

DÖS kuvvet serisinin çeşidini belirleyen α^* öz-sürtünme kuantum sayısından söz edilemez yani kuvvet serisinin yakınsaklık davranışı seri açılımı yapılan fonksiyona göre değişmektedir.

Tezde yapılan yakınsaklık incelemelerinde kolaylık açısından seri açılımlar atomik çekirdeğe çekim integralinde sadece potansiyel ifadesine uygulanmış, integraldeki baz fonksiyonu (χ -KİSTO'lar) için ise uygulanmamıştır. Analitik ifadesi bulunmayan moleküler integrallerin hesaplanmasında bu durum kaçınılmaz olacaktır. ÖS ve DÖS kuvvet serilerinin moleküler hesaplamalarda kullanımı, elbette halihazırda çok fazla olan gerekli hesaplama zamanı ve bilgisayar hafıza ihtiyacını arttıracaktır. Bu durumda yine serilerin herhangi biri yerine en yakınsak olanın seçilmesi ile hesaplamalar daha kolay yapılabilir. Günümüzde moleküler incelemelerde önemi büyük olan söz konusu problemlerin, gelişen teknoloji sayesinde aşılabacağı tahmin edilmektedir. Geçmişte kuantum kimyasal hesaplamalarda karşılaşılan zorluklardan dolayı terkedilmiş birçok yöntem bugün tekrardan kullanılmaya başlanmıştır. Bu nedenle günümüzde kullanışsız kalabilecek bu yöntemin gelişen teknoloji sayesinde gelecekte daha kolay uygulanabileceği öngörülmektedir. Moleküler incelemelerde kesirli indisli fonksiyonların kullanımı gerektiğinde bu yönteme ihtiyaç duyulacaktır. Herhangi bir kesirli indisli fonksiyon için genel olan yöntem sadece kuantum kimyasında değil, diğer matematiksel problemlerin de çözümünde kullanılabilir.

Tez çalışmasının ikinci bölümünde atom ve molekül incelemelerinde daha hassas sonuçlara ulaşabilmek için baz fonksiyonunun geliştirilmesi ve genelleştirilmesi çalışması yapılmıştır. Literatürde basit şekilde tanımlı ÜTF'lerin radyal kısmına geliştirmeler uygulanarak fonksiyonların etkinliği artırılmaktadır. İlk bölümde incelenen yöntemle kaynak olarak seçilen $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF'ler, literatürde baz fonksiyonu olarak da kullanılmışlardır. Elektronik yapı hesaplamalarındaki etkinliğini arttırmak amacıyla bu fonksiyonlardaki radyal kısma yeni bir μ parametresi eklenerek geliştirme uygulanmıştır. Yeni önerilen baz fonksiyonu atomik elektronik yapı hesaplamalarında kullanılarak etkinliği literatürde kullanılan baz fonksiyonları ve $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF'ler ile karşılaştırılmıştır.

Atomik elektronik yapı hesaplamalarında yöntem olarak istenilen sayıda açık kabuğa sahip sistemler için geçerli olan BHFR kuramı seçilmiştir. BHFR denklemlerinde matris elemanı olarak ortaya çıkan tek ve iki elektronlu integrallerin analitik ifadeleri yeni baz fonksiyonu ile elde edilmiştir. Elde edilen integraller, Mathematica 8.1 versiyonu ile hazırlanmış BHFR kuramına dayalı algoritma ile oluşturulan bilgisayar programında

kullanılmıştır. Bilgisayar programı ile hesaplanan sistemin yaklaşık analitik çözümünde (dalga fonksiyonu) baz fonksiyonu için gerekli varyasyonel parametreler toplam enerjinin minimumluğuna dayalı optimizasyon işlemi ile elde edilmektedir. $\psi^{(\alpha^*\mu)}$ -GÖSÜTF'lerde $\mu=1$ seçildiğinde, $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF baz fonksiyonu elde edilebilmektedir. Böylece yeni oluşturulan program ile tam sayı $\alpha^*=\alpha$ ve tam sayı olmayan α^* değerli $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF baz fonksiyonları ile de hesaplamalar yapılabilmektedir.

