

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

**MOLEKÜLLERİN ELEKTRONİK YAPILARININ**  
**İNCELENMESİNDE  $\Psi^a$  BAZ FONKSİYONLARININ**

**KULLANIMI**

**Ercan ŞAHİN**

**Fizik Anabilim Dalı**

**Tezin Sunulduğu Tarih: 20/02/2012**

**Tez Danışmanı:**

**Prof. Dr. İsrail HÜSEYİN**

**ÇANAKKALE**

## DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

Ercan ŞAHİN tarafından Prof. Dr. İsrail HÜSEYİN yönetiminde hazırlanan “MOLEKÜLLERİN ELEKTRONİK YAPILARININ İNCELENMESİNDE  $\Psi^a$  BAZ FONKSİYONLARININ KULLANIMI” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsam ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İsrail HÜSEYİN

Danışman

Prof. Dr. Şakir ERKOÇ

Jüri Üyesi

Prof. Dr. İsmail TARHAN

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Nurşen ŞEÇKİN GÖRGÜN

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Ayşe KÜÇÜKARSLAN

Jüri Üyesi

Sıra No:

Tez Savunma Tarihi: 20/02/2012

Prof. Dr. İsmet KAYA

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

## 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.**

Ercan ŞAHİN

## TEŞEKKÜR

Tez çalıőmam sũresince bilgi ve deneyimlerini benimle paylaőan, alıőmalarımaya her zaman destek olan değerli danıőmanım Prof. Dr. İsrail HũSEYİN'e teőekkũr ederim. Programlama ve hesaplama konusunda yardımlarını esirgemeyen, sorularımaya içtenlikle cevap veren sayın Prof. Dr. Bahtiyar MEHMETOęLU'na teőekkũrlerimi sunarım. Tezime yorum ve önerileriyle katkıda bulunan, birlikte çalışma fırsatı yakaladığım değerli arkadaşlarım Dr. Murat ERTũRK, Dr. Hũseyin AKSU ve Ali BAğCI'ya teőekkũr ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi olarak hep yanımda olan aileme sonsuz teőekkũrlerimi sunarım.

Doktora programında beni maddi olarak destekleyen TũBİTAK'a teőekkũr ederim.

Ercan şAHİN

## SİMGELER VE KISALTMALAR

$n$	Baş kuantum sayısı
$l$	Yörüngesel kuantum sayısı
$m$	Manyetik kuantum sayısı
$\zeta$	Perdelenme sabiti
$Z$	Atom numarası – Çekirdek yükü
$S_{lm}(\theta, \varphi)$	Gerçek küresel harmonikler
$Y_{lm}(\theta, \varphi)$	Kompleks küresel harmonikler
$S_{nlm, n'l'm'}^{ab}$	Örtme integrali
$K_{nlm, n'l'm'}^{ab}$	Kinetik enerji integrali
$J_{nlm, n'l'm'}^{acb}$	Çekirdeğe çekim integrali
$J_{p_1 p_1', p_2 p_2'}^{abcd}$	İki elektronlu moleküler integral
$C_{qi}$	Doğrusal kombinasyon katsayıları
$\hat{F}$	Fock işlemcisi
$\epsilon_i$	i. orbitalin enerjisi
$f_i$	i. orbitalin katılım katsayısı
$A_{kl}^{ij}, B_{kl}^{ij}$	Çiftlenim – izdüşüm katsayıları
$E_{NN}$	Çekirdekler arası itme enerjisi
$C_{aa, bb}^\alpha$	İki merkezli Coulomb integrali
$H_{aa, ab}^\alpha$	İki merkezli Hibrit integrali
GTF	Gaussian tipi fonksiyon
HF	Hartree-Fock
HFL	Hartree-Fock limit
HFR	Hartree-Fock-Roothaan
LCAO	Atom orbitallerinin doğrusal kombinasyonu
SCF	Öz uyumlu alan
STF	Slater tipi fonksiyon
ÜTF	Üstel tip fonksiyon

## ÖZET

### MOLEKÜLLERİN ELEKTRONİK YAPILARININ İNCELENMESİNDE $\Psi^\alpha$ BAZ FONKSİYONLARININ KULLANIMI

Ercan ŞAHİN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. İsrail HÜSEYİN

20/02/2012, 81

Bu çalışmada,  $\Psi^\alpha$  ( $\alpha = 2, 1, 0, -1, \dots$ ) tam ortonormal fonksiyonlar toplumu Hartree-Fock-Roothaan yönteminde baz fonksiyonu olarak kullanılmış ve elektronik yapı hesaplamalarındaki etkinliği incelenmiştir. Tez çalışması üç bölümden oluşmuştur. Çalışmanın ilk bölümünde,  $Z \leq 36$  atom numarasına sahip bazı kapalı ve açık kabuklu atomlar incelenerek  $\Psi^\alpha$  baz fonksiyonlarının atomik enerji hesaplamalarındaki etkinliği belirlenmiştir. İkinci bölümde, moleküler elektronik yapı hesaplamalarında ortaya çıkan çok merkezli integrallerin çözümleri yapılmıştır. Eliptik koordinatlar kullanılarak iki merkezli tek elektronlu integraller ile Coulomb ve Hibrit integralleri için analitik ifadeler elde edilmiştir. İki merkezli değiş-tokuş integrali ile üç ve dört merkezli moleküler integrallerin çözümü için tek bölgeli toplama teoremleri kullanılmıştır. Türetilen formüller ile yapılan hesaplamalarda kuantum sayıları, perdelenme sabitleri ve çekirdekler arası mesafenin keyfi değerleri için literatürle uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Üçüncü bölümde ise  $BH$ ,  $HF$ ,  $N_2$  ve  $H_2O$  molekülleri için Hartree-Fock-Roothaan denklemleri çözülerek toplam elektronik enerji değerleri ile dalga fonksiyonunu oluşturan doğrusal kombinasyon katsayıları bulunmuştur.

Atomik ve moleküler enerji hesaplamalarında minimal ve ikili zeta baz takımları kullanılmıştır. Hesaplama sonuçlarına göre, en etkin  $\Psi^\alpha$  baz fonksiyonları  $\alpha = 2$

değerinde bulunmuştur.  $\Psi^2$  fonksiyonları ile elde edilen sonuçlar literatürdeki diğer üstel tip fonksiyonların sonuçları ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

**Anahtar Sözcükler:** Hartree-Fock-Roothaan yöntemi,  $\Psi^\alpha$  üstel tip fonksiyonları, moleküler integraller

## ABSTRACT

### USE OF $\Psi^\alpha$ BASIS FUNCTIONS IN THE STUDY OF MOLECULAR ELECTRONIC STRUCTURE

Ercan ŞAHİN

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Chair for Physics Thesis of Ph.D.

Advisor: Prof. Dr. İsrail HÜSEYİN

20/02/2012, 81

In this study, the complete orthonormal sets of  $\Psi^\alpha$  functions ( $\alpha = 2, 1, 0, -1, \dots$ ) have been used as basis functions in Hartree-Fock-Roothaan method and their efficiency in the electronic structure calculations has been investigated. This thesis is divided into three parts. In the first part of the study, the efficiency of  $\Psi^\alpha$  basis functions in atomic energy calculations has been determined investigating some closed and open shell atoms with  $Z \leq 36$ . In the second part, the multicenter integrals appearing in the molecular electronic structure calculations have been evaluated. The analytical formulas have been obtained for two-center one-electron integrals, Coulomb and Hybrid integrals by the use of ellipsoidal coordinates. One-range addition theorems have been used for the evaluation of two-center exchange, three and four center molecular integrals. Using derived formulas, the calculation results are in good agreement with the values obtained in literature for the arbitrary quantum numbers, screening constants and location of orbitals. In the third part, total electronic energies and linear combination coefficients to construct the wave functions have been found for  $BH$ ,  $HF$ ,  $N_2$  and  $H_2O$  molecules performing the Hartree-Fock-Roothaan calculations.

In the atomic and molecular energy calculations, minimal and double zeta basis sets have been used. According to the calculation results, the most efficient  $\Psi^\alpha$  basis functions



have been found in the case of  $\alpha = 2$ . The results obtained with  $\Psi^2$  functions have been discussed comparing to those obtained from other exponential type orbitals available in the literature.

**Keywords:** Hartree-Fock-Roothaan method,  $\Psi^\alpha$  exponential type orbitals, molecular integrals

# İÇERİK

	Sayfa
TEZ SINAVI SONUÇ FORMU .....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI .....	iii
TEŞEKKÜR .....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	v
ÖZET .....	vi
ABSTRACT .....	viii
<b>BÖLÜM 1 – GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Moleküler Elektronik Yapı Hesaplamaları .....</b>	<b>2</b>
<b>BÖLÜM 2 – ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....</b>	<b>7</b>
<b>2.1. Hartree-Fock-Roothaan Yöntemi .....</b>	<b>7</b>
<b>2.2. Baz Fonksiyonu Seçimi .....</b>	<b>11</b>
<b>2.2.1. Üstel Tip Fonksiyonlar .....</b>	<b>12</b>
<b>2.2.2. <math>\Psi^\alpha</math> Fonksiyonları .....</b>	<b>16</b>
<b>2.3. Moleküler İntegraller .....</b>	<b>18</b>
<b>BÖLÜM 3 – MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>	<b>24</b>
<b>3.1. Yeni Hartree-Fock-Roothaan Denklemleri .....</b>	<b>24</b>
<b>3.2. <math>\Psi^\alpha</math> Fonksiyonlarının Özellikleri .....</b>	<b>29</b>
<b>3.3. Moleküler İntegral Çözümleri .....</b>	<b>34</b>
<b>3.3.1. Tek Elektronlu Moleküler İntegrallerin Çözümleri .....</b>	<b>34</b>
<b>3.3.2. İki Elektronlu Moleküler İntegrallerin Çözümleri .....</b>	<b>43</b>
<b>BÖLÜM 4 – ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....</b>	<b>48</b>
<b>4.1. Atom Hesaplamaları .....</b>	<b>48</b>
<b>4.2. Moleküler İntegraller İçin Hesaplama Sonuçları .....</b>	<b>53</b>

4.2.1. Tek Elektronlu Moleküler İntegraller İçin Hesaplama Sonuçları .....	54
4.2.2. İki Elektronlu Moleküler İntegraller İçin Hesaplama Sonuçları .....	58
4.3. Moleküler Elektronik Yapı Hesaplamaları .....	63
<b>BÖLÜM 5 – SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>73</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>76</b>
<b>Ekler .....</b>	<b>I</b>
<b>Çizelgeler .....</b>	<b>XII</b>
<b>Şekiller .....</b>	<b>XV</b>
<b>Özgeçmiş .....</b>	<b>XVI</b>

**BÖLÜM 1****GİRİŞ**

Doğada bulunan maddelerin özellikleri, onları oluşturan moleküllerin incelenmesiyle belirlenebilir. Moleküller birden fazla atom çekirdeği ve elektronların bir araya gelerek oluşturdukları yapılardır. Atomik ve moleküler ölçekteki sistemler kuantum mekaniği kullanılarak incelenmelidir. Bilimin gittikçe küçülen boyutlarda maddenin yapısını ve değişen özelliklerini öğrenme çabası, 1926 yılında Schrödinger denkleminin çözümüyle yeni bir anlam kazanmıştır. Kuantum mekaniği atom altı parçacıklar, atomlar ve moleküllerin açıklayıcı kuramı olarak görülmüştür. Kuantum mekaniğine göre sistemin durumu Schrödinger denkleminin çözümünden bulunan dalga fonksiyonuyla belirlenir. Bu fonksiyona durum fonksiyonu denir ve incelenen sistemin durumu hakkındaki tüm bilgiyi içerir.

Moleküllerin incelenmesi için tam moleküler Hamilton işlemcisi yazılıp Schrödinger denklemi çözülerek sistemin enerjisi ve dalga fonksiyonu belirlenmelidir. Böylece incelenmek istenen tüm fiziksel niceliklerin işlemci karşılıkları yazılarak dalga fonksiyonu yardımıyla sayısal değerleri hesaplanabilir. Ancak kuantum mekaniğinin temel denklemi olan Schrödinger dalga denklemi yalnızca Hidrojen atomu ve Hidrojen benzeri tek elektronlu iyonlar için çözülebilmektedir. Çok elektronlu atom ve moleküllerde ise çok cisim probleminden dolayı ortaya çıkan zorluklar aşılamamaktadır. Uygulamadaki bu sorunlar kuantum mekaniğinin kurucularından P. A. M. Dirac (1929) tarafından “Fiziğin büyük kısmının ve kimyanın tamamının matematiksel incelenmesi için gerekli temel kanunlar tamamen biliniyor, tek zorluk bu kanunların uygulanmasının çözülemeyecek kadar karışıklıkta denklemlerle sonuçlanmasıdır.” şeklinde dile getirilmiştir. Kuantum mekaniğini çok elektronlu sistemlere uygulamak için çeşitli yaklaşım yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin amacı, Schrödinger denkleminin tam çözümüne en yakın sonuçların elde edileceği bir model oluşturmak ve modeli uygun matematiksel denklemlerle ifade etmektir.

Atomik ve moleküler kuantum mekaniğinde, hesaplamalarda sıkça karşılaşılan sabitlerin

$$\hbar = 1, m_e = 1, |e| = 1, 4\pi\epsilon_0 = 1 \quad (1.1)$$

olarak kabul edildiği Hartree atomik birimleri kullanılır (Levine, 2000). Temel nicelikler olarak birim kütle elektronun kütlesine ( $m_e$ ), birim yük protonun yüküne ( $+e$ ), açısal momentumun birimi  $\hbar$ 'ye ve elektriksel geçirgenlik birimi  $4\pi\epsilon_0$ 'a eşit seçilir. Diğer fiziksel büyüklükler için birim dönüşümleri bu nicelikler kullanılarak yapılabilir. Bu tez çalışması boyunca Hartree atomik birimleri kullanılmıştır.