Tez çalışmasında yeni önerilen fonksiyon ile ilk olarak $Z=21$ 'e kadar bazı atomlar ve ± 1 değerlikli iyon durumları için minimal baz kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Baz fonksiyonunda gerekli varyasyonel parametreler optimizasyondan bulunarak, literatür ile karşılaştırılabilir sonuçlar elde edilmiştir. Sonuçların hassasiyetinin bir göstergesi olarak, ayrıca virial oranları da hesaplanmış ve küresel simetrik Coulomb alanında hareket eden parçacık için olması gereken (-2) değerine en az 7 basamak hassasiyette bulunmasına dikkat edilmiştir. Sonuçlar literatürde sayısal HF sonuçları ve HFR yönteminde baz fonksiyonu olarak yaygın şekilde kullanılan χ -KİSTO ve χ -STO sonuçları ile karşılaştırılıp literatürle uyumlu oldukları görülmüştür. $\psi^{(\alpha^*\mu)}$ -GÖSÜTF sonuçları değerlendirildiğinde, χ -STO sonuçlarının tamamından ve atom numarası $Z<6$ olan atomlar için χ -KİSTO sonuçlarından daha iyi, atom numarası $Z\geq 6$ olan atomlar için ise χ -KİSTO sonuçlarından daha kötü bulunmuştur. Böylece $\psi^{(\alpha^*\mu)}$ -GÖSÜTF'lerin χ -STO'lardan daha etkin ve χ -KİSTO'lara alternatif olabilecek yeni baz fonksiyonları olduğu görülmüştür.

Literatürde Be'dan Ne'a kadar atomların izoelektronik serilerinde ilk 20 katyon için χ -KİSTO ve χ -STO'lar kullanılarak ve SHF ile hesaplanmış toplam enerji sonuçları bulunmaktadır. Ancak fonksiyona yapılan geliştirmenin sonuçlara katkısının değerlendirilmesinde önemli olan $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF'ler ile hesaplanmış veriler literatürde bulunmaktadır. Bu nedenle burada Be, B, C ve F atomu izoelektronik serilerinin ilk 20 katyonu için minimal baz yaklaşımında yeni önerilen $\psi^{(\alpha^*\mu)}$ -GÖSÜTF'ler ile birlikte $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF ve $\psi^{(2)}$ -ÖSÜTF baz fonksiyonları da kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Yeni baz fonksiyonunun etkinliği hem sonuçları literatürle karşılaştırılarak hem de uygulanan geliştirmenin sonuçlara getirdiği katkı hesaplanarak incelenebilmiştir. Atom ve tek değerlikli iyon durumunda olduğu gibi, izoelektronik seriler için yapılan hesaplamalarda da varyasyonel parametreler optimizasyondan bulunmuş ve hesaplamaların güvenilirliği

için virial oranının hassasiyetine dikkat edilmiştir.

$\psi^{(\alpha^*\mu)}$ -GÖSÜTF ve eski versiyonu ile elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında, yapılan μ geliştirmesinin sonuçlara katkısının hem atomlarda hem de izoelektronik serilerde atom numarası arttıkça daha fazla olduğu görülmüştür. İzoelektronik seri hesaplamalarında $\psi^{(\alpha^*\mu)}$ -GÖSÜTF'ler için optimizasyondan bulunan varyasyonel α^* ve μ parametrelerinin atom numarasına göre değişimi de incelenmiştir. Buna göre μ parametresinin sıfıra yakın bir değerden başlayıp artarak $\mu=1$ değerine, α^* parametresinin ise $\alpha=2$ değerine yakın değerlerden başlayıp azalarak $\alpha^*=1$ değerine yaklaştığı görülmüştür. $\psi^{(\alpha^*\mu)}$ -GÖSÜTF'ler için $\mu=1$ değerinde $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF fonksiyonları ve $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF'ler için ise $\alpha^*=1$ değerinde $\psi^{(1)}$ -ÖSÜTF (Coulomb-Sturmian fonksiyonları) fonksiyonları bulunur. Buna göre atom numarasının arttıkça $\psi^{(\alpha^*\mu)}$ -GÖSÜTF fonksiyonları giderek Coulomb-Sturmian fonksiyonlarına benzemektedir denilebilir. $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF'ler için de benzer durum ortaya çıkmıştır. Ancak μ parametresi ile birlikte kullanıldığında, optimizasyondan bulunan α^* değerlerinin öncekilere göre daha düşük olduğu görülmüştür. Buna göre baz fonksiyonunda daha fazla varyasyonel parametre kullanımının fonksiyonu daha esnek bir hale getirdiği söylenebilir. Daha fazla varyasyonel parametre ile optimizasyon işlemleri daha uzun zaman alsa da daha hassas sonuçlara ulaşılabilir. Literatürde kullanılan χ -KİSTO ve χ -STO'lara ait sonuçlar ile karşılaştırmadan, atomlar için elde edilen sonuçlara ek olarak, izoelektronik seriler için $\psi^{(\alpha^*\mu)}$ -GÖSÜTF sonuçlarının atom numarası büyük katyonlara gidildikçe SHF sonuçlarına yaklaştığı görülmüştür. Diğer fonksiyonların sonuçlarının ise bu durumda giderek kötüleştiği görülmüştür.