### 1.1. Moleküler Elektronik Yapı Hesaplamaları

Relativistik olmayan moleküler Hamiltoniyen çekirdek ve elektronların kinetik enerjisine ve aralarındaki elektriksel etkileşim potansiyel enerjisine bağlıdır. Hamilton işlemcisinin açık ifadesi

$$\hat{H} = -\sum_A \frac{\nabla_A^2}{2m_A} - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_A \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1.1.1)$$

olarak yazılır. Burada  $A$  ve  $B$  çekirdekleri,  $i$  ve  $j$  elektronları temsil etmektedir ve  $r_{\mu\nu} = |\vec{r}_\mu - \vec{r}_\nu|$  şeklindedir. İlk iki terim sırasıyla çekirdek ve elektronların kinetik enerji terimidir. Kalan terimler ise çekirdek-elektron, elektron-elektron ve çekirdek-çekirdek arası etkileşimlerden oluşan potansiyel enerji terimleridir. Bu şekildeki bir işlemci kullanılarak Schrödinger denkleminin çözümü yapılamaz. Bu nedenle moleküler kuantum mekaniğinde çeşitli yaklaşım yöntemleri uygulanır. İlk olarak çekirdek ve elektronların hareketlerinin ayrı incelenmesi fikri ortaya atılmıştır. Çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinden çok büyük olduğundan elektronlar çekirdeklerden çok daha hızlı hareket ederler. Elektronların çekirdekler çevresindeki hareketi boyunca çekirdeklerin konumlarındaki değişim çok azdır. Bu yüzden elektron hareketi incelenirken çekirdekler durgun kabul edilebilir. Elektron ve çekirdeklerin hareketini ayıran bu yaklaşım Born-Oppenheimer yaklaşımı olarak bilinir (Szabo ve Ostlund, 1996). Bu sayede Schrödinger denklemi nükleer ve elektronik olmak üzere ikiye ayrılarak incelenir. Hareketsiz çekirdeklerin oluşturduğu bir alanda (1.1.1) ifadesindeki ilk terim olan çekirdek kinetik enerjileri ihmal edilir ve son terim çekirdekler arası itme potansiyel enerjisi sabit olur. Bu durumda elektronlar için Hamiltoniyen ve Schrödinger denklemi

$$\hat{H}_{el} = -\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.1.2)$$

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el}(\vec{r}, (\vec{R})) = E_{el}(\vec{R}) \Psi_{el}(\vec{r}, (\vec{R})) \quad (1.1.3)$$

olarak ifade edilir. Elektronik dalga fonksiyonu elektronların hareketini tanımlar ve açıkça elektronik koordinatlara bağlıdır. Ayrıca enerji ve dalga fonksiyonu parametrik olarak çekirdek koordinatlarına da bağlıdır. Born-Oppenheimer yaklaşımında farklı çekirdek yerleşimleri seçilerek farklı enerji değerleri bulunabilir. Molekülün toplam elektronik enerjisi çekirdekler arası etkileşim enerjisini de içerecek şekilde

$$E_T(\vec{R}) = E_{el}(\vec{R}) + \sum_A \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1.1.4)$$

olarak hesaplanır. Çekirdekler arası mesafenin değişimine göre enerji grafiği molekülün potansiyel enerji yüzeylerini oluşturur. Enerjinin en düşük değeri sistemin denge durumu enerjisi, bu duruma karşılık gelen çekirdekler arası uzaklıklar bağ uzunluğu olarak adlandırılır. Bu şekilde molekülün geometrisi kuramsal olarak belirlenebilir. Elektronların hareketi incelendikten sonra çekirdekler için Schrödinger denklemi yazılarak çözüm arayışına geçilir. Toplam elektronik enerji çekirdekler için potansiyel oluşturur ve çekirdeklerin bu potansiyel enerji yüzeylerinde hareket ettikleri düşünülür. Bu şekilde molekülün titreşim ve dönme hareketleri incelenir.

Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılarak elektron ve çekirdeklerin Schrödinger denklemleri ayrı şekilde incelenebilir. Elektronik Hamiltoniyen kullanılarak yapılan hesaplamalar moleküler elektronik yapı hesaplamaları olarak adlandırılır. Bu hesaplamalar sonucunda molekülün elektronik enerjisi ve dalga fonksiyonu belirlenmeye çalışılır. Dalga fonksiyonu belirlendikten sonra molekülün elektronik enerji seviyeleri, elektron ilgisi, elektrik ve manyetik çok kutup momentleri, ... gibi birçok özelliği incelenebilir. Ancak Schrödinger denklemi çok elektronlu sistemler için analitik olarak çözülemediğinden çeşitli yaklaşım yöntemleri uygulanır. Elektronik yapı hesaplamalarında kullanılan kuantum kimyasal yöntemler genel olarak iki gruba ayrılabilir: Bunlardan ilki *ab initio* yöntemler olarak adlandırılan, hesaplamalarda kuantum mekaniksel ilkelerin kullanıldığı tamamen kuramsal yöntemlerdir. Bu yöntemlerde deneysel veriler kullanılmaz, temel fiziksel sabitlerin yer aldığı denklemler yardımıyla elektronik Schrödinger denkleminin çözümü aranır. İkinci grup ise deneylerden elde edilen verilerin de hesaplamalarda parametre olarak kullanıldığı yarı deneysel yöntemlerdir. Yarı deneysel yöntemlerde tam

elektronik Hamiltoniyenin kullanılmaması veya denklemlerde ortaya çıkan bazı çözümü zor integrallerin ihmal edilmesi gibi çeşitli basitleştirmeler yapılır. Bu eksiklikler deneysel verilere göre yapılan parametre seçimleri ile giderilmeye çalışılır. Yarı deneysel yöntemler, tam kuramsal hesabı çok uzun süren veya yapılamayan büyük moleküllerin incelenmesinde sıklıkla kullanılır.

Schrödinger denkleminin Hidrojen atomu için çözülmesiyle ilgi uyandıran kuantum mekaniği, aynı yıllarda moleküllere de uygulanmaya başlanmıştır. Moleküler yapı incelemeleri için başlıca iki yöntem kullanılmıştır. Bunlar değerlik bağ yöntemi ve moleküler orbital yöntemidir. Değerlik bağ yöntemi Heitler ve London (1927) tarafından önerilmiş ve Hidrojen molekülüne uygulanarak kovalent bağ oluşumunun kuantum mekaniksel açıklaması yapılmıştır. Bağın oluşumu, tek elektronu bulunan iki atom orbitalinin örtüşmesiyle açıklanmıştır. Kuantum kimyasının başlangıcında sıklıkla kullanılan bu yöntem çok atomlu moleküller için genelleştirilmeye çalışılmıştır. Moleküler yapı hesaplamalarının tarihsel gelişiminde önemli olan yöntem, çok atomlu moleküllere uygulanmasındaki karmaşıklık ve değerlik elektronlarının sadece bağ bölgesinde lokalize olarak düşünülmesi yüzünden günümüzde çok fazla kullanılmamaktadır.

Değerlik bağ yöntemiyle aynı dönemlerde Hund (1928) ve Mulliken (1928) tarafından önerilen moleküler orbital yönteminde elektronlar lokalize değil, tüm moleküle ait olarak düşünülür. Bu yöntem ile atomların kuantum kuramı ve orbital kavramı moleküllere genelleştirilmiştir. Elektronların durumu moleküler kuantum sayılarıyla belirlenir ve elektronlar Pauli ilkesi dikkate alınarak moleküler orbitallere yerleştirilir. Moleküler orbitaller atom orbitallerinin doğrusal kombinasyonu ile (*linear combination of atomic orbitals – LCAO*) oluşturulur (Lennard-Jones, 1929). Bu şekilde atom orbitalleri kullanılarak moleküler orbitaller, ve onlar kullanılarak da molekülün dalga fonksiyonu ifade edilir. Moleküler orbital yöntemi günümüz moleküler yapı hesaplamalarının temelini oluşturmaktadır.

Moleküllerde kullanılan *ab initio* yöntemler atomik problemlerde kullanılanlar ile temelde aynıdır. Çünkü her iki sistem için de elektronların hareketi incelenmeye ve elektronik dalga fonksiyonu belirlenmeye çalışılmaktadır. Moleküler elektronik Hamiltoniyen ile atomik Hamiltoniyen arasındaki tek fark, atomlarda elektron tek bir çekirdek ile etkileştiğinden  $\sum_A Z_A / r_{iA}$  ifadesi yerine  $Z / r_i$  kullanılmasıdır. Ancak moleküllerin yapısı atomlarınkinden daha karmaşık olduğundan çözümü daha zor olan

matematiksel ifadeler ile karşılaşılır. Özellikle çok merkezli integraller olarak adlandırılan moleküler integraller uzun hesaplama süresi gerektiren bir problemdir.

Moleküler yapı hesaplamaları, atomik hesaplamalarda kullanılan ve orbital yaklaşımı üzerine temellendirilmiş olan Hartree-Fock (HF) yöntemiyle başlamaktadır. Bu yöntemde sistemin (atom veya molekül) dalga fonksiyonu orbitaller kullanılarak oluşturulur. Varyasyon ilkesiyle elde edilen HF denklemleri yalnızca sayısal olarak çözülebilen integro-diferansiyel denklemlerdir. Bu yüzden moleküler özelliklerin incelenmesinde kullanışsızdır. Ayrıca sayısal çözüm ikiden fazla atom içeren moleküllerde yapılamaz. HF denklemlerine analitik çözüm bulmak için LCAO yaklaşımında atom orbitalleri olarak analitik ifadesi belli olan baz fonksiyonları kullanılır ve böylece genelleştirilmiş özdeğer problemi olarak adlandırılan Hartree-Fock-Roothaan (HFR) denklemleri oluşturulur. HFR denklemleri matris şeklinde ifade edilerek çözülür. Bu şekilde atomik veya moleküler sistemlerin elektronik yapıları incelenebilir (Szabo ve Ostlund, 1996; Levine, 2000).

LCAO yaklaşımıyla elde edilecek sonuçlar hesaplamalarda kullanılan atom orbitallerine yakından bağlıdır. Bu nedenle HFR denklemlerinde atom orbitallerini temsil eden baz fonksiyonlarının seçimi sonuçların hassasiyeti açısından büyük önem taşımaktadır. Elektronların fiziksel özelliklerine uygun fonksiyonlar kullanılmalıdır. Literatürde baz fonksiyonu olarak kullanılan Gaussian tipi, Slater tipi ve B fonksiyonu gibi çeşitli fonksiyonlar mevcuttur. En yaygın kullanılan baz fonksiyonu olan Gaussian tipi fonksiyonlar elektronun fiziksel durumunu iyi temsil etmemektedir. Kullanımlarındaki temel amaç, HFR denklemlerinde karşılaşılan moleküler integrallerin hızlı hesaplanmasıdır. Elektronun davranışını betimlemek için daha uygun olan Slater tipi fonksiyon veya B fonksiyonu gibi üstel tip fonksiyonların (ÜTF) kullanımı moleküler integral hesaplamalarının zor olmasından dolayı kısıtlanmış durumdadır. Fakat bilgisayar teknolojisindeki gelişmeler sayesinde son yıllarda ÜTF'lere olan ilgi artmaktadır. Ayrıca ÜTF moleküler integrallerinin hassas ve hızlı bir şekilde hesaplanmasını sağlayacak çözümlere yönelik çalışmalar kuantum kimyasında güncelliğini koruyan bir alandır.

Elektronun fiziksel durumunu Gaussian tipi fonksiyonlara göre daha iyi tanımlayan ÜTF sınıfına giren fonksiyonlardan biri de  $\Psi^\alpha$  tam ortonormal fonksiyonlar toplumdur (Guseinov, 2002). Bu tez çalışmasında,  $\Psi^\alpha$  fonksiyonları baz fonksiyonu olarak değerlendirilmiş ve HFR yöntemiyle çok elektronlu moleküllerin elektronik yapılarının incelenmesinde kullanılmıştır.  $\Psi^\alpha$  fonksiyonları  $\alpha$  parametresinin her farklı değerleri için farklı bir fonksiyonlar toplumu oluşturmaktadır. Bu parametrenin değişim aralığı



$-\infty < \alpha \leq 1$  şeklinde verilmiştir.  $\alpha = 2$  değerinin de  $\Psi^\alpha$  fonksiyonlarında kullanılabileceği tez çalışmasında önerilmiştir.  $\Psi^\alpha$  fonksiyonlarının atomik ve moleküler hesaplamalarda baz fonksiyonu olarak etkinliği incelenmiştir. Öncelikle atomlar için HFR denklemleri çözülmüş ve temel durum enerjileri elde edilmiştir. Daha sonra moleküler HFR denklemlerinde bulunan çok merkezli integrallerin çözümleri yapılmıştır. Son olarak da  $\Psi^\alpha$  baz fonksiyonları kullanılarak moleküler yapılar incelenmiştir. Böylece hangi  $\alpha$  değerindeki  $\Psi^\alpha$  baz fonksiyonlarının elektronik yapı hesaplamaları için daha kullanışlı olduğu belirlenmiştir.

## BÖLÜM 2

### ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

#### 2.1. Hartree-Fock-Roothaan Yöntemi

Çok elektronlu atomik ve moleküler sistemler yaklaşım yöntemleri kullanılarak incelenir. Kuantum mekaniğini çok elektronlu sistemlere uygulamaya yönelik ilk kullanışlı yöntem Hartree (1928a, b) tarafından atomların incelenmesi için önerilmiştir. Bu yöntemde perdelenmiş alan yaklaşımı kullanılarak çok elektronlu problem tek elektronlu probleme indirgenir. N elektronlu bir sistemde incelenen elektron hariç diğer N-1 sayıdaki elektronun çekirdeğin yükünü perdelediği düşünülür. Hartree, bağımsız elektronlar modelini kullanarak sistemdeki her bir elektron için ayrıca Schödinger denkleminin çözümünü araştırmıştır. İncelenen elektronun çekirdek ve diğer elektronlar tarafından oluşturulan ortalama bir alanda hareket ettiği varsayılır ve atomdaki her elektron için oluşturulan denklem çözülür. Sistemin dalga fonksiyonu bulunan tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımıyla oluşturulur. Ancak oluşturulan bu dalga fonksiyonu elektronların spin özelliği dikkate alınmadığından Pauli dışarlama ilkesini sağlamaz. Hartree yöntemi elektronlar arası etkileşme tam olarak dikkate alınmadığından kaba bir yöntemdir fakat çok elektronlu yapıların incelenmesi için atılmış ilk adımdır.

Hartree'nin önerdiği yöntem daha sonra elektronların spin özelliği dikkate alınarak Pauli ilksine uyacak şekilde Fock (1930) ve Slater (1930a) tarafından geliştirilmiş ve literatürde Hartree-Fock (HF) yöntemi olarak adlandırılan yöntem ortaya çıkmıştır. HF yönteminde çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonu her elektronun bir spin-orbital ile temsil edildiği determinant dalga fonksiyonu ile oluşturulur (Slater, 1929):

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_{\mu_1}(x_1) & u_{\mu_2}(x_1) & \cdots & u_{\mu_N}(x_1) \\ u_{\mu_1}(x_2) & u_{\mu_2}(x_2) & \cdots & u_{\mu_N}(x_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ u_{\mu_1}(x_N) & u_{\mu_2}(x_N) & \cdots & u_{\mu_N}(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.1.1)$$

$1/\sqrt{N!}$  katsayısı dalga fonksiyonunun normalleştirici çarpanıdır. İndisler  $\mu \equiv im_s$  ve  $i \equiv nlm$  kuantum sayılarını,  $x \equiv \vec{r}\sigma$  ve  $\vec{r} \equiv xyz$  uzay-spin koordinatlarını temsil

etmektedir.  $\Psi_{HF}$  fonksiyonu çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonunun sahip olması gereken antisimetrik olma şartını sağlamaktadır.

Spin-orbitaller kullanılarak oluşturulan determinant dalga fonksiyonu sistemin Schrödinger denkleminin çözümü değil onun yerine önerilen bir deneme fonksiyonudur. En iyi yaklaşık fonksiyon varyasyon ilkesi uygulanarak bulunur. (1.1.2) ifadesiyle verilen elektronik Hamilton işlemcisi kullanılarak sistemin enerjisi

$$E_{HF} = \frac{\langle \Psi_{HF} | \hat{H}_{el} | \Psi_{HF} \rangle}{\langle \Psi_{HF} | \Psi_{HF} \rangle} \quad (2.1.2)$$

şeklinde ifade edilir. (2.1.1) determinant dalga fonksiyonu  $E_{HF}$  enerji ifadesinde kullanılıp orbitallere göre varyasyon ilkesi uygulanarak,  $\delta E(u_\mu(x)) = 0$ ,

$$\hat{F}u_i = \varepsilon_i u_i \quad (2.1.3)$$

şeklindeki HF integro-diferansiyel denklemleri bulunmuştur (Szabo ve Ostlund, 1996). Burada,  $\varepsilon_i$   $i$ . orbitalin enerjisini ve  $\hat{F}$  Fock işlemcisini göstermektedir. HF yöntemi günümüz elektronik yapı hesaplamalarının temelini oluşturan en iyi yaklaşımdır. Varyasyonel bir yöntem olduğundan elde edilecek enerji sistemin gerçek enerji değerinden yüksek olacaktır. Schrödinger denkleminin tam çözümünden elde edilecek enerji ile HF yöntemiyle bulunan enerji arasındaki fark Löwdin (1959) tarafından elektron korelasyon enerjisi olarak ifade edilmiştir.

$$E_{el.kor.} = E_{tam} - E_{HF} \quad (2.1.4)$$

Korelasyon enerjisini hesaplamak için HF yaklaşımından sonra uygulanan çok sayıda varyasyonel ve pertürbativ yöntem geliştirilmiştir (Wilson, 1984).

HF yöntemi ilk olarak atomlar için önerilmiş daha sonra moleküllerin incelenmesi için kullanılmıştır. Ancak HF denklemleri yalnızca sayısal olarak çözülmektedir. Bu denklemlerin çözümü atomlar (Fischer, 1977) ve iki atomlu moleküller için yapılabilmektedir (Kobus ve ark., 1996). Fakat üç ve daha fazla atom içeren moleküllerin incelenmesinde HF denklemleri kullanılmaz. Ayrıca orbitalleri temsil eden analitik ifadeler

bulunmadığından sistemin dalga fonksiyonu analitik bir fonksiyon olarak ifade edilemez. Bu nedenle HF yöntemi moleküllerin yapı ve özelliklerinin incelenmesi konusunda yetersiz kalmaktadır.

HF denklemlerine analitik çözüm bulmak ve yöntemi moleküllere uygulanabilir hale getirmek için baz fonksiyonlarından faydalanılır. Bu düşünce Roothaan (1951) ve Hall (1951) tarafından birbirlerinden bağımsız olarak geliştirilmiştir. Roothaan, LCAO yaklaşımını kullanmış ve (2.1.3) ifadesindeki  $u_i$  orbitallerini analitik ifadesi belli olan fonksiyonların doğrusal kombinasyonu şeklinde ifade etmiştir

$$u_i = \sum_{q=1}^m \chi_q C_{qi} \cdot \quad (2.1.5)$$

Burada  $u_i$  moleküler orbital,  $\chi_q$  ise atom orbitalini temsil eden baz fonksiyonu olarak adlandırılır.  $C_{qi}$  katsayıları doğrusal kombinasyon katsayılarıdır. Baz fonksiyonları moleküler orbitalde bulunan atom orbitallerini temsil eden fonksiyonlardır. Analitik ifadesi bilinen fonksiyonlar seçilip baz fonksiyonu olarak kullanılabilir. (2.1.5) ifadesinde baz fonksiyonu sayısı  $m$  ile belirtilmiştir.  $n$  orbitale sahip bir sistem için her zaman  $m \geq n$  sınır koşulu vardır. Doğrusal kombinasyon oluştururken en az sistemde bulunan orbital sayısı kadar baz fonksiyonu kullanılmalıdır. Uygun yapıdaki baz fonksiyonlarından çok sayıda kullanarak moleküler orbitale iyi bir yaklaşım yapılabilir. Kullanılan baz fonksiyonu sayısı sonsuz olduğunda elde edilecek sonucun HF denklemlerinin sayısal çözümünden bulunacak sonuca eşit olacağı varsayılmaktadır.

Analitik yaklaşımın kullanılmasıyla HF yöntemi moleküllere uygulanabilir hale gelmiş ve Hartree-Fock-Roothaan (HFR) yöntemi olarak adlandırılmıştır. Roothaan (1951) ilk olarak elektron dizilimi kapalı, yani tüm orbitalleri dolu olan, sistemler için HFR denklemlerini oluşturmuştur. (2.1.5) ifadesi (2.1.3) HF denklemlerinde kullanılırsa bu denklemler

$$\sum_q C_{qi} \hat{F} \chi_q = \epsilon_i \sum_q C_{qi} \chi_q \quad (2.1.6)$$

şeklini almaktadır. Eşitliğin her iki tarafı soldan  $\chi_p^*$  ile çarpılıp integrallenerek

$$\sum_{q=1}^m (F_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) C_{qi} = 0, \quad p = 1, 2, \dots, m \quad (2.1.7)$$

şeklinde elde edilen doğrusal denklem sistemi HFR denklemleri olarak adlandırılır.  $F_{pq}$  Fock işlemcisinin matris elemanlarıdır, tek ve iki elektronlu integraller içermektedir.

$$F_{pq} = H_{pq} + \sum_{j=1}^{n=N/2} \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m C_{rj} C_{sj} (2I_{rs}^{pq} - I_{rq}^{ps}), \quad (2.1.8)$$

$$H_{pq} = \int \chi_p^*(\vec{r}_1) \left( -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{A1}} \right) \chi_q(\vec{r}_1) dv_1, \quad (2.1.9)$$

$$I_{rs}^{pq} = \iint \frac{\chi_p^*(\vec{r}_1) \chi_q(\vec{r}_1) \chi_r^*(\vec{r}_2) \chi_s(\vec{r}_2)}{r_{21}} dv_1 dv_2. \quad (2.1.10)$$

$S_{pq}$  örtme integrali

$$S_{pq} = \int \chi_p^*(\vec{r}_1) \chi_q(\vec{r}_1) dv_1 \quad (2.1.11)$$

ve  $dv = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$  şeklindedir. HFR denklemlerinde  $(i, j, k, l)$  moleküler orbitalleri,  $(p, q, r, s)$  ise baz fonksiyonlarını temsil etmektedir. Bu indisler kuantum sayıları toplumunu  $(n, l, m)$  ifade ederler. HFR denklemleri çözülerek  $C_{qi}$  katsayıları ve  $\varepsilon_i$  enerji özdeğerleri bulunur. Çözülmesi gereken denklemler çözümden bulunacak orbital ifadelerini ( $u_i$  veya  $C_{qi}$ ) içerdiğinden dolayı bu ifadelere bir başlangıç değeri verilerek yineleme yöntemiyle çözüm yapılır. Bunun için yöntem öz uyumlu alan (*self consistent field-SCF*) yöntemi olarak adlandırılır. Denklem sisteminin sıfırdan farklı çözümü için

$$\det(F_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) = 0 \quad (2.1.12)$$

yazılarak  $\varepsilon_i$  ve  $C_{qi}$  ifadeleri bulunur. HFR denklemlerinin çözümü için en uygun yöntem denklem sisteminin matrislerle ifade edilmesidir. (2.1.7) ifadesi

$$\sum_{q=1}^m F_{pq} C_{qi} = \sum_{q=1}^m S_{pq} C_{qi} \varepsilon_i \Rightarrow FC = SC\varepsilon \quad (2.1.13)$$

olarak düzenlenirse HFR denklemlerinin matris şekli elde edilir. HFR yönteminde genelleştirilmiş özdeğer denklemi olarak adlandırılan HFR denklemleri çözülerek moleküllerin elektronik yapıları incelenir.

HFR yöntemi ilk olarak kapalı elektron dizilimine sahip sistemlere uygulanmış ve HFR denklemleri oluşturulmuştur. Açık kabuklu sistemler ise tek bir determinant dalga fonksiyonuyla ifade edilemez. Sistemin dalga fonksiyonu elektron dizilimine göre oluşturulan determinant dalga fonksiyonlarının kombinasyonu şeklinde yazılır. Bu şartlara uygun şekilde tek açık kabuk içeren sistemler için HFR denklemleri yine Roothaan (1960) tarafından türetilmiştir. Ancak sistemde birden fazla açık kabuk bulunduğu durumlarda bu yaklaşımın genelleştirilmesiyle elde edilen denklemler karmaşık hale gelmektedir. Bu da HFR yönteminin uygulanmasında sorunlara neden olmaktadır (Guseinov, 1998, 2007a). Kapalı ve açık kabuklar tek bir Fock matrisiyle ifade edilemez. Enerji ifadesi orbitallerin birimsel dönüşümlerine göre değişmez kalmamaktadır. Bu sorunlar orbital enerjilerinin hassas şekilde hesaplanmasını etkilemektedir.

## 2.2. Baz Fonksiyonu Seçimi

Moleküler yapı hesaplamalarına baz fonksiyonu seçimiyle başlanır. HFR yönteminde elde edilecek sonuçların hassasiyeti ve hesaplama süresi kullanılan baz fonksiyonlarına bağlıdır. Bu nedenle moleküler orbitalleri oluşturan baz fonksiyonlarının seçimi büyük önem taşımaktadır. Az sayıda fonksiyon kullanarak moleküler orbitalin iyi temsil edilmesi ve hesaplamalarda ortaya çıkan integrallerin kolay çözülebilir olması baz fonksiyonu seçiminde dikkat edilen özelliklerdir.

Hamilton işlemcisinin matematiksel yapısı incelenerek öz fonksiyonlarında bulunması gereken özellikler belirlenmiştir. Çok elektronlu sistemlerin dalga fonksiyonu  $r \rightarrow 0$  limitinde zirve koşulunu sağlamalıdır. Bu koşul matematiksel olarak

$$-\frac{1}{2Z\rho(0)} \left( \frac{d\rho(r)}{dr} \right)_{r=0} = 1 \quad (2.2.1)$$

şeklinde ifade edilmiştir (Kato, 1957). Burada  $Z$  atom numarası ve  $\rho(r)$  küresel yük yoğunluğudur. Eşitlikteki oran Schrödinger denkleminin kesin çözümünde tam olarak bire eşit olacaktır. Yapılan yaklaşımlarda kullanılan fonksiyonların kalitesi elde edilen enerji değerinin yanında zirve oranının bire yakınlığıyla da değerlendirilebilir. Elektronların dalga fonksiyonunda bulunması gereken diğer özellik çekirdekten uzaklaştıkça üstel olarak azalmasıdır (Agmon, 1982). Bu iki asimptotik koşul elektronların fiziksel durumunun iyi temsil edilmesi için önemlidir. Baz fonksiyonu seçiminde bu özelliklerin de dikkate alınması gerekmektedir.

Moleküler yapı hesaplamalarında kullanılan baz fonksiyonları radyal bölümünde  $e^{-\zeta r}$  şeklinde bir çarpan içeren üstel tip fonksiyonlar (ÜTF) ve  $e^{-\zeta r^2}$  şeklinde ifade edilen Gaussian tipi fonksiyonlar (GTF) olarak ikiye ayrılabilir. ÜTF elektronun fiziksel durumunu GTF'ye göre daha iyi temsil etmektedir. Ancak moleküler integrallerinin hesaplanması daha zordur. Boys (1950) tarafından önerilen GTF'lerin analitik ifadesi

$$g_{ijk}(\zeta, \vec{r}) = x^i y^j z^k e^{-\zeta r^2} \quad (2.2.2)$$

şeklinindedir. Burada  $\zeta$  parametresi orbital üssü olarak tanımlanır.  $L = i + j + k$  olmak üzere  $L = 0, 1, 2$  durumları sırasıyla s, p, ve d tipi GTF olarak adlandırılır. GTF çekirdeğe çok yakın durumda zirve koşulunu sağlamaz, içerdiği  $r^2$  şeklindeki çarpanın dolaylı çekirdekten uzaklaştıkça hızlı bir şekilde sifıra gider. Bu yüzden GTF kullanılarak dalga fonksiyonunun asimptotik özellikleri iyi temsil edilemez. Moleküler orbitalleri oluştururken çok sayıda GTF kullanılması gerekir. Fiziksel olarak çok uygun olmamasına rağmen moleküler hesaplamalarda ortaya çıkan çok merkezli integrallerinin çözümü kolay olduğundan, GTF baz fonksiyonları kuantum kimyasında yaygın olarak kullanılır (Hehre ve ark., 1986). Günümüzde baz fonksiyonu olarak GTF kullanılan Gaussian, Gamess, Molpro gibi çok sayıda program mevcuttur.

### 2.2.1. Üstel Tip Fonksiyonlar

$F(r)$  bir radyal fonksiyon olmak üzere tüm ÜTF'lerin genel yapısı aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$\Psi(\zeta, \vec{r}) = F(r) e^{-\zeta r} S_{lm}(\theta, \varphi). \quad (2.2.1.1)$$

$\zeta$  orbital parametresi ÜTF'de perdelenme sabiti olarak adlandırılır. En iyi enerjiyi verecek parametreler HFR hesaplamalarında eniyileme yöntemiyle elde edilir.  $S_{lm}$  gerçek veya kompleks ( $S_{lm} \equiv Y_{lm}$ ) küresel harmoniklerdir. ÜTF'ler çekirdeğe çok yakın ve uzak durumlarda elektronun dalga fonksiyonunda bulunması gereken asimptotik özellikleri GTF'lere göre daha iyi temsil ederler. HFR yöntemiyle moleküllerin yapı ve özellikleri incelenirken hassas sonuçlar elde edilmesi için baz fonksiyonu olarak ÜTF kullanılması uygun bir yaklaşımdır. Ancak ÜTF moleküler integrallerinin hesaplanması GTF'lere göre çok daha fazla zaman almaktadır. Bu yüzden moleküler hesaplamalarda kullanımları daha kısıtlıdır.

HFR hesaplamalarında kullanılan baz fonksiyonlarının oluşturduğu toplum baz takımı olarak adlandırılır. Moleküler hesaplamalar uzun süre gerektirdiğinden genellikle perdelenme sabitleri için eniyileme yapılmaz, atomlar için oluşturulan baz takımları kullanılır. ÜTF'lerde baz takımları şu şekilde isimlendirilir: LCAO yöntemiyle moleküler orbital oluşturulurken her atom orbitalinin temsili için yalnızca bir baz fonksiyonu kullanılırsa bu durum tekli zeta veya minimal baz takımı, iki baz fonksiyonu kullanılırsa ikili zeta baz takımı, ... olarak adlandırılır. Her atom orbitali için birden fazla baz fonksiyonunun kullanıldığı durum genel ifadeyle genişletilmiş baz takımıdır. Çok sayıda baz fonksiyonu kullanılarak en iyi enerji değerinin elde edildiği, sayısal HF çözümüne en yakın kabul edilen genişletilmiş baz takımı HF limit baz takımı olarak adlandırılır.

Baz fonksiyonu olarak literatürde en çok kullanılan ÜTF Slater (1930b) tarafından önerilmiştir. Schrödinger denkleminin çözümünden bulunan Hidrojen benzeri dalga fonksiyonu,

$$\Psi_{nlm}(Z, \vec{r}) = - \left( \frac{2Z}{n} \right)^{3/2} \left( \frac{(n-l-1)!}{2n((n+l)!)^3} \right)^{1/2} \left( \frac{2Zr}{n} \right)^l e^{-\frac{Zr}{n}} L_{n+l}^{2l+1} \left( \frac{2Zr}{n} \right) S_{lm}(\theta, \varphi), \quad (2.2.1.2)$$

incelenmiş ve dalga fonksiyonuna en büyük katkının Laguerre polinomunun son teriminden geldiği görülmüştür. Bu terim kullanılarak analitik ifadesi

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}) = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\zeta r} S_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.2.1.3)$$



şeklinde verilen Slater tipi fonksiyonlar (STF) oluşturulmuştur. STF’de Laguerre polinomunun sadece en son terimi dikkate alındığından, bu fonksiyonlar  $n-l-1 > 0$  durumlarında radyal düğüm noktalarını içermez. STF atomik hesaplamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu konuda en kapsamlı çalışmalar olarak Clementi ve Roetti (1974) ve Koga ve ark. (1995) kaynakları gösterilebilir. Moleküllerin incelenmesine STF kullanımına ait ilk sistematik çalışma Ransil (1960) tarafından yapılmıştır. Ransil ikinci periyot elementlerinin oluşturduğu iki atomlu molekülleri minimal baz takımıyla incelemiştir. İntegral çözüm teknikleri ve bilgisayar teknolojisinin gelişimine paralel olarak moleküler hesaplamalarda STF kullanımı ilgi çekmeye devam etmiştir. Moleküler yapı hesaplamaları için kullanışlı bir program oluşturma çalışmaları sürmektedir (Bouferguene ve ark., 1996; Rico ve ark., 1998, 2001). STF basit matematiksel yapısı ve enerji hesaplamalarında iyi sonuçlar vermesi dolayısıyla tercih edilen bir ÜTF’dir. Çekirdeğe çok yakın ve uzak durumlarda elektron davranışını iyi şekilde temsil etmektedir. Ancak çok merkezli moleküler integrallerinin hassas ve hızlı hesaplanması zordur.  $n$  kuantum sayısına göre ortogonal fonksiyonlar sistemi değildir. Bu durum elektronik yapı hesaplamalarında zorluklara neden olmaktadır. STF içeren çok merkezli integrallerin çözümünde yardımcı fonksiyon olarak başka ÜTF’lere de ihtiyaç duyulur.