Genel bir değerlendirme ile $\psi^{(\alpha^*\mu)}$ -GÖSÜTF'ler, χ -STO'lar ve $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF'lerden daha iyi, χ -KİSTO'lar ile karşılaştırılabilir sonuçlar vermektedir. Özellikle izoelektronik serilerde sonuçların atom numarası arttıkça daha iyi olması ile χ -KİSTO'ların sonuçlarına çok daha yakın sonuçlar elde edilebilmiştir. Atomlarda sonuçların ağır atomlara gidildikçe χ -KİSTO'lardan daha kötü bulunmasına $\psi^{(\alpha^*\mu)}$ -GÖSÜTF'lerde baş kuantum sayısının tam değerler ile kısıtlı şekilde kullanılmasının sebep olduğu düşünülmektedir. $\psi^{(\alpha^*\mu)}$ -GÖSÜTF'lerden daha kötü sonuçlar veren χ -STO'lar için baş kuantum sayısındaki bu kısıtlama kaldırılarak önerilen χ -KİSTO'lar ile oldukça hassas sonuçlar elde

edilebilmiştir. Fonksiyonda baş kuantum sayısındaki kısıtlama kaldırılarak atomlar için χ -KİSTO'lardan daha iyi sonuçlara ulaşılabileceği düşünülmektedir. Daha hassas sonuçlara ulaşmak için yeni baz fonksiyonunun geliştirilmesine yönelik olarak fonksiyonunun radyal kısmına hiperbolik kosinüs fonksiyonları eklenebilir. Benzer geliştirme ile minimal baz yaklaşımında ikili zeta yaklaşımından bulunan sonuçlara yakın sonuçlar elde edilebildiği bilinmektedir. Minimal baz yaklaşımı ile gerçekleştirilen hesaplamalar ikili veya üçlü zeta yaklaşımı ile yapılarak sonuçların hassasiyeti arttırılabilir. Hesaplamalarda her orbitalde farklı μ varyasyonel parametresi kullanılarak bu durumda mümkün olan sayısal hesaplamalar yapılabilir ve daha hassas sonuçlara erişilebilir. Literatürde dalga fonksiyonunun fiziksel kalitesini değerlendirmek için orbital momenti, zirve koşulu ve üstel azalma şartı vb. incelemeler de yapılmaktadır. Bazı atom ve iyonlar için $\psi^{(\alpha^*\mu)}$ -GÖSÜTF, $\psi^{(\alpha^*)}$ -ÖSÜTF ve $\psi^{(2)}$ -ÖSÜTF baz fonksiyonları ile elde edilen analitik dalga fonksiyonları ile bunların çeşitli fiziksel özellikleri incelenebilir. Sunulan hesaplama sonuçları bu alanda çalışmak isteyen araştırmacılar için bir referans olarak kullanılabilir. Moleküler incelemelerde genellikle atomlar için bulunan dalga fonksiyonlarından faydalanıldığından, elde edilen çözüm ile moleküler incelemeler için de kullanılabilir bir materyal oluşturulmuştur.

Tez çalışmasında tam öz-sürtünme polinomlarından faydalanılarak, moleküler incelemelerde kesirli indisli fonksiyonların kullanılabilmesi için önerilen yöntemin geçerliliği incelenmiş ve literatürde yine bu polinomlar ile tanımlı baz fonksiyonlarının geliştirilmesi ile daha hassas sonuçların elde edilebileceği gösterilmiştir. Böylece moleküler incelemelerde gerekli olan ÖS ve DÖS kuvvet seri açılımları ile iki yeni yöntem, $\psi^{(\alpha^*)\mu}$ -GÖSÜTF baz fonksiyonları ile atom ve molekül incelemelerinde kullanılacak yeni alternatif baz fonksiyonları literatüre kazandırılmıştır.