Filter ve Steinborn (1978) tarafından önerilen B fonksiyonları HFR yönteminde baz fonksiyonu olarak kullanılmış diğer ÜTF’lerdir. Bu fonksiyonların analitik ifadesi

$$B_{nlm}(\zeta, \vec{r}) = \frac{(\zeta r)^l}{2^{n+l} (n+l)!} k_{n-1/2}(\zeta r) S_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.2.1.4)$$

olarak verilmiştir. Buradaki  $k_{n-1/2}$  indirgenmiş Bessel fonksiyonları aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$k_{n-1/2}(x) = x^{n-1} e^{-x} \sum_{i=0}^{n-1} \frac{(n+i-1)!}{i!(n-i-1)!(2x)^i}. \quad (2.2.1.5)$$

B fonksiyonları genellikle STF çok merkezli integrallerinin Fourier dönüşüm metoduyla çözümünde yardımcı fonksiyon olarak değerlendirilir. Ayrıca bu fonksiyonlar atomik ve moleküler hesaplamalarda baz fonksiyonu olarak da kullanılmıştır. Atomlar için B fonksiyonlarıyla elde edilen enerji değerleri minimal baz durumunda STF sonuçlarından

kötüdür ancak ikili zeta baz takımı sonuçları STF hesaplamalarıyla karşılaştırılabilir düzeydedir (Ema ve ark., 1999). Moleküler hesaplamalar STF baz takımlarıyla karşılaştırıldığında atomik hesaplamalar ile benzer özellikler gözlenmiştir (Steinborn ve ark., 2000).

Genelleştirilmiş Laguerre polinomu içeren ÜTF'ler literatürde bulunmaktadır. Çeşitli elektronik yapı hesaplamalarında yararlanılan bu tip fonksiyonlar HFR yönteminde baz fonksiyonu olarak kullanılmamıştır. Bunlardan ilki Hylleraas (1928) tarafından Helyum atomunun varyasyon yöntemiyle incelenmesinde kullanılan Coulomb-Sturmian fonksiyonlarıdır. Hidrojen benzeri dalga fonksiyonundan esinlenerek türetilmiş olan bu fonksiyonlar enerjinin sürekli değerlerine gerek olmadan tam fonksiyonlar sistemidir. Coulomb-Sturmian fonksiyonlarının analitik ifadesi aşağıdaki şekilde verilmiştir:

$$W_{nlm}(\zeta, \vec{r}) = - \left( \frac{(2\zeta)^3 (n-l-1)!}{2n((n+l)!)^3} \right)^{1/2} (2\zeta r)^l e^{-\zeta r} L_{n+l}^{2l+1}(2\zeta r) S_{lm}(\theta, \varphi). \quad (2.2.1.6)$$

Bu fonksiyonlar Coulomb potansiyeli ile ortogonal

$$\int W_{nlm}^*(\zeta, \vec{r}) \frac{1}{r} W_{n'l'm'}(\zeta, \vec{r}) dv = \frac{\zeta}{n} \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \quad (2.2.1.7)$$

$(n/\zeta r)$  ağırlıkla ortonormaldir. (2.2.1.6) ifadesinde perdelenme sabiti,  $\zeta$ , yerine  $Z/n$  yazılarak Hidrojen benzeri dalga fonksiyonu elde edilebilir. Coulomb-Sturmian fonksiyonu iki elektronlu atomik ve moleküler sistemlerin karakteristik denklemlerinin çözümünde dalga fonksiyonu olarak kullanılmıştır (Avery ve Avery, 2006, 2009).

Radyal bölümünde genelleştirilmiş Laguerre polinomu bulunan bir diğer ÜTF Lambda fonksiyonudur. Coulomb-Sturmian fonksiyonundan bir derece yüksek Laguerre polinomu içeren bu fonksiyonların analitik ifadesi

$$\Lambda_{nlm}(\zeta, \vec{r}) = \left( \frac{(2\zeta)^3 (n-l-1)!}{((n+l+1)!)^3} \right)^{1/2} (2\zeta r)^l e^{-\zeta r} L_{n+l+1}^{2l+2}(2\zeta r) S_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.2.1.8)$$

olarak verilmiştir (Löwdin ve Shull, 1956). Lambda fonksiyonları tam ortonormal fonksiyonlar sistemidir.

$$\int \Lambda_{nlm}^*(\zeta, \vec{r}) \Lambda_{n'l'm'}(\zeta, \vec{r}) dv = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} . \quad (2.2.1.9)$$

Bu fonksiyonlar Coulomb-Sturmian fonksiyonları gibi Helyum atomunun varyasyon yöntemiyle incelenmesinde dalga fonksiyonu olarak kullanılmıştır (Hylleraas, 1929; Löwdin ve Shull, 1956) ancak HFR yönteminde baz fonksiyonu olarak değerlendirilmemiştir. Coulomb-Sturmian ve Lambda fonksiyonları tam ortonormal fonksiyonlar sistemi olduklarından, ÜTF moleküler integrallerinin çözümü için oluşturulan tek bölge toplama teoremlerinde kullanılmışlardır (Trivedi ve Steinborn, 1982; Guseinov, 2001 ve kaynakçalarına bakılabilir).

### 2.2.2. $\Psi^\alpha$ Fonksiyonları

Moleküler HFR hesaplamalarında ÜTF baz fonksiyonları kullanıldığı zaman üç ve dört merkezli integraller analitik olarak çözülemez. Bu integrallerin çözümünde ortaya çıkan zorluklar tam ortonormal fonksiyonların kullanılmasını gerektirir. Keyfi bir fonksiyon tam ortonormal fonksiyonların seri açılımı şeklinde yazılabilir. Bu şekilde farklı merkezlerdeki ÜTF'ler bir merkeze taşınarak moleküler integrallerdeki çok merkez sorunu aşılmaya çalışılır. Bu yöntem toplama teoremlerinin (*addition theorems*) kullanılması olarak bilinir.  $\Psi^\alpha$  tam ortonormal fonksiyonlar toplumu da böyle bir amaç için Guseinov (2002) tarafından önerilmiştir. Bu fonksiyonların analitik ifadesi aşağıdaki gibidir:

$$\Psi_{nlm}^\alpha(\zeta, \vec{r}) = (-1)^\alpha \left( \frac{(2\zeta)^3 (n-l-1)!}{(2n)^\alpha ((n+l+1-\alpha)!)^3} \right)^{1/2} (2\zeta r)^l e^{-\zeta r} L_{n+l+1-\alpha}^{2l+2-\alpha}(2\zeta r) S_{lm}(\theta, \varphi). \quad (2.2.2.1)$$

Burada tam sayı değerleri alan  $\alpha$  parametresinin değişim aralığı  $-\infty < \alpha \leq 1$  şeklinde verilmiştir.  $\alpha$ 'ya değerler vererek her değeri için farklı bir tam ortonormal fonksiyonlar toplumu elde edilir. Literatürde bulunan Coulomb-Sturmian ve Hidrojen benzeri dalga fonksiyonu  $\alpha = 1$  değerinden, Lambda fonksiyonu  $\alpha = 0$  değerinden bulunabilir.

$$\Psi_{nlm}^1(\zeta, \vec{r}) = W_{nlm}(\zeta, \vec{r}), \quad \Psi_{nlm}^1\left(\frac{Z}{n}, \vec{r}\right) = \Psi_{nlm}(Z, \vec{r}), \quad \Psi_{nlm}^0(\zeta, \vec{r}) = \Lambda_{nlm}(\zeta, \vec{r}) \quad (2.2.2.2)$$

Bu yönüyle  $\Psi^\alpha$  fonksiyonları Laguerre polinomu içeren diğer ÜTF'leri kapsamaktadır.  $\Psi^\alpha$  fonksiyonları ve STF'ler birbirlerinin kombinasyonu şeklinde yazılabilir:

$$\Psi_{nlm}^{\alpha}(\zeta, \vec{r}) = \sum_{n'=l+1}^n \omega_{nm'}^{\alpha l} \chi_{n'lm}(\zeta, \vec{r}), \quad (2.2.2.3)$$

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}) = \sum_{n'=l+1}^n \bar{\omega}_{nm'}^{\alpha l} \Psi_{n'lm}^{\alpha}(\zeta, \vec{r}). \quad (2.2.2.4)$$

$\omega$  ve  $\bar{\omega}$  kombinasyon katsayıları

$$\omega_{nm'}^{\alpha l} = (-1)^{n'-l-1} \left[ \frac{(n'+l+1)! F_{n'+l+1-\alpha}(n+l+1-\alpha) F_{n'-l-1}(n-l-1) F_{n'-l-1}(2n')}{(2n)^{\alpha} (n'+l+1-\alpha)!} \right]^{1/2} \quad (2.2.2.5)$$

$$\bar{\omega}_{nm'}^{\alpha l} = (-1)^{n'-l-1} \left[ \frac{(2n')^{\alpha} (n+l+1-\alpha)! F_{n'+l+1-\alpha}(n+l+1-\alpha) F_{n'-l-1}(n-l-1)}{(n+l+1)! F_{n-l-1}(2n)} \right]^{1/2} \quad (2.2.2.6)$$

olarak verilmiştir (Guseinov, 2002). Burada  $F_s(q)$  binomial katsayılar olup

$$F_s(q) = \begin{cases} q!/[s!(q-s)!] & 0 \leq s \leq q \\ 0 & s < 0, s > q \end{cases} \quad (2.2.2.7)$$

şeklinde hesaplanır.  $\Psi^{\alpha}$  fonksiyonları  $(n/\zeta r)^{\alpha}$  ağırlıkla ortonormaldir.

$$\int \Psi_{nlm}^{\alpha*}(\zeta, \vec{r}) \left( \frac{n'}{\zeta r} \right)^{\alpha} \Psi_{n'l'm'}^{\alpha}(\zeta, \vec{r}) dv = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (2.2.2.8)$$

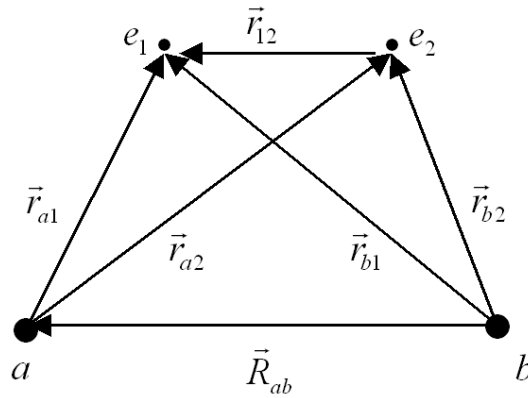
Tam ortonormal fonksiyonlar toplumu olması ve STF'lerin bu fonksiyonlar cinsinden ifade edilebilmesi nedeniyle  $\Psi^{\alpha}$  fonksiyonları STF çok merkezli integrallerinin çözümünde önemli rol oynamaktadır.

$\Psi^{\alpha}$  fonksiyonları küçük atomik ve moleküler model sistemlerin incelenmesinde kullanılmıştır. Atomik sistemler olarak iki elektronlu Helyum benzeri iyonlar (Guseinov ve Ertürk, 2008), moleküler sistemler olarak ise tek elektronlu iki atomlu moleküler iyonlar  $\Psi^{\alpha}$  fonksiyonlarıyla incelenmiştir (Guseinov ve ark., 2008a). Literatürle uyumlu olan sonuçlar bu fonksiyonların çok elektronlu sistemlerin elektronik yapılarının

incelenmesinde baz fonksiyonu olarak kullanılabilceği sonucunu ortaya çıkarmıştır. Tez çalışmasında bu fikir ele alınmış ve  $\Psi^\alpha$  fonksiyonlarının HFR yönteminde baz fonksiyonu olarak etkinliği incelenmiştir.

### 2.3. Moleküler İntegraller

HFR denklemlerini çözmek için ilk adım olarak Fock işlemcisinin matris elemanları ve örtme integralleri hesaplanır. Bu şekilde HFR denklemlerindeki F ve S matrisleri oluşturulur. Baz fonksiyonları elektronların koordinatlarını atom merkezli olarak içerir. Başka bir deyişle tek elektronlu dalga fonksiyonu olan bu ifadeler atom çekirdeklerinden çıkan yarıçap vektörleriyle tanımlanır. Bu yüzden moleküllerin incelenmesinde gerekli olan integraller çok merkezli integraller olarak adlandırılır. İki elektronlu iki merkezli bir moleküler sistem örneği şekil 1’de gösterilmiştir.



Şekil 1. İki elektronlu iki merkezli sistem.

(2.1.8)-(2.1.11) ifadelerinden görüldüğü gibi HFR denklemlerinde ortaya çıkan moleküler integraller tek ve iki elektronlu olarak iki gruba ayrılabilir.  $\chi$  keyfi bir baz fonksiyonu olmak üzere tek elektronlu integraller şu şekilde sıralanabilir: örtme integrali

$$S_{nlm,n'l'm'}^{ab}(\zeta, \zeta') = \int \chi_{nlm}^*(\zeta, \vec{r}_{a1}) \chi_{n'l'm'}(\zeta', \vec{r}_{b1}) d\nu_1, \quad (2.3.1)$$

kinetik enerji integrali

$$K_{nlm,n'l'm'}^{ab}(\zeta, \zeta') = \int \chi_{nlm}^*(\zeta, \vec{r}_{a1}) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \chi_{n'l'm'}(\zeta', \vec{r}_{b1}) d\nu_1, \quad (2.3.2)$$

ve çekirdeğe çekim integrali

$$J_{nlm,n'l'm'}^{acb}(\zeta, \zeta') = \int \chi_{nlm}^*(\zeta, \vec{r}_{a1}) \frac{1}{r_{b1}} \chi_{n'l'm'}(\zeta', \vec{r}_{c1}) dv_1. \quad (2.3.3)$$

Örtme ve kinetik enerji integralleri bir ( $a = b$ ) veya iki ( $a \neq b$ ) merkezli integrallerdir. Çekirdeğe çekim integrali ise en fazla üç merkezli olabilir. İki elektronlu moleküler integrallerin genel ifadesi

$$J_{p_1 p_1', p_2 p_2'}^{abcd}(\zeta_1, \zeta_1', \zeta_2, \zeta_2') = \iint \frac{\chi_{p_1}^*(\zeta_1, \vec{r}_{a1}) \chi_{p_1'}(\zeta_1', \vec{r}_{b1}) \chi_{p_2}^*(\zeta_2, \vec{r}_{c2}) \chi_{p_2'}(\zeta_2', \vec{r}_{d2})}{r_{21}} dv_1 dv_2 \quad (2.3.4)$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $p_i \equiv n_i l_i m_i$  kuantum sayılarını belirtmektedir. İki elektronlu integraller en çok dört merkezli olabilir. Bir merkezli integraller atom integralleri olarak adlandırılır, çözümleri diğer integrallere göre daha kolaydır.