KAYNAKLAR

- Agmon S., 1982. Lectures On Exponential Decay of Solutions of Second Order Elliptic Equations: Bounds on Eigenfunctions of N-Body Schrödinger Operators. In: Mathematical Notes (Vol. 29). Princeton University, New Jersey and University of Tokyo Press., Tokyo. 1-118.
- Aksoy S., Fırat S., Ertürk M., 2013. Further Improvements on Psi-Alfa Etos with Hyperbolic Cosine Functions and Their Effectiveness in Atomic Calculations. Adv. Quant. Chem., 67: 217-230.
- Arfken G., 1985. Confluent Hypergeometrical Functions. In: Mathematical Methods for Physicists (3rd ed., Sect. 13.6). FL: Academic Press. Orlando. 753-758.
- Averill F. W., Ellis D.E., 1973. An Efficient Numerical Multicenter Basis Set for Molecular Orbital Calculations: Application to FeCl₄. J. Chem. Phys., 59: 6412-6418.
- Avery J. E., Avery J. S., 2006. Generalized Sturmians and Atomic Spectra. World Scientific, Singapore. 240 p.
- Avery J. E., Avery J. S., 2011. The Generalized Sturmian Method. In: Solving the Schrödinger Equation: Has Everything Been Tried? (Vol. 6). Imperial College Press., United Kingdom. 111-140.
- Avery J. S., 1997. Many-particle Sturmians. J. Math. Chem., 21: 285-304.
- Avery J. S., 2000. Hyperspherical Harmonics and Generalized Sturmians. Kluwer Academic Publications, Dordrecht, Netherlands. 195 p.
- Bethe H. A., Salpeter E. E., 1957. Quantum Mechanics of One and Two Electron Atoms. Springer, New York. 368 p.
- 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.
- Calderini D., Cavalli S., Coletti C., Grossi G., Vincenzo A., 2012. Hydrogenoid Orbitals Revisited: From Slater Orbitals to Coulomb Sturmians. J. Chem. Sci., 124 (1): 187-192.

- Clementi E., 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.
- Coletti C., Calderini D., Vincenzo A., 2013. D-Dimensional Kepler-Coulomb Sturmians and Hyperspherical Harmonics as Complete Orthonormal Atomic and Molecular Orbitals. *Adv. Quant. Chem.*, 67: 73-127.
- Condon E. U., Shortley G. H., 1970. *The Theory of Atomic Spectra*. Cambridge University Press, London. 460 p.
- Davidson E. R., Feller D., 1986. Basis Set Selection for Molecular Calculations. *Chem. Rev.*, 86: 681-696.
- Ema I., Garcia de la Vega J. M., Miguel B., Dotterweich J., Meißner H., 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.
- Ertürk M., 2003. Bazı Çok Elektronlu Atomların Multiplet Enerji Çiftlenim İzdüşüm Katsayılarının Hesaplanması. Yüksek Lisans Tezi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Türkiye
- Ertürk M., 2011. Hartree-Fock-Roothaan Kuramında Kesirli Baş Kuantum Sayılı Orbitaler Kullanılarak Atom Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Türkiye.
- Ertürk M., 2012. An Improvement on Noninteger n-Generalized Exponential Type Orbitals with Hyperbolic Cosine in Atomic Calculations. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 85 (7): 753-757.
- Ertürk M., 2015. Exponential Type Orbitals with Generalized Hyperbolic Cosine Functions for Atomic Systems. *Comput. Phys. Commun.*, 194: 59-63.
- Feshbach H., 1958. Unified Theory of Nuclear Reactions. *Ann. Phys.*, 5: 357-390.
- Feshbach H., 1962. A Unified Theory of Nuclear Reactions II. *Ann. Phys.*, 19: 287-313.

- 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.
- Fock V., 1930. Näherungsmethode zur Lösung des Quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeits. F. Physik.*, 61: 126-148.
- Gaunt J. A., 1929. On the Triplets of Helium. *Philos. Trans. Roy. Soc.*, 228: 151-196.
- Gradshteyn I. S., Ryzhik I. M., 2007. Table of Integrals, Series and Products (7th ed.). Academic Press, Amsterdam. 1200 p.
- Greiner W., 1998. Quantum Mechanics Special Chapters. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Germany. 378 p.
- Greiner W., 2001. Quantum Mechanics An Introduction (4th ed.). Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Germany. 486 p.
- Guest M. F., Bush I. J., Van Dam H. J. J., Sherwood P.; Thomas J. M. H., Van Lenthe J. H., Havenith R. W. A., Kendrick J., 2005. The GAMESS-UK Electronic Structure Package: Algorithms, Developments and Applications. *Mol. Phys.*, 103: 719-747.
- Guseinov I. I., Demirdak G., 2017. Self-friction Power Series and Their Application for the Evaluation of Atomic Nuclear Attraction Integrals with Noninteger Indices of Slater Orbitals and Coulomb-Yukawa-like Potentials. *J. Theor. Comp. Chem.*, 16 (2): 1750017-1750027.
- Guseinov I. I., Ertürk M., 2009a. Use of Noninteger n-Slater Type Orbitals in Combined Hartree-Fock-Roothaan Theory for Calculation of Isoelectronic Series of Atoms Be to Ne. *Int. J. Quant. Chem.*, 109: 176-184.
- Guseinov I. I., Ertürk M., 2009b. Application of Combined Hartree-Fock-Roothaan Theory to Isoelectronic Series of Atoms Using Noninteger N-Generalized Exponential Type Orbitals. *MATCH. Commun. Math. and Comp. Chem.*, 61: 603-613.
- Guseinov I.I., Mamedov B. A., 2005. Algorithm for the Storage of Clebsch-Gordon and Gaunt Coefficients with Same Selection Rule and Its Application to Multicenter Integrals. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 715: 177-181.
- Guseinov I. I., 1970. Analytical Evaluation of Two-centre Coulomb, Hybrid and One-