Moleküler integrallerin hesaplanabilirliği seçilen baz fonksiyonuna bağlıdır. HFR yönteminde en çok kullanılan baz fonksiyonu GTF'lerdir. Bu fonksiyonlar elektronun fiziksel durumunu iyi bir şekilde temsil etmezler ancak çok merkezli moleküler integrallerinin hesaplanması ÜTF'lere göre daha kolaydır. İki farklı merkezde bulunan GTF'lerin çarpımı yeni bir merkezdeki GTF ile ifade edilebilir (Pilar, 1990).

$$e^{-\alpha R_A^2} e^{-\beta R_B^2} = K e^{-(\alpha+\beta) R_C^2}, \quad K = e^{-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta} R_{AB}^2} \quad \text{ve} \quad R_c = \frac{\alpha R_A + \beta R_B}{\alpha + \beta} \quad (2.3.5)$$

Bu şekilde üç ve dört merkezli integraller iki merkeze, iki merkezli integraller bir merkeze indirilerek çözülür.

Moleküler yapı hesaplamalarında ÜTF baz fonksiyonlarının kullanılması sistemin fiziksel özelliklerinin iyi temsili açısından daha uygundur. Ancak ÜTF moleküler integrallerinin hassas ve hızlı hesaplanamaması bu konu önündeki en büyük engeldir. Kuantum kimyasındaki ilk çalışmalardan günümüze kadar bu probleme tam bir çözüm getirilememiştir. STF'ler elektronik yapı hesaplamalarında en yaygın kullanılan ÜTF çeşididir. Bu yüzden literatürde moleküler integrallerin çözümüne yönelik çalışmaların çoğu STF'ler için yapılmıştır. Tüm ÜTF'ler benzer yapıda olduklarından bu sorun

hepsinde aynı şekilde bulunur. Tek elektronlu iki merkezli integraller analitik olarak çözülebilir. Yalnızca üç merkezli çekirdeğe çekim integrali için analitik çözüm bulunamaz, seri açılım ifadeleri kullanılır. İki elektronlu integraller birinci ve ikinci elektronun oluşturduğu yük yoğunluğuna göre isimlendirilir. Bu integrallerin içerdikleri merkez sayısına ve ÜTF'lerde elde edilen çözümlerinin yapısına göre sınıflandırılması

$$J_{p_1 p'_1, p_2 p'_2}^{abcd}(\zeta_1, \zeta'_1, \zeta_2, \zeta'_2) \equiv \langle ab | cd \rangle \quad (2.3.6)$$

sembolik gösterimi kullanılarak çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. İki elektronlu moleküler integrallerin sınıflandırılması

İntegralin adı	Gösterimi	Çözümü
İki merkezli Coulomb	$\langle aa   bb \rangle$	Analitik
İki merkezli Hibrit	$\langle aa   ab \rangle$	Analitik
İki merkezli Değiş-tokuş	$\langle ab   ab \rangle$	Seri açılım
Üç merkezli Hibrit	$\langle aa   bc \rangle$	Seri açılım
Üç merkezli Değiş-tokuş	$\langle ab   ac \rangle$	Seri açılım
Dört merkezli Değiş-tokuş	$\langle ab   cd \rangle$	Seri açılım

İki merkezli tek elektronlu integraller ile Coulomb ve Hibrit integralleri analitik olarak çözülebilir. Çözüm eliptik koordinatlar veya Fourier dönüşüm yöntemi kullanılarak yapılır. Diğer moleküler integraller analitik olarak çözülemediğinden hesaplanmaları daha zordur. ÜTF içeren çok merkezli integrallerin çözümü pek çok araştırmacının farklı yöntemler önerdiği, günümüzde hala üzerinde çalışılan bir alandır (Weatherford ve Jones, 1982; Hoggan, 2009; Weniger, 2009 ve kaynakçalarına bakılabilir). Analitik çözümü bulunmayan moleküler integrallerin değişkenlerine ayrılması için önerilen yöntemler genel olarak toplama teoremlerinin kullanılmasına dayanır. Toplama teoremlerinin amacı herhangi bir  $a$  merkezinde bulunan fonksiyonu başka bir  $b$  merkezindeki fonksiyonlar cinsinden ifade etmektir. Literatürde tek bölge (*one-range*) ve iki bölge (*two-range*)

olarak sınıflandırılan iki tip toplama teoremi kullanılır. İki bölgeli toplama teoremleri  $1/r_{21}$  Coulomb potansiyelinin

$$\frac{1}{r_{21}} = \sum_{v=0}^{\infty} \sum_{\sigma=-v}^v \frac{4\pi}{2v+1} \frac{r_{<}^v}{r_{>}^{v+1}} S_{v\sigma}(\theta_1, \varphi_1) S_{v\sigma}^*(\theta_2, \varphi_2) \quad (2.3.7)$$

şeklindeki Laplace açılımının iki bölgeli yapısına sahiptir. Burada  $r_{<} = \min(r_1, r_2)$  ve  $r_{>} = \max(r_1, r_2)$  şeklindedir. Tek bölgeli toplama teoremlerinde ise tam ortonormal fonksiyonlar kullanılarak baz fonksiyonları farklı bir merkeze taşınır. Uzayı iki bölgeye ayırmadan değişkenler birbirinden ayrılabilir. Tam ortonormal fonksiyonların tek bir formül ile ifade edilmesini sağlayan  $\Psi^\alpha$  fonksiyonları önerilerek STF'ler için tek bölgeli toplama teoremi

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}_a) = \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{l'=0}^{n'-1} \sum_{m'=-l'}^{l'} M_{nlm, n'l'm'}^{\alpha*}(\zeta, \zeta'; \vec{R}_{ab}) \Psi_{n'l'm'}^\alpha(\zeta', \vec{r}_b) \quad (2.3.8)$$

şeklinde ifade edilmiştir (Guseinov, 2002).  $\Psi^\alpha$  fonksiyonlarının (2.2.2.8) ortonormallik bağıntısı dikkate alındığında M açılım katsayıları

$$M_{nlm, n'l'm'}^\alpha(\zeta, \zeta'; \vec{R}_{ab}) = \int \chi_{nlm}^*(\zeta, \vec{r}_a) \left( \frac{n'}{\zeta' r_b} \right)^\alpha \Psi_{n'l'm'}^\alpha(\zeta', \vec{r}_b) dv \quad (2.3.9)$$

olarak bulunur. (2.3.8) eşitliğinin sağ tarafını STF'lerle ifade etmek için

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}_a) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n'=1}^N \sum_{l'=0}^{n'-1} \sum_{m'=-l'}^{l'} M_{nlm, n'l'm'}^{\alpha*}(\zeta, \zeta'; \vec{R}_{ab}) \Psi_{n'l'm'}^\alpha(\zeta', \vec{r}_b) \quad (2.3.10)$$

şeklinde yazılabilir. N serinin üst limitidir ve sonlu değerler alabilir. Seri açılımda ne kadar çok terim dikkate alınırsa yapılan yaklaşımın hassasiyeti o kadar yüksek olacaktır. (2.2.2.3) eşitliği kullanılarak  $\Psi^\alpha$  fonksiyonları STF'ler cinsinden ifade edilmiş ve  $N \geq 1$  için



$$\begin{aligned}
& \sum_{n'=1}^N \sum_{l'=0}^{n'-1} \sum_{m'=-l'}^{l'} M_{nlm,n'l'm'}^{\alpha*}(\zeta, \zeta'; \bar{R}_{ab}) \Psi_{n'l'm'}^{\alpha}(\zeta', \bar{r}_b) \\
& = \sum_{n'=1}^N \sum_{l'=0}^{n'-1} \sum_{m'=-l'}^{l'} \left( \sum_{n''=n'}^N \omega_{n''n'}^{\alpha l'} M_{nlm,n''l'm'}^{\alpha*}(\zeta, \zeta'; \bar{R}_{ab}) \right) \chi_{n'l'm'}(\zeta', \bar{r}_b)
\end{aligned} \tag{2.3.11}$$

olarak yazılmıştır. M açılım katsayılarında da  $\Psi^{\alpha}$  fonksiyonları STF'ler cinsinden ifade edilmiş ve  $-\infty < \alpha \leq 1$  için STF'lerin tek bölgeli toplama teoremi

$$\chi_{nlm}(\zeta, \bar{r}_a) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n'=1}^N \sum_{l'=0}^{n'-1} \sum_{m'=-l'}^{l'} V_{nlm,n'l'm'}^{\alpha N*}(\zeta, \zeta'; \bar{R}_{ab}) \chi_{n'l'm'}(\zeta', \bar{r}_b) \tag{2.3.12}$$

şeklinde verilmiştir. Buradaki  $V^{\alpha N}$  katsayıları,  $\omega_{mn}^{\alpha l'}$  katsayıları ve STF'lerin örtme integralleriyle ifade edilmiştir (Guseinov, 2002). Tek bölgeli toplama teoremlerinin avantajı açılım katsayılarının kapalı bir şekilde örtme integralleri cinsinden ifade edilmesi, a merkezine bağlılığın sadece örtme integralinde bulunması ve kolay hesaplanabilir olması,  $\Psi^{\alpha}$  fonksiyonları kullanıldığında  $\alpha$ 'nın her farklı değeri için farklı bir açılım yapabilme imkanı bulunmasıdır.

$\Psi^{\alpha}$  fonksiyonları STF moleküler integrallerinin çözümünde yardımcı fonksiyon olarak kullanılmakla beraber, bu fonksiyonların kendi çok merkezli integrallerinin incelendiği çalışmalar da bulunmaktadır. Bu çalışmalar  $\Psi^{\alpha}$  fonksiyonlarının STF'ler cinsinden ifade edildiği ve direkt olarak kendi özelliklerinin kullanıldığı çalışmalar olarak ikiye ayrılabilir. İki ve üç merkezli örtme integralinin incelenmesi (Guseinov, 2005) ve yük yoğunluğunun taşınmasıyla ilgili çalışmalarda (Guseinov, 2009)  $\Psi^{\alpha}$  fonksiyonları STF'lerin kombinasyonu şeklinde ifade edilmiştir. Ortaya çıkan integraller STF integrallerine dönüştürülmüştür.  $\Psi^{\alpha}$  fonksiyonlarının kendi özelliklerinin kullanıldığı çalışmalarda ise bu fonksiyonlar için tek bölgeli toplama teoremleri oluşturulmuş, ayrıca Fourier dönüşümü kullanılarak  $\zeta = \zeta'$  durumundaki örtme integralinin çözümü yapılmıştır (Guseinov, 2007b, 2008).

$\Psi^{\alpha}$  fonksiyonları çok elektronlu moleküler sistemlerin incelenmesinde baz fonksiyonu olarak literatürde daha önce kullanılmadığından, tüm moleküler integrallerinin genel bir incelemesi yapılmamıştır. Tek elektronlu iki atomlu moleküler iyonların incelendiği çalışmada (Guseinov ve ark., 2008a)  $\Psi^{\alpha}$  fonksiyonları STF cinsinden ifade edilmiş ve hesaplamalar STF integral çözümleri kullanılarak yapılmıştır. Ancak çok

atomlu ve çok elektronlu sistemlerin incelenmesinde  $\Psi^\alpha$  fonksiyonlarından STF'lere geçiş çok merkezli integrallerde hesaplama süresi ve hassasiyeti açısından dezavantajlı olacaktır. Bir tane  $\Psi^\alpha$  integrali hesaplamak için birden fazla STF integralinin hesaplanması gerekir. Çok merkezli integraller seri açılım ifadeleri gerektirdiğinden dolayı hesaplanacak integral sayısı (özellikle üç ve dört merkezli integrallerde) oldukça artacak bu da hesaplamaların verimini düşürecektir.  $\Psi^\alpha$  fonksiyonlarının baz fonksiyonu olarak kullanılması durumunda HFR denklemlerinde bulunan matris elemanları (örtme, kinetik enerji, çekirdeğe çekim integralleri ve iki elektronlu integraller)  $\Psi^\alpha$  fonksiyonları kullanılarak türetilmelidir. Ayrıca  $\Psi^\alpha$  fonksiyonları için elde edilecek integral çözümleri tek bölge toplama teoremleri yardımıyla STF'ler için de kullanılabilir. Tez çalışmasında bu konu üzerinde durulmuş ve  $\Psi^\alpha$  fonksiyonlarının moleküler integralleri incelenmiştir.

## BÖLÜM 3

### MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Yeni Hartree-Fock-Roothaan Denklemleri

HF denklemlerine analitik çözüm bulmak için LCAO yöntemi kullanılarak HFR denklemleri oluşturulmuştur. İlk olarak elektron dizilimi kapalı olan daha sonra tek açık kabuk içeren sistemler incelenmiştir. Roothaan (1960) tarafından önerilen denklemler birden fazla açık kabuğu bulunan sistemlerin incelenmesinde tam olarak başarı sağlayamamıştır. Tez çalışmasında, birden fazla açık kabuğa sahip atom ve molekül sistemlerinin tek bir Fock matrisiyle incelenebilmesi için türetilen denklemler kullanılmıştır (Guseinov, 1998, 2007a). Seçilmezlik ilkesini sağlayan ve orbitallerin birimsel dönüşümlerine göre değişmez olan toplam enerji fonksiyoneli

$$E = 2 \sum_i^n f_i h_i + \sum_{ij,kl}^n (2A_{kl}^{ij} J_{kl}^{ij} - B_{kl}^{ij} K_{kl}^{ij}) \quad (3.1.1)$$

olarak verilmiştir (Guseinov, 1998). Burada  $n$  orbital sayısı,

$$f_i = \frac{N_i}{N_{0i}} \quad (3.1.2)$$

katılım katsayısı veya elektronların orbitallere kesirsel dolun oranı,  $N_{0i}$  kabuğun alabileceği elektron sayısı ve  $N_i$  kabuktaki elektron sayısıdır.  $A_{kl}^{ij}$  ve  $B_{kl}^{ij}$  çiftlenim-izdüşüm katsayılarıdır. Kapalı-kapalı ve kapalı-açık kabuk etkileşmeleri için bu katsayılar

$$A_{kl}^{ij} = B_{kl}^{ij} = f_i f_k \delta_{ij} \delta_{kl} \quad (3.1.3)$$

şeklinde hesaplanır. Açık-açık kabuk etkileşmelerinde çiftlenim-izdüşüm katsayıları incelenen elektron dizilimine bağlıdır, analitik ifadesi yoktur. Katsayıların bulunması için sistemin elektron dizilimine göre belirlenen terimlere ait

$$E_{\Gamma} = \frac{1}{N_{\Gamma}} \sum_{M_{\Gamma}} \int \Psi_{M_{\Gamma}}^{\Gamma*} \hat{H} \Psi_{M_{\Gamma}}^{\Gamma} d\tau \quad (3.1.4)$$

enerji beklenen değeri kullanılır.  $\Psi_{M_{\Gamma}}^{\Gamma}$  ve  $N_{\Gamma}$  ifadeleri

$$\Psi_{M_{\Gamma}}^{\Gamma} = \begin{cases} \Psi_{M_L M_S}^{LS} \\ \Psi_{M_{\Lambda} M_S}^{\Lambda S} \\ \Psi_{M_{\Gamma} M_S}^{\Gamma S} \end{cases} \quad N_{\Gamma} = \begin{cases} (2L+1)(2S+1) & \text{atom} \\ (2 - \delta_{\Lambda 0})(2S+1) & \text{doğrusal molekül} \\ \Gamma_d(2S+1) & \text{doğrusal olmayan molekül} \end{cases} \quad (3.1.5)$$

şeklindedir.  $\Gamma$ ,  $M_{\Gamma}$  ve  $N_{\Gamma}$  incelenen terimin toplam spin ve açısal momentum kuantum sayılarına ve çok katlılık durumuna bağlı katsayılarıdır. Açık-açık kabuk etkileşmeleri durumunda  $A_{kl}^{ij}$  ve  $B_{kl}^{ij}$  katsayılarını bulmak için sistemin elektron diziliminden bulunacak terimler belirlenir. Bu terimlere ait  $\Psi_{M_{\Gamma}}^{\Gamma}$  dalga fonksiyonları bulunur. İncelenen terim için (3.1.4) denklemindeki enerji beklenen değeri (3.1.1) HFR enerji ifadesiyle karşılaştırılarak çiftlenim-izdüşüm katsayıları elde edilir.