- Electron Integrals for Slater-type Orbitals. *J. Phys. B*, 3: 1399-1412.
- Guseinov I. I., 1995. On The Evaluation of Multielectron Molecular Integrals Over Slater-type Orbitals Using Binomial Coefficients. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 336: 17-20.
- Guseinov I. I., 1998a. Restricted Open Shell Hartree-Fock Theory. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 422: 69-73.
- Guseinov I. I., 1998b. Matrix elements of Multi-Electron Operator in Restricted Hartree-Fock Theory. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 422: 75-78.
- 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.
- Guseinov I. I., 2003. Addition Theorems for Slater-type Orbitals and Their Application to Multicenter Multielectron Integrals of Central and Noncentral Interaction Potentials. *J. Mol. Model.*, 9: 190-194.
- Guseinov I. I., 2004. One-range Addition Theorems for Derivatives of Slater-type Orbitals. *J. Mol. Model.*, 10: 212-215.
- Guseinov I. I., 2005a. One-range Addition Theorems for Coulomb Interaction Potential and Its Derivatives. *Chem. Phys.*, 309: 209-213.
- Guseinov I. I., 2005b. One-range Addition Theorems for Yukawa-Like Central and Noncentral Interaction Potentials and Their Derivatives. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 78: 611-614.
- Guseinov I. I., 2006. One-range Addition Theorems for Combined Coulomb and Yukawa Like Central and Noncentral Interaction Potentials and Their Derivatives. *J. Math. Chem.*, 39 (2): 253-258.
- Guseinov I. I., 2007a. Combined Open Shell Hartree-Fock Theory of Atomic-Molecular and Nuclear Systems. *J. Math. Chem.*, 42: 177-189.
- Guseinov I. I., 2007b. Unified Treatment of Complete Orthonormal Sets of Functions in Coordinate, Momentum and Four-Dimensional Spaces and Their Expansion and One-Range Addition Theorems. *J. Math. Chem.*, 42: 991-1001.

- Guseinov I. I., 2008. One-Range Addition Theorems in Terms of Ψ^α -ETOs for STOs and Coulomb-Yukawa Like Correlated Interaction Potentials of Integer and Noninteger Indices. *Chin. Phys. Lett.*, 25: 4240-4243.
- 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.
- Guseinov I. I., 2013. One-range Addition Theorems for Noninteger n Slater Functions Using Complete Orthonormal Sets of Exponential Type Orbitals in Standard Convention. *Few Body Sys.*, 54 (11): 1773-1780.
- Guseinov I. I., 2014. One-range Addition Theorems for Complete Sets of Modified Exponential Type Orbitals and Noninteger n Slater Functions in Standard Convention. *J. Chin. Chem. Soc.*, 61: 477-480.
- Guseinov I. I., 2017. Self-Friction Power Series and Their Use for the Construction of One-Range Addition Theorems of Noninteger Slater Functions and Coulomb-Yukawa Like Potentials. *Proc. Nat. Acad. Sci. India (Sect. A: Phys. Sci.)*, 87 (3):405-408.
- Guseinov I. I., Mamedov B. A., Ertürk M., Aksu H., Sahin E., 2007. Application of Combined Hartree-Fock-Roothaan Theory to Atoms with an Arbitrary Number of Closed and Open Shells of Any Symmetry. *Few-Body Systems*, 41: 211-220.
- Guseinov I. I., Şahin E., Ertürk M., 2014. An Improvement on Ψ^α -Exponential Type Orbitals for Atoms in Standard Convention. *Mol. Phys.*, 112: 35-40.
- Guseinov I. I., Şahin E., Aydın R., Bağcı A., 2008. Use of Basis Sets of Ψ^α -Exponential Type Orbitals in Calculation of Electronic Energies for One-Electron Diatomic Molecules by Single Zeta Approximation. *Phys. Scripta*, 77: 0453021-04530216.
- Güell M., Luis J. M., Solá M., Swart M., 2008. Importance of the Basis Set for the Spin State Energetics of Iron Complexes. *J. Phys. Chem. A.*, 112: 6384-6391.
- Harris F. E., Michels H. H., 1967. The Evaluation of Molecular Integrals for Slater-Type Orbitals. *Adv. Chem. Phys.*, 13: 205-266.
- Hartree D. R., 1957. *The Calculation of Atomic Structures*. John Wiley & Sons, Inc., New York. 113-143.

- Hehre W. J., Stewart R. F., Pople J. A., 1969. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. I. Use of Gaussian Expansions of Slater-Type Atomic Orbitals. *J. Chem. Phys.*, 51: 2657-2664.
- Herbst F. M, Avery J. E., Dreuw A., 2019. Quantum Chemistry with Coulomb Sturmians: Construction and Convergence of Coulomb Sturmian Basis Sets at the Hartree-Fock Level. *Phys. Rev. A*, 99: 0125121-01251214.
- Hill J. G., 2013. Gaussian Basis Sets for Molecular Applications. *Int. J. Quantum Chem.*, 113: 21-34.
- Hoggan P. E., 2009. From Molecules and Clusters to Nanotubes and Proteins. In: *Self-Organization of Molecular Systems*. Springer, Dodrecht, Netherlands. 199-219.
- Hoggan P. E., 2011. Slater-type Orbital Basis Sets: Reliable and Rapid Solution of the Schrödinger Equation for Accurate Molecular Properties. In: *Solving the Schrödinger Equation: Has Everything Been Tried? (Chap.7)*. Imperial College Press, London. 141-199.
- Hund F., 1928. Zur Deutung Der Molekelspekteren IV. *Z. Phys.*, 51: 759-795.
- Hylleraas E. A., 1928. Über den Grundzustand des Helium Atoms. *Z. Phys.*, 48: 469-494.
- Hylleraas E. A., 1929. Neue Berechnung der Energie des Heliums im Grundzustande, sowie des tiefsten Terms von Ortho-Helium. *Z. Phys.*, 54: 347-366.
- Jensen F., 2013. Atomic Orbital Basis Sets. *Comput. Mol. Sci.*, 3: 273-295.
- Kemble E. C., 1937. Appendix G. In: *The Fundamental Principles of Quantum Mechanics*. McGraw-Hill, New York. 585-587.
- Kikuchi R., 1954. Gaussian Functions in Molecular Integrals. *J. Chem. Phys.*, 22: 148-148.
- Koga T., Kanayama K., 1997. Generalized Exponential Functions Applied to Atomic Calculations. *Z. Phys. D.*, 41: 11-115.
- Koga T., 1998. Hyperbolic Cosine Functions Applied to Atomic Roothaan-Hartree-Fock Wave Functions. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 451: 1-10.
- Koga T., Watanabe S., Kanayama K., Yasuda R., Thakkar A. J., 1995a. Improved Roothaan-Hartree-Fock Wave Functions for Atoms and Ions with $N \leq 54$. *J. Chem.*

- Phys., 103: 3000-3005.
- Koga T., Omura M., Teruya H., Thakkar A. J., 1995b. Improved Roothaan-Hartree-Fock Wave Functions for Isoelectronic Series of the Atoms He to Ne. *J. Phys. B*, 28 (15): 3113-3121.
- Koga T., Shimazaki T., Satoh T., 2000. Noninteger Principal Quantum Numbers Increase the Efficiency of Slater-type Basis Sets: Double-zeta Approximation. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 496: 95-100.
- Koopmans T., 1934. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. *Physica*, 1: 104-113.
- Kuang J., Lin C. D., 1997. Molecular Integrals Over Spherical Gaussian-Type Orbitals: I. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 30: 2529-2528.
- Kutzelnigg W., 1988. Present and Future Trends in Quantum Chemical Calculations. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 181: 33-54.
- Lehtola S., 2019. A Review on Non-relativistic, Fully Numerical Electronic Structure Calculations on Atoms and Diatomic Molecules. *Int. J. Quantum Chem.*, 119: Baskida (In press).
- Lennard-Jones J. E., 1929. The Electronic Structure of Some Diatomic Molecules. *Trans. Faraday Soc.*, 25: 668-686.
- Levine I. N., 2000. *Quantum Chemistry* (5th ed.). Prentice-Hall, New Jersey. 739 p.
- Lorentz H. A., 1916. *The Theory of Electrons and Its Applications to the Phenomena of Light and Radiant Heat* (2nd ed.). Dover Publications, New York. 343 p.
- Löwdin P. O., Shull H., 1956. Natural Orbitals in the Quantum Theory of Two-Electron Systems. *Phys. Rev.*, 101: 1730-1739.
- Magnasco V., 2013. Post-Hartree-Fock Methods. In: *Elementary Molecular Quantum Mechanics Mathematical Methods and Applications* (2nd ed., Chap.16). Elsevier. 681-722.
- Magnus W. Oberhettinger F., Soni R. P., 1966. *Formulas and Theorems for the Special Functions of Mathematical Physics* (3rd. ed.). Springer-Verlag Berlin Heidelberg,