Denklem (3.1.1) ile verilen HFR enerji ifadesinde LCAO metodu dikkate alınıp varyasyon ilkesi  $C_{qi}$  katsayılarına uygulanarak

$$\sum_q (\hat{F}_{pq}^i - \varepsilon_i S_{pq}) C_{qi} = 0, \quad p = 1, 2, \dots, m \quad (3.1.6)$$

şeklindeki yeni HFR denklemleri oluşturulmuştur (Guseinov, 1998).  $\hat{F}_{pq}^i$  Fock işlemcisi

$$\hat{F}_{pq}^i = f_i H_{pq} + \hat{G}_{pq}^i \quad (3.1.7)$$

şeklinde tek ve iki elektronlu bölümlerden oluşmaktadır. Burada  $H_{pq}$  denklem (2.1.9) ile aynıdır. İki elektronlu bölüm ise

$$\hat{G}_{pq}^i = \sum_{jkl,rs} C_{rk} C_{sl} (2A_{kl}^{ij} I_{rs}^{pq} - B_{kl}^{ij} I_{rq}^{ps}) \quad (3.1.8)$$

olarak verilmiştir. Yeni HFR denklemleri matris formunda

$$\hat{F}^i C = SC\epsilon \quad (3.1.9)$$

şeklinde yazılabilir. Genelleştirilmiş özdeğer problemi olan HFR denklemleri  $S^{-1/2}$  matrisi yardımıyla normal özdeğer problemine indirilerek çözülebilir (Leach, 1996):

$$F' = S^{-1/2}FS^{-1/2} \quad \text{ve} \quad C' = S^{1/2}C \quad \text{olmak üzere} \quad F'C' = C'\epsilon. \quad (3.1.10)$$

HFR denklemlerinin çözümünden  $\epsilon$  orbital enerjileri ve  $C = S^{-1/2}C'$  kombinasyon katsayıları elde edilir. Moleküller için çözüm prosedürü şu adımlarla gerçekleştirilir:

- Veri girişi: çekirdeklerin koordinatları ve yükleri, dolu orbital sayısı, baz fonksiyonu sayısı, baz fonksiyonu parametreleri (kuantum sayıları, perdelenme sabitleri), açık kabuklu sistem durumunda orbitallerin  $f_i$ ,  $A_{kl}^{ij}$  ve  $B_{kl}^{ij}$  katsayıları.
- Tek ve iki elektronlu integraller ( $H_{pq}$ ,  $S_{pq}$  ve  $I_{rs}^{pq}$ ) hesaplanır.
- Başlangıç  $C^{(0)}$  matrisi seçilir,  $C^{(0)}$  yardımıyla Fock matrisi oluşturulur.
- Fock matrisi köşegenleştirilerek  $C^{(n)}$  ve  $\epsilon^{(n)}$  ( $n=1,2,\dots$ ) bulunur.
- Yakınsaklık kontrolü:  $D = 2CC^+$ ,  $D^{(n)} \approx D^{(n-1)} \Rightarrow C, \epsilon$ .
- Yakınsaklık sağlanmıyorsa  $C^{(n)}$  kullanılarak yeni Fock matrisi oluşturulur (4. adıma dönüp işleme devam edilir).

HFR denklemleri  $C_{qi}$  katsayılarını içerdiğinden dolayı Fock matrisini oluşturmak için bir başlangıç  $C^{(0)}$  matrisi gereklidir.  $C^{(0)}$  matrisini oluşturmak için ilk olarak Fock işlemcisindeki iki elektronlu bölüm dikkate alınmadan hesaplamalara başlanabilir. Daha sonra çözümden elde edilen  $C^{(1)}$  matrisi kullanılır. Bu şekilde prosedür yakınsaklık sağlanana kadar yinelemeli olarak devam eder.

HFR denklemlerinin çözümünden elde edilen doğrusal kombinasyon katsayıları kullanılarak sistemin toplam enerjisi hesaplanır. Moleküler orbitaller baz fonksiyonları cinsinden yazılırsa, HFR enerjisindeki tek elektronlu integral

$$h_i = \int u_i^*(\vec{r}_1) \left( -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{A1}} \right) u_i(\vec{r}_1) dv_1 = \sum_{pq} C_{pi} C_{qi} H_{pq}, \quad (3.1.11)$$

Coulomb integrali

$$J_{kl}^{ij} = \iint \frac{u_i^*(\vec{r}_1) u_j(\vec{r}_1) u_k^*(\vec{r}_2) u_l(\vec{r}_2)}{r_{21}} dv_1 dv_2 = \sum_{pqrs} C_{ip}^+ (C_{kr}^+ I_{rs}^{pq} C_{sl}) C_{qj}, \quad (3.1.12)$$

ve değiş-tokuş integrali

$$K_{kl}^{ij} = \iint \frac{u_i^*(\vec{r}_1) u_l(\vec{r}_1) u_k^*(\vec{r}_2) u_j(\vec{r}_2)}{r_{21}} dv_1 dv_2 = \sum_{pqrs} C_{ip}^+ (C_{kr}^+ K_{rs}^{pq} C_{sl}) C_{qj} \quad (3.1.13)$$

olarak tanımlanır. (3.1.12) ve (3.1.13) denklemlerinden görüldüğü gibi

$$K_{kl}^{ij} = J_{kj}^{il} \quad \text{ve} \quad K_{rs}^{pq} = \iint \frac{\chi_p^*(\vec{r}_1) \chi_s(\vec{r}_1) \chi_r^*(\vec{r}_2) \chi_q(\vec{r}_2)}{r_{21}} dv_1 dv_2 = I_{rq}^{ps} \quad (3.1.14)$$

şeklinindedir. (3.1.11)–(3.1.13) eşitliklerindeki matris elemanlarını matrislere dönüştürerek toplamlar kaldırılabilir. Böylelikle daha sade ve hesaplaması daha basit enerji ifadesi elde edilir.  $f_i = f_{ji} \delta_{ji}$  şeklinde tanımlanıp (3.1.11) denklemiyle beraber (3.1.1) enerji ifadesinde kullanılırsa

$$\sum_{i=1}^n f_i h_i = \sum_{ij,pq} f_{ij} C_{pi} C_{qi} H_{pq} = \sum_{pq,ij} C_{qi} f_{ij} C_{jp}^+ H_{pq} \quad (3.1.15)$$

elde edilir. Sırasıyla tekrarlanan toplam indisleri dikkate alınıp  $\rho = CfC^+$  şeklinde bir yoğunluk matrisi tanımlanarak toplam enerjideki ilk ifade

$$\sum_{i=1}^n f_i h_i = \sum_q (\rho H)_{qq} \quad (3.1.16)$$

şekline dönüştürülür. Benzer şekilde (3.1.12) Coulomb integrali için

$$D_{kl}^{pq} = \sum_{rs} C_{kr}^+ I_{rs}^{pq} C_{sl} = (C^+ I^{pq} C)_{kl} \quad \text{ve} \quad d_{kl}^{ij} = \sum_{pq} C_{ip}^+ D_{kl}^{pq} C_{qj} = (C^+ D_{kl} C)^{ij}, \quad (3.1.17)$$

(3.1.13) değiş-tokuş integrali için

$$D_{kl}'^{pq} = \sum_{rs} C_{kr}^+ K_{rs}^{pq} C_{sl} = (C^+ K^{pq} C)_{kl} \quad \text{ve} \quad d_{kl}'^{ij} = \sum_{pq} C_{ip}^+ D_{kl}'^{pq} C_{qj} = (C^+ D_{kl}' C)^{ij} \quad (3.1.18)$$

tanımlamaları yapılırsa (3.1.1) ile verilen HFR enerji ifadesi

$$E = 2 \sum_q (\rho h)_{qq} + \sum_{ij,kl} (2A_{kl}^{ij} d_{kl}^{ij} - B_{kl}^{ij} d_{kl}'^{ij}) \quad (3.1.19)$$

şekline dönüştürülür. Hesaplanan enerji değerine çekirdekler arası itme enerjisi

$$E_{NN} = \sum_A \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.1.20)$$

eklenerek molekülün toplam elektronik enerjisi elde edilir.

Tez çalışmasında  $\Psi^\alpha$  fonksiyonları baz fonksiyonu olarak kullanılmış ve HFR yöntemiyle moleküllerin elektronik yapıları incelenmiştir. Baz fonksiyonlarında bulunan perdelenme sabitleri varyasyonel parametrelerdir. Atomlarda enerjiyi minimum verecek parametreler eniyileme yöntemiyle elde edilmiştir. Moleküler hesaplamalar atomlar için oluşturulan baz takımlarıyla yapılmıştır. İncelemelerde minimal ve ikili zeta baz takımları kullanılmıştır. Hidrojen atomunun perdelenme sabiti diğer ÜTF'lerde kullanıldığı gibi (Rico ve ark., 1998; Steinborn ve ark., 2000) minimal bazda 1, ikili zeta baz takımında ise 1.2 ve 1 olarak alınmıştır. Öncelikle atomlar için enerji hesabı yapılmış ve  $\Psi^\alpha$  fonksiyonlarının perdelenme sabitleri elde edilmiştir. Yalnızca moleküler hesaplamalarda kullanılacak atomlarla sınırlı kalmayıp sistematik bir çalışma yapılarak  $\Psi^\alpha$  baz fonksiyonlarının atomlardaki etkinliği incelenmiştir. İncelenen moleküller kapalı elektron dizilimine sahiptir. Ancak atomlarda açık kabuklu durumlar da mevcuttur bu yüzden yeni HFR denklemleri kullanılmıştır. İncelenen açık kabuklu atomlar için literatürde bulunan

(Guseinov ve ark., 2008b, 2011) çiftlenim-izdüşüm katsayıları Ek-1'de verilmiştir. Moleküler integrallere göre daha basit olan atomik, bir merkezli, integrallerin çözümleri Ek-2'de verilmiştir. Tek ve iki elektronlu moleküler integrallerin çözümleri sonraki bölümde yapılmıştır. Tüm integral ve HFR hesaplamaları Mathematica 5.1 yazılımı (Mathematica, 2005) kullanılarak oluşturulan programlarla yapılmıştır.

### 3.2. $\Psi^\alpha$ Fonksiyonlarının Özellikleri

$\Psi^\alpha$  fonksiyonları bir ÜTF çeşididir ve aynı zamanda tam ortonormal fonksiyonlar toplumdur. Radyal bölümü Schrödinger denkleminin çözümünden bulunan Hidrojen benzeri dalga fonksiyonu gibi Laguerre polinomları içermektedir.  $n-l-1$  sayıda radyal düğüm noktasına sahiptir. Ortonormallik özelliği ve STF'lerle olan ilişkisi önceki bölümde anlatılmıştır. Bu bölümde denklem (2.2.2.1) ile verilen,

$$\Psi_{nlm}^\alpha(\zeta, \vec{r}) = (-1)^\alpha \left( \frac{(2\zeta)^3 (n-l-1)!}{(2n)^\alpha ((n+l+1-\alpha)!)^3} \right)^{1/2} (2\zeta r)^l e^{-\zeta r} L_{n+l+1-\alpha}^{2l+2-\alpha}(2\zeta r) S_{lm}(\theta, \varphi), \quad (3.2.1)$$

analitik ifadesinde içerdiği fonksiyonlar, açılım ve tek bölge toplama teoremleri incelenmiştir. Genelleştirilmiş Laguerre polinomlarının binomial katsayılarla ifadesi

$$L_q^p(x) = \sum_{i=0}^{q-p} \gamma_{qi}^p x^i \quad (3.2.2)$$

olarak verilmiştir (Guseinov, 2007b). Buradaki Laguerre katsayıları

$$\gamma_{qi}^p = (-1)^{p+i} (q-i)! F_i(q) F_{p+i}(q) \quad (3.2.3)$$

şeklinindedir. Literatürde ilk önerildiğinde ve daha sonraki kullanımlarında her zaman  $\alpha$  parametresinin değişim aralığı  $-\infty < \alpha \leq 1$  olarak verilmiştir. (3.2.1) ifadesinden ve kuantum sayılarının

$$1 \leq n < \infty, \quad 0 \leq l \leq n-1 \quad \text{ve} \quad -l \leq m \leq l \quad (3.2.4)$$



değişim aralıklarından görüldüğü gibi  $\alpha = 2$  değeri Laguerre polinomlarında herhangi bir tanımsızlığa yol açmamaktadır. Bunlar dikkate alınarak  $\Psi^\alpha$  fonksiyonlarında  $\alpha = 2$  durumunun kullanılabilceği tez çalışmasında önerilmiştir. Fonksiyonun açılma bölümü gerçek veya kompleks ( $S_{lm} \equiv Y_{lm}$ ) küresel harmoniklerden oluşturulabilir. Bu çalışmada

$$S_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi(1 + \delta_{m0})}} P_{|m|}(\cos \theta) \begin{cases} \cos |m| \varphi & m \geq 0 \\ \sin |m| \varphi & m < 0 \end{cases} \quad (3.2.5)$$

şeklindeki gerçek küresel harmonikler kullanılmıştır.  $P_{|m|}$  normleştirilmiş bağlı Legendre polinomları

$$P_{l\lambda}(x) = (1 - x^2)^{\lambda/2} \sum_{k=0}^{E[(l-\lambda)/2]} b_{l\lambda}^k x^{l-\lambda-2k} \quad (3.2.6)$$

olarak verilmiştir (Guseinov, 1995a).  $b$  katsayısı ve toplam üst sınırı

$$b_{l\lambda}^k = \frac{(-1)^k}{2^l} \left[ \frac{2l+1}{2F_\lambda(l)F_\lambda(l+\lambda)} \right]^{1/2} F_k(\lambda+k)F_{l-k}(2l-2k)F_{l-\lambda-2k}(l-k) \quad (3.2.7)$$

$$E[(l-\lambda)/2] = \begin{cases} (l-\lambda)/2 & l-\lambda \text{ çift} \\ (l-\lambda-1)/2 & l-\lambda \text{ tek} \end{cases} \quad (3.2.8)$$

şeklinde. Burada Condon ve Shortley (1935) fazı,  $(-1)^m$ , kullanılmamıştır.