- Germany. 508 p.
- Morales D. A., 2016. On The Evaluation of Integrals with Coulomb Sturmian Radial Functions. *J. Math. Chem.*, 54: 682-689.
- Mulliken R. S., 1928. The Assignment of Quantum Numbers for Electrons in Molecules. I. *Phys. Rev.*, 32: 186-222.
- Neese F., 2012. The ORCA Program System. *Comput. Mol. Sci.*, 2: 73-78.
- Plakhutin B. N., 1997. Coupling Coefficients “Symmetry Dilemma” in the Restricted Open-Shell Hartree- Fock Method. *J. Math. Chem.*, 22: 203-233.
- Riss U. V., Meyer H. D., 1993. Calculation of Resonance Energies and Widths Using the Complex Absorbing Potential Method *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 26: 4503-4535.
- Roothaan C. C., 1951. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Rev Mod Phys.*, 23: 69-89.
- Roothaan C. C., 1960. Self-Consistent Field Theory for Open Shells of Electronic Systems. *Rev Mod Phys.*, 32 (2): 179-185.
- Rotenberg M., 1962. Application of Sturmian Functions to the Schroedinger Three-body Problem: Elastic e⁺-H scattering. *Ann. Phys.*, 19: 262-278.
- Rotenberg M., 1970. Theory and Application of Sturmian Functions. *Adv. Atom. Mol. Phys.*, 6: 233-268.
- Russell H. N., Saunders F. A., 1925. New Regularities in the Spectra of the Alkaline Earths. *Astrophysical Journal*, 61: 38-69.
- Santra R., Cederbaum L. S., 2002. Non-Hermitian Electronic Theory and Applications to Clusters. *Phys. Rep.*, 368 (1):1-117.
- Shao W. K., Yuan H., Pan J., 2016 Some Identities for the Generalized Laguerre Polynomials. *J. Nonlinear Sci. Appl.*, 9: 3388-3396.
- Shull H., Löwdin P. O., 1955. Role of Continuum in Superposition of Configurations. *J.Chem. Phys.*, 23: 1362-1362.
- Shull H., Löwdin P. O., 1959. Superposition of Configurations and Natural Spin-orbitals

- Applications to the He Problem. *J. Chem. Phys.*, 30: 617-626.
- Slater J. C., 1929. The theory of Complex Spectra. *Phys. Rev.*, 34: 1293-1322.
- Slater J. C., 1930a. Note on Hartree's Method. *Phys. Rev.*, 35: 210-211.
- Slater J. C., 1930b. Atomic Shielding Constants. *Phys. Rev.*, 36(1): 57-54.
- Slater J. C., 1960. Quantum Theory of Atomic Structure. McGraw-Hill, New York. 439 p.
- Steinborn E.O., Homeier H. H. H., Ema I., Lopez R., Ramirez G., 2000. Molecular Calculations with B Functions. *J. Quant. Chem.*, 76: 244-251.
- Steinborn E.O., Homeier H. H. H., Rico J. F., Ema I., Lopez R., Ramirez G., 1999. An Improved Program for Molecular Calculations with B Functions. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 490: 201-217.
- Steinborn, E. O., 1983. On the Evaluation of Exponential (Slater) Type Integrals. In: *Methods in Computational Molecular Physics*. Springer, Dordrecht, Netherlands. 37-69.
- Şahin E., 2012. Moleküler Elektronik Yapıların İncelenmesinde ψ^a Baz Fonksiyonlarının Kullanımı. Doktora Tezi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Türkiye.
- Talman J. D., 1993. Molecular SCF Calculations Using a Basis of Numerical Orbitals. *Int. J. Quantum Chem.*, 48: 321-330.
- Talman J. D., 2010. Optimised Numerical Basis Functions. *Mol. Phys.*, 108: 3289-3297.
- Trivedi H. P., Steinborn E. O., 1982. Numerical Properties of a New Translation Formula for Exponential-type Functions and Its Application to One-electron Multicenter Integrals. *Phys. Rev. A*, 25: 113-127.
- Vincenzo A., Caligiana A., Cavalli S., 2003. Hydrogenic Elliptic Orbitals, Coulomb Sturmian Sets, and Recoupling Coefficients Among Alternative Bases. *Int. J. Quant. Chem.*, 92: 99-117.
- Weatherford C. A., Jones H. W., 1982. ETO multicenter molecular integrals. D. Reidel, Dordrecht, Holland. 208 p.
- Weniger E. J., Steinborn E. O., 1983a. The Fourier Transforms of Some Exponential Type Basis Functions and Their Relevance to Multicenter Problems. *J. Chem. Phys.*, 78

(10): 6121-6132.

Weniger E. J., Steinborn E. O., 1983b. Numerical Properties of the Convolution Theorems of B functions. *Phys. Rev. A*, 28: 2026-2041.

Weniger E. J., Grotendorst J., Steinborn E. O., 1986. Unified Analytical Treatment of Overlap, Two-Center Nuclear Attraction and Coulomb Integrals of B Functions via The Fourier-Transform Method. *Phys. Rev. A*, 33: 3688-3705.

Weniger E. J., 2009. The Strange History of B Functions or How Theoretical Chemists and Mathematicians Do (Not) Interact. *Int. J. Quantum Chem.*, 109: 1706-1716.

Werner H. J., Knowles P. J., Knizia G., Manby F. R., Schütz M., 2012. Molpro: A General Purpose Quantum Chemistry Program Package. *Comput. Mol. Sci.*, 2 (2): 242-253.

Wilson S., 1981. Kinetic Energy, Potential Energy, and Virial Ratio From Calculations Using Systematic Sequences of Even-tempered Basis Sets. *Chem. Phys. Lett.*, 81 (3): 467-471.

Zener C., 1930. Analytic Atomic Wave Functions. *Phys. Rev.*, 36 (1): 51-56.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Gürkan DEMİRDAK

Doğum Yeri : Susurluk

Doğum Tarihi : 13.02.1985

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: 2004-2008 Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Fizik Bölümü

Yüksek Lisans Öğrenimi: 2009-2011 Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Bilimleri
Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı

Doktora Öğrenimi: 2011-2019 Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Bilimleri
Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar -SCI -Diğer

1. Guseinov I. I., Demirdak G., 2017. Self-friction Power Series and Their Use for Evaluation of Atomic Nuclear Attraction Integrals with Noninteger Indices of Slater Orbitals and Coulomb-Yukawa-like Potentials. J. Theor. Comp. Chem.,16 (2): 1750017-1750027.

b) Uluslararası ve Ulusal Toplantılarda Sunulan Bildiriler

1. Demirdak G., Guseinov I. I., 2013. Use of Complete Sets of Exponential Type Orbitals in Calculation of Atomic Integrals for Slater Functions and Coulomb-Yukawa Like Interaction Potentials with Integer and Noninteger Indices (Sözlü Bildiri). 30. Uluslararası Türk Fizik Derneği Kongresi, 2-5 Eylül, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
2. Demirdak G., Guseinov I. I., 2015. Atom ve Molekül Elektronik Yapı Hesaplamalarında Tam Ortonormal Üstel Tipli Orbitallerden Faydalanılarak Elde Edilen Laguerre Kuvvet Seri Açılımlarının Kullanımı (Poster Bildiri). Adım Fizik

Günleri IV (Ulusal Toplantı), 28-29 Mayıs, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya.

3. Demirdak G., Ertürk M., 2019. Toward More Precise and Flexible Basis Function in SCF Calculations: Generalizing Complete Orthonormal Sets of Exponential Type Orbitals (Sözlü Bildiri), 35. Uluslararası Türk Fizik Derneği Kongresi , 4-8 Eylül, Bodrum.
4. Demirdak G., Ertürk M., 2019. Atomik Hartree-Fock-Roothaan Hesaplamalarında Genelleştirilmiş Öz-sürtünme Üstel Tipli Baz Takımları (Sözlü Bildiri). Adım Fizik Günleri VIII (Ulusal Toplantı), 12-15 Eylül, Şeyh Edebalı Üniversitesi, Bilecik.

c) Katıldığı Projeler

1. Ertürk M., Şahin E., Demirdak G., (2019- ...). $\psi^{(\alpha^*)}$ -Genelleştirilmiş Tam Ortonormal Fonksiyonları ile Bazı Atomik Orbitallerin Optimize Edilmiş Parametrelerinin Elde Edilmesi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri, FBA-2019-2888 Nolu Bağımsız Araştırma Projesi, Çanakkale.

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl :

Lapseki Kültür Dershanesi (2008-2009)

Çanakkale ÖGE Dershanesi (2011-2012)

GEMAR Çevre Ölçüm ve Analiz Laboratuvarı (2016-2018)

İLETİŞİM

E-posta Adresi : gurkan_demirdak@hotmail.com

gurkan_demirdak@yahoo.com.tr