Aynı merkezli iki fonksiyonun çarpımını tek bir fonksiyon olarak ifade etmek için açılım teoremi kullanılır. Gerçek küresel harmoniklerin kullanıldığı durumda  $\Psi^\alpha$  fonksiyonlarının açılım teoremi

$$\Psi_{nlm}^\alpha(\zeta, \vec{r}) \Psi_{n'l'm'}^\alpha(\zeta', \vec{r}) = \frac{(2z)^{3/2}}{\sqrt{4\pi}} \sum_{N=1}^{n+n'-1} \sum_{L=0}^{N-1} \sum_{M=-L}^L B_{nlm, n'l'm'}^{\alpha NLM}(\zeta, \zeta') \Psi_{NLM}^\alpha(z, \vec{r}) \quad (3.2.9)$$

olarak verilmiştir (Guseinov, 2007b). Burada  $z = \zeta + \zeta'$  olarak tanımlanır.  $B$  açılım katsayısı  $\Psi^\alpha$  fonksiyonlarının ortonormallik özelliği kullanılarak

$$B_{nlm,n'l'm'}^{\alpha NLM}(\zeta, \zeta') = \frac{\sqrt{4\pi}}{(2z)^{3/2}} \int \Psi_{nlm}^{\alpha}(\zeta, \vec{r}) \Psi_{n'l'm'}^{\alpha}(\zeta', \vec{r}) \bar{\Psi}_{NLM}^{\alpha}(z, \vec{r}) dv \quad (3.2.10)$$

integraliyle bulunabilir.  $\bar{\Psi}^{\alpha}$  fonksiyonu  $\Psi^{\alpha}$  fonksiyonunun ortonormallik özelliğindeki ağırlık katsayısıyla çarpılmış şeklindedir.

$$\bar{\Psi}_{nlm}^{\alpha}(\zeta, \vec{r}) = \left( \frac{n}{\zeta r} \right)^{\alpha} \Psi_{nlm}^{\alpha}(\zeta, \vec{r}). \quad (3.2.11)$$

(3.2.10) ifadesinde küresel bölümün integrali için gerçek küresel harmoniklerin

$$S_{lm}(\theta, \varphi) S_{l'm'}(\theta, \varphi) = \sum_{L=|l-l'|}^{l+l'} \sum_{M=-L}^L \left( \frac{2L+1}{4\pi} \right)^{1/2} C^{L|M|}(lm, l'm') A_{mm'}^M S_{LM}(\theta, \varphi) \quad (3.2.12)$$

şeklinde verilen açılımından ve ortonormallik özelliğinden faydalanılır. Buradaki  $C^{L|M|}$  genelleştirilmiş Gaunt katsayılarıdır. Gaunt (1929) tarafından kompleks küresel harmoniklerin açılımında kullanılan katsayıların gerçek küresel harmonikleri kapsayacak şekilde genelleştirilmiş halidir. Normal Gaunt katsayıları ile

$$C^{L|M|}(lm, l'm') = \begin{cases} C^L(lm, l'm') & |M| = |m - m'| \text{ ise} \\ C^L(lm, l' - m') & |M| = |m + m'| \text{ ise} \end{cases} \quad (3.2.13)$$

şeklinde ifade edilmiştir (Guseinov, 1970). Binomial katsayılar kullanılarak Gaunt katsayılarının analitik ifadesi

$$C^L(lm, l'm') = (-1)^{g-(l'-m')+(|m|+|m'|+|M|)/2} \frac{F_{g-l}(2g-l-l') F_L(g)}{(2g+1) F_{2L}(2g)} \\ \times \left[ \frac{(2l+1)(2l'+1) F_{l+m}(l+l'+M) F_{l+l'+M}(2L+l+l'+M)}{F_{l-m}(l+l'-M) F_{l+l'-M}(2L+l+l'+M) F_{L-M}(2L) F_{L+M}(2L+2M)} \right]^{1/2} \\ \times \sum_t \frac{(-1)^t F_t(l+m+t) F_{l-m-t}(l+l'-L) F_{l+l'-L}(l+l'+M) F_{L-M-t}(l'-m'+L-M-t)}{F_{l+m}(l+l'+M)} \quad (3.2.14)$$

şeklinde verilmiştir (Guseinov, 1995a). Burada  $g = (l + l' + L)/2$ ,  $M = m - m'$  ve toplam sınırları  $\max(0, L - m - l') \leq t \leq \min(l - |m|, L - M, L - m + l')$  olarak belirtilmiştir. (3.2.14) ifadesi kuantum sayılarında

$$l = 0, 1, 2, \dots, \quad 0 \leq m \leq l, \quad 0 \leq l' \leq l, \quad -l' \leq m' \leq l' \quad (3.2.15)$$

kısıtlamalarını içermektedir. Açısal momentumların vektör toplam kuralı dikkate alınırsa kuantum sayıları aşağıdaki şartları da sağlamalıdır:

$$|l - l'| \leq L \leq l + l', \quad |m - m'| \leq L, \quad l + l' + L \text{ tam ve çift sayı olmalıdır.} \quad (3.2.16)$$

(3.2.15) kısıtlamalarına uymayan durumlarda gerekli Gaunt katsayıları

$$C^L(lm, l'm') = C^L(l'm', lm), \quad (3.2.17a)$$

$$C^L(lm, l'm') = C^L(l - m, l' - m'), \quad (3.2.17b)$$

$$C^L(lm, l'm') = \left( \frac{2l + 1}{2L + 1} \right)^{1/2} C^l(Lm - m', l' - m') \quad (3.2.17c)$$

simetri özellikleri kullanılarak hesaplanır (Guseinov, 1995a; Guseinov ve Mamedov, 2005). Açılım teoremindeki  $A_{mm'}^M$  katsayısı

$$A_{mm'}^M = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( 2 - |\eta_{mm'}^{m-m'}| \right)^{1/2} \delta_{M, \varepsilon|m-m'|} + \frac{1}{\sqrt{2}} \eta_{mm'}^{m+m'} \delta_{M, \varepsilon|m+m'|} \quad (3.2.18)$$

olarak verilmiştir (Guseinov, 1970). Burada  $\varepsilon$  ve  $\eta$  şu şekilde hesaplanmaktadır:

$$\varepsilon = \begin{cases} 1 & m \times m' \geq 0 \\ -1 & m \times m' < 0 \end{cases}, \quad (3.2.19)$$

$\eta_{mm'}^{m\pm m'}$  katsayısı  $m$ ,  $m'$  ve  $(m\pm m')$  indislerinin üçünden herhangi biri sıfırsa 0, değilse bu üç indisin çarpımının işaretini ( $\pm 1$ ) değer olarak alır. Böylece (3.2.10) integralinin açılmal bölümü

$$\int S_{lm}(\theta, \varphi) S_{l'm'}(\theta, \varphi) S_{LM}(\theta, \varphi) d\Omega = \left( \frac{2L+1}{4\pi} \right)^{1/2} C^{L|M|}(lm, l'm') A_{mm'}^M \quad (3.2.20)$$

şeklinde elde edilir.  $\Psi^\alpha$  fonksiyonlarının açık ifadesi kullanıldığında radyal bölümün integrali

$$\int_0^\infty x^n e^{-px} dx = \frac{n!}{p^{n+1}} \quad (3.2.21)$$

integraline indirgenir. Tüm ifadeler yerine yazılırsa açılım teoremindeki  $B$  katsayısı

$$B_{nlm, n'l'm'}^{\alpha NLM}(\zeta, \zeta') = (2L+1)^{1/2} C^{L|M|}(lm, l'm') A_{mm'}^M B_{nl, n'l'}^{\alpha NL}(\zeta, \zeta'), \quad (3.2.22a)$$

$$B_{nl, n'l'}^{\alpha NL}(\zeta, \zeta') = N_{nl}^\alpha N_{n'l'}^\alpha \bar{N}_{NL}^\alpha \sum_{s=0}^{q-p} \sum_{s'=0}^{q'-p'} \sum_{S=0}^{Q-P} \gamma_{qs}^p \gamma_{q's'}^{p'} \gamma_{QS}^P (\zeta/z)^{l+s+(3/2)} (\zeta'/z)^{l'+s'+(3/2)} \times (l+s+l'+s'+L+S+2-\alpha)! \quad (3.2.22b)$$

olarak ifade edilir. Burada indislemeler  $p = 2l+2-\alpha$ ,  $q = n+l+1-\alpha$ ,  $p' = 2l'+2-\alpha$ ,  $q' = n'+l'+1-\alpha$ ,  $P = 2L+2-\alpha$ ,  $Q = N+L+1-\alpha$ ,  $z = \zeta + \zeta'$  ve normalleştirici çarpanlar

$$N_{nl}^\alpha = (-1)^\alpha \left( \frac{(n-l-1)!}{(2n)^\alpha ((n+l+1-\alpha)!)^3} \right)^{1/2}, \quad \bar{N}_{nl}^\alpha = (-1)^\alpha \left( \frac{(2n)^\alpha (n-l-1)!}{((n+l+1-\alpha)!)^3} \right)^{1/2} \quad (3.2.23)$$

şeklinindedir. Açılım teoremi kullanılarak moleküler integrallerde ortaya çıkan aynı merkezli fonksiyonların çarpımı basit şekilde ifade edilebilir.

Çok merkezli integrallerin çözümünde kullanılan diğer özellik fonksiyonların tek bölge toplama teoremleridir. Taşıma yöntemi olarak adlandırılan yöntemde herhangi bir merkezdeki fonksiyon tam ortonormal fonksiyonlar yardımıyla başka bir merkezdeki

fonksiyonlar cinsinden yazılabilir.  $\Psi^\alpha$  fonksiyonları tam ortonormal fonksiyonlar toplumu olduğundan dolayı tek bölgeli toplama teoremlerinde başka bir yardımcı fonksiyon kullanmaya gerek yoktur.  $\Psi^\alpha$  fonksiyonlarının tek bölgeli toplama teoremi

$$\Psi_{nlm}^\alpha(\zeta, \vec{r}_a) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n'=1}^N \sum_{l'=0}^{n'-1} \sum_{m'=-l'}^{l'} \bar{S}_{nlm, n'l'm'}^\alpha(\zeta, \zeta'; \vec{R}_{ab}) \Psi_{n'l'm'}^\alpha(\zeta', \vec{r}_b) \quad (3.2.24)$$

şeklinde verilmiştir (Guseinov, 2008). Burada  $\bar{S}^\alpha$  açılım katsayısı  $\Psi^\alpha$  fonksiyonlarının ortonormallik özelliği kullanılarak

$$\bar{S}_{nlm, n'l'm'}^\alpha(\zeta, \zeta'; \vec{R}_{ab}) = \int \Psi_{nlm}^\alpha(\zeta, \vec{r}_a) \bar{\Psi}_{n'l'm'}^\alpha(\zeta', \vec{r}_b) dv \quad (3.2.25)$$

şeklinde ifade edilir. Bir çeşit örtme integrali olan  $\bar{S}^\alpha$  katsayıları için  $\zeta = \zeta'$  durumunda Fourier dönüşümü yöntemiyle çözüm yapılmıştır (Guseinov, 2008).  $\zeta \neq \zeta'$  genel durumu diğer tek elektronlu moleküler integraller ile birlikte sonraki bölümde incelenmiştir.

### 3.3. Moleküler İntegral Çözümleri

Bu bölümde HFR denklemlerinde bulunan moleküler integrallerin çözümleri yapılmıştır. Değiş-tokuş integrali dışındaki tüm iki merkezli tek ve iki elektronlu integraller için analitik çözümler bulunmuştur (Guseinov ve Şahin, 2010, 2011). İki merkezli değiş-tokuş integrali, üç ve dört merkezli integraller  $\Psi^\alpha$  fonksiyonlarının tek bölgeli toplama teoremi kullanılarak analitik çözümü yapılan integraller cinsinden ifade edilmiştir.

#### 3.3.1. Tek Elektronlu Moleküler İntegrallerin Çözümleri

HFR denklemlerinin içerdiği tek elektronlu moleküler integraller (2.3.1)-(2.3.3) ifadelerinde verilen örtme, kinetik enerji ve çekirdeğe çekim integralleridir. Bunlara ek olarak (3.2.25) denklemdeki açılım katsayısı çok merkezli integrallerin çözümünde kullanılır. Örtme ve bazı çekirdeğe çekim integralleri için birleşik gösterim biçimi aşağıdaki şekilde yazılmıştır:

$${}^{kk'} I_{nlm, n'l'm'}^{\alpha ab}(\zeta, \zeta') = \int \Psi_{nlm}^{\alpha*}(\zeta, \vec{r}_{a1}) \frac{1}{r_{a1}^k r_{b1}^{k'}} \Psi_{n'l'm'}^\alpha(\zeta', \vec{r}_{b1}) dv_1. \quad (3.3.1.1)$$

Bu integral kullanılarak  $k$  ve  $k'$  indislerinin değerine göre örtme integrali

$$S_{nlm,n'l'm'}^{\alpha ab}(\zeta, \zeta') = {}^{00}I_{nlm,n'l'm'}^{\alpha ab}(\zeta, \zeta'), \quad (3.3.1.2)$$

(3.2.25) denklemindeki açılım katsayıları

$$\bar{S}_{nlm,n'l'm'}^{\alpha ab}(\zeta, \zeta') = \left(\frac{n'}{\zeta'}\right)^\alpha {}^{0\alpha}I_{nlm,n'l'm'}^{\alpha ab}(\zeta, \zeta'), \quad (3.3.1.3)$$

iki merkezli çekirdeğe çekim integralleri

$$J_{nlm,n'l'm'}^{\alpha aba}(\zeta, \zeta') = {}^{10}I_{nlm,n'l'm'}^{\alpha ab}(\zeta, \zeta'), \quad (3.3.1.4a)$$

$$J_{nlm,n'l'm'}^{\alpha abb}(\zeta, \zeta') = {}^{01}I_{nlm,n'l'm'}^{\alpha ab}(\zeta, \zeta'), \quad (3.3.1.4b)$$

özel durum olarak ifade edilebilir. (3.3.1.1) ifadesinin çözümüyle bu integraller hesaplanabilir. İncelenen diğer tek elektronlu integraller ise şu şekildedir:

İki ve üç merkezli çekirdeğe çekim integrali

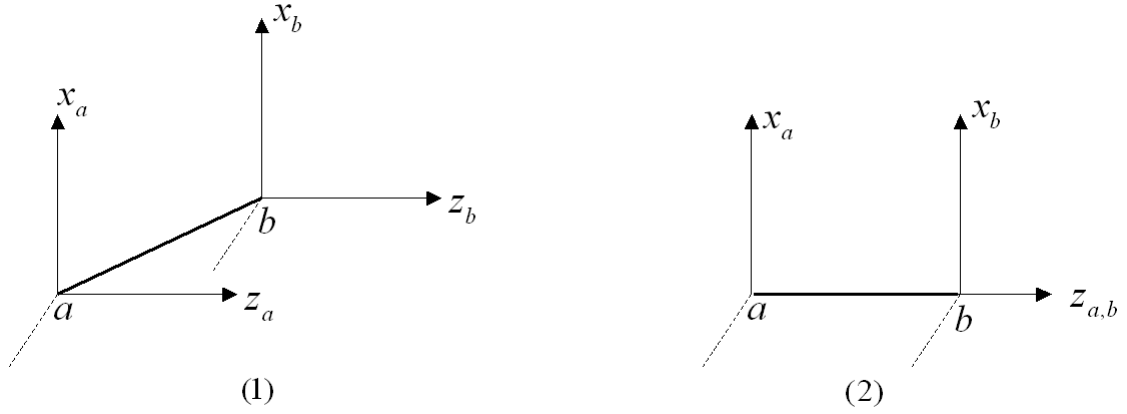
$$J_{nlm,n'l'm'}^{\alpha acb}(\zeta, \zeta') = \int \Psi_{nlm}^{\alpha*}(\zeta, \vec{r}_{a1}) \Psi_{n'l'm'}^{\alpha}(\zeta', \vec{r}_{a1}) \frac{1}{r_{b1}} dv_1, \quad (3.3.1.5)$$

$$J_{nlm,n'l'm'}^{\alpha acb}(\zeta, \zeta') = \int \Psi_{nlm}^{\alpha*}(\zeta, \vec{r}_{a1}) \Psi_{n'l'm'}^{\alpha}(\zeta', \vec{r}_{c1}) \frac{1}{r_{b1}} dv_1, \quad (3.3.1.6)$$

ve iki merkezli kinetik enerji integrali

$$K_{nlm,n'l'm'}^{\alpha ab}(\zeta, \zeta') = -\frac{1}{2} \int \Psi_{nlm}^{\alpha*}(\zeta, \vec{r}_{a1}) \nabla^2 \Psi_{n'l'm'}^{\alpha}(\zeta', \vec{r}_{b1}) dv_1. \quad (3.3.1.7)$$

İki merkezli tek elektronlu integrallerin çözümünde eliptik koordinatlardan faydalanılmıştır. Bunun için ilk olarak merkez diye tabir edilen atom çekirdeklerinin koordinat eksenleri şekil 2'deki gibi paralel hale getirilir.



Şekil 2. İki merkezli durum için moleküler (1) ve paralel (2) koordinat sistemi.

Böylece integral moleküler koordinat sisteminden paralel koordinat sistemine taşınır. Bu işlem dönme katsayıları kullanılarak aşağıdaki gibi yapılır:

$$F_{nlm,n'l'm'}^{ab}(\zeta, \zeta') = \sum_{\lambda=0}^{\min(l,l')} T_{lm,l'm'}^{\lambda}(\theta_{ab}, \varphi_{ab}) F_{nl\lambda,n'l'\lambda}^{ab}(\zeta, \zeta'). \quad (3.3.1.8)$$

Burada eşitliğin sol tarafı iki baz fonksiyonunun moleküler koordinat sisteminde iki merkezli integrali, sağ tarafı ise bu integralin paralel koordinat sistemindeki karşılığıdır. Gerçek küresel harmoniklerin kullanıldığı durumda dönme katsayısının analitik ifadesi

$$T_{lm,l'm'}^{\lambda}(\theta, \varphi) = \frac{2}{(1 + \delta_{\lambda 0})(1 + \delta_{m 0})(1 + \delta_{m' 0})^{1/2}} \sum_{i=-1}^1 \sum_{L=|l-l'|}^{l+l'} \binom{(2)}{\epsilon_{i\gamma+\gamma',m}}^{\delta_{i,\epsilon_{mm'}}} \times C_{i\gamma,\gamma',i\gamma+\gamma'}^{ll'L} C_{\lambda,-\lambda,0}^{ll'L} \left[ \frac{2\pi(1 + \delta_{M_i 0})}{2L+1} \right]^{1/2} S_{LM_i}(\theta, \varphi) \quad (3.3.1.9)$$

olarak verilmiştir (Guseinov, 1995b). Burada  $\gamma = |m|$ ,  $\gamma' = |m'|$ ,  $M_i = \epsilon_{mm'} |i\gamma + \gamma'|$  ve  $\epsilon_{mm'} = \pm 1$ 'dir.  $\epsilon_{mm'}$  değeri (3.2.19) ifadesindeki gibi hesaplanır.  $\Sigma^{(2)}$  sembolü toplamın ikişer artarak yapılacağını belirtmektedir.  $\gamma = \gamma'$  ve  $\epsilon_{mm'} = -1$  olduğu zaman toplamda  $i = -1$  durumunun dikkate alınmaması gerekmektedir.  $C_{m,m',M}^{ll'L}$  Clebsch-Gordan katsayılarıdır ve binomial katsayılarla ifadesi

$$C_{m,m',M}^{l,l'} = \delta_{M,m+m'} (-1)^{(m+|m|+m'+|m'|+M+|M|)/2} \times \left[ \frac{(2L+1)^2 F_{l+l'-L}(l+l'+L+1) F_{L+M}(2L)}{(2l+1)(2l'+1) F_{l-l'+L}(l+l'+L+1) F_{l'-l+L}(l+l'+L+1) F_{l+m}(2l) F_{l'+m'}(2l')} \right]^{1/2} \times \sum_t (-1)^t F_t(l+l'-L) F_{l-m-t}(L-M) F_{l'+m'-t}(L+M) \quad (3.3.1.10)$$

olarak verilmiştir (Guseinov ve Mamedov, 2005). Toplam indisi  $t$ 'nin değişim aralığı aşağıdaki gibidir:

$$\max(0, l-m-(L-M), l'+m'-(L+M)) \leq t \leq \min(l-m, l'+m', l+l'-L). \quad (3.3.1.11)$$

Gaunt katsayıları için denklem (3.2.15) ile verilen kısıtlamalar Clebsch-Gordan katsayıları için de geçerlidir. Kısıtlamalara uymayan durumlar aşağıdaki simetri özellikleri kullanılarak hesaplanabilir:

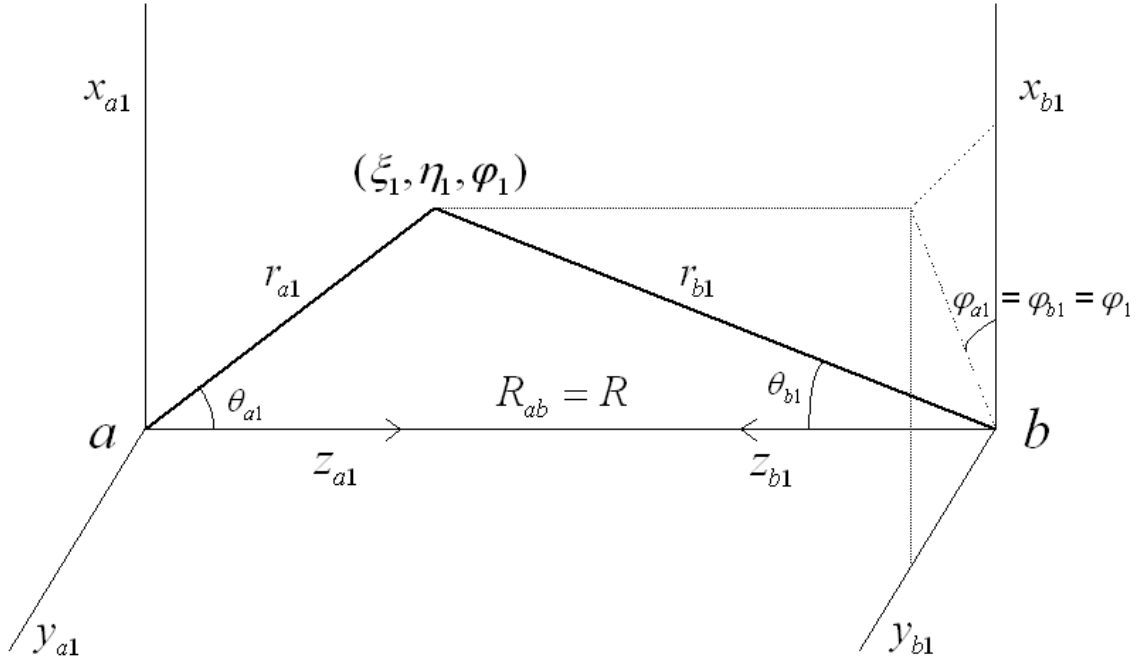
$$C_{m,m',M}^{l,l'} = (-1)^{l+l'-L} C_{-m,-m',-M}^{l,l'} \quad \text{ve} \quad C_{m,m',M}^{l,l'} = (-1)^{l+l'-L} C_{m',m,M}^{l',l} \quad (3.3.1.12)$$

Doğrusal moleküllerde çekirdekleri birleştiren doğru  $z$  eksenini olarak seçilir ve paralel koordinat sistemi kullanılır. Bu durumda dönme katsayısının basit ifadesi aşağıdaki gibidir:

$$T_{lm,l'm'}^{\lambda}(\theta, \varphi) = \delta_{mm'} \delta_{\lambda|m|} \begin{cases} 1 & \theta = \varphi = 0 \\ (-1)^{l+l'} & \theta = \pi, \varphi = 0 \end{cases} \quad (3.3.1.13)$$

Dönme işlemiyle paralel koordinat sistemine geçiş yapıldıktan sonra eliptik koordinatlar kullanılır. Eliptik koordinatlarda merkezlerin  $z$  eksenleri aynı yönlü değil, birbirlerine karşı durumdadır. Bunun için  $b$  merkezinin  $z$  eksenini  $xy$  düzleminde yansıtılarak ters çevrilir. Bu işlem sonucu  $b$  merkezindeki fonksiyona  $(-1)^{l-\lambda}$  çarpanı eklenir. İki merkezli tek elektronlu integraller için elektronun koordinatları şekil 3'te verilmiştir.





Şekil 3. İki merkezli durumda elektronun küresel ve eliptik koordinatları.

Eliptik koordinatlar ve değişim aralıkları aşağıdaki gibidir:

$$\xi = \frac{r_a + r_b}{R}, \quad \eta = \frac{r_a - r_b}{R}, \quad \varphi = \varphi_a = \varphi_b \quad \text{ve} \quad dv = \left(\frac{R}{2}\right)^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi, \quad (3.3.1.14a)$$

$$1 \leq \xi \leq \infty, \quad -1 \leq \eta \leq 1 \quad \text{ve} \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi. \quad (3.3.1.14b)$$

Küresel koordinatlar ile eliptik koordinatlar arasındaki bağıntılar şu şekildedir:

$$r_a = \frac{R}{2}(\xi + \eta), \quad \cos \theta_a = \frac{1 + \xi\eta}{\xi + \eta}, \quad \sin \theta_a = \frac{[(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{1/2}}{\xi + \eta}, \quad (3.3.1.15a)$$

$$r_b = \frac{R}{2}(\xi - \eta), \quad \cos \theta_b = \frac{1 - \xi\eta}{\xi - \eta}, \quad \sin \theta_b = \frac{[(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{1/2}}{\xi - \eta}. \quad (3.3.1.15b)$$

Küresel koordinat sisteminden eliptik koordinatlara geçiş yaparak tek elektronlu iki merkezli integraller analitik olarak çözülür.

${}^{kk'}I^\alpha$  integrali denklem (3.3.1.8) kullanılarak moleküler koordinat sisteminden paralel koordinat sistemine çevrilir:

$${}^{kk'}I_{nlm,n'l'm'}^{\alpha ab}(\zeta, \zeta') = \sum_{\lambda=0}^{\min(l,l')} T_{lm,l'm'}^\lambda(\theta_{ab}, \varphi_{ab}) {}^{kk'}I_{nl\lambda,n'l'\lambda}^{\alpha ab}(\zeta, \zeta'). \quad (3.3.1.16)$$

$\Psi^\alpha$  fonksiyonlarının açık ifadeleri yerine yazılırsa paralel koordinat sistemindeki integral

$$\begin{aligned} {}^{kk'}I_{nl\lambda,n'l'\lambda}^{\alpha ab}(\zeta, \zeta') &= N_{nl}^\alpha N_{n'l'}^\alpha \sum_{i=0}^{n-l-1} \sum_{i'=0}^{n'-l'-1} (2\zeta)^{l+i+(3/2)} (2\zeta')^{l'+i'+(3/2)} \gamma_{n+l+1-\alpha,i}^{2l+2-\alpha} \gamma_{n'+l'+1-\alpha,i'}^{2l'+2-\alpha} \\ &\times \int r_{a1}^{l+i-k} r_{b1}^{l'+i'-k'} e^{-\zeta r_{a1} - \zeta' r_{b1}} S_{l\lambda}(\theta_{a1}, \varphi_{a1}) S_{l'\lambda}(\theta_{b1}, \varphi_{b1}) dv_1 \end{aligned} \quad (3.3.1.17)$$

şeklinde ifade edilebilir. Değişkenler (3.3.1.15) denklemleriyle eliptik koordinatlara geçirilir. Gerçek küresel harmoniklerin (3.2.5) ifadesi yerine yazılırsa  $\varphi$  açısına göre integrasyon aşağıdaki gibi yapılır:

$$\int_0^{2\pi} \frac{\cos^2(\lambda\varphi)}{\pi(1+\delta_{\lambda 0})} d\varphi = 1, \quad \lambda = 0, 1, 2, \dots \quad (3.3.1.18)$$

Fonksiyonların küresel bölümünde kalan bağlı Legendre polinomlarının çarpımı eliptik koordinatlarda aşağıdaki gibi ifade edilmiştir (Guseinov, 1970):

$$P_{l\lambda} \left( \frac{1+\xi\eta}{\xi+\eta} \right) P_{l'\lambda} \left( \frac{1-\xi\eta}{\xi-\eta} \right) = \sum_{\mu=-\lambda}^l \sum_{\nu=\lambda}^{l'} \sum_{q=0}^{\mu+\nu} g_{\mu\nu}^q(l\lambda, l'\lambda) \frac{(\xi\eta)^q}{(\xi+\eta)^\mu (\xi-\eta)^\nu}. \quad (3.3.1.19)$$

Buradaki (2) işaretli toplamlar özel olarak üst değeri içerecek şekilde, ikişer artarak yapılır.

$g_{\mu\nu}^q$  katsayılarının binomial katsayılarla ifadesi

$$g_{\mu\nu}^q(l\lambda, l'\lambda) = F_q(\mu+\lambda, \nu-\lambda) \sum_{k=0}^{\lambda} (-1)^k F_k(\lambda) D_{\mu+2\lambda-2k}^{l\lambda} D_{\nu}^{l'\lambda} \quad (3.3.1.20)$$

şeklinde verilmiştir (Guseinov, 1995a). İçerdiği  $D$  ve genelleştirilmiş binom katsayıları ise

$$D_{\mu}^{l\lambda} = \frac{(-1)^{(l-\mu)/2}}{2^l} \left( \frac{(2l+1)F_l(l+\lambda)}{2F_{\lambda}(l)} \right)^{1/2} F_{(l-\mu)/2}(l) F_{\mu-\lambda}(l+\mu), \quad (3.3.1.21)$$

$$F_m(N, N') = \sum_k (-1)^k F_{m-k}(N) F_k(N'), \quad (3.3.1.22)$$

şeklindedir. Toplam indisinin değişim aralığı  $\frac{1}{2}((m-N) + |m-N|) \leq k \leq \min(m, N')$  olarak verilmiştir.  $p = R(\zeta + \zeta')/2$  ve  $t = (\zeta - \zeta')/(\zeta + \zeta')$  olarak tanımlanır, (3.3.1.18) ve (3.3.1.19) eşitlikleri (3.3.1.17) integralinde kullanılırsa yardımcı fonksiyonlar cinsinden aşağıdaki çözüm elde edilir:

$$\begin{aligned} {}^{kk'} I_{nl\lambda, n'l'\lambda}^{\alpha ab}(\zeta, \zeta') &= (-1)^{l'-\lambda} N_{nl}^{\alpha} N_{n'l'}^{\alpha} \left(\frac{2}{R}\right)^{k+k'} \sum_{i=0}^{n-l-1} \sum_{i'=0}^{n'-l'-1} [p(1+t)]^{l+i+(3/2)} [p(1-t)]^{l'+i'+(3/2)} \\ &\times \mathcal{V}_{n+l+1-\alpha, i}^{2l+2-\alpha} \mathcal{V}_{n'+l'+1-\alpha, i'}^{2l'+2-\alpha} \sum_{\mu=-\lambda}^l \sum_{\nu=\lambda}^{l'} \sum_{q=0}^{\mu+\nu} g_{\mu\nu}^q(l\lambda, l'\lambda) Q_{l+i+1-\mu-k, l'+i'+1-\nu-k'}^q(p, t). \end{aligned} \quad (3.3.1.23)$$

$Q$  yardımcı fonksiyonu eliptik koordinat sistemindeki

$$Q_{ns}^q(p, t) = \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 (\xi\eta)^q (\xi+\eta)^n (\xi-\eta)^s e^{-p\xi-p\eta} d\xi d\eta \quad (3.3.1.24)$$

integralinin çözümü için önerilmiştir (Guseinov, 1970). Analitik, seri açılım ve tekraralama formülleriyle ifadeleri literatürde incelenmiştir (Guseinov, 1970; Guseinov ve Mamedov, 2002, 2008). Moleküler hesaplamalarda kullanılan analitik ifadesi

$$Q_{ns}^q(p, t) = \sum_{\mu=0}^{n+s} F_{\mu}(n, s) A_{q+n+s-\mu}(p) B_{q+\mu}(pt) \quad (3.3.1.25)$$

şeklindedir. Burada  $p > 0$ ,  $-1 \leq t \leq 1$ , içerdiği  $A$  ve  $B$  yardımcı fonksiyonları

$$A_n(p) = \int_{-1}^1 \xi^n e^{-p\xi} d\xi = \frac{e^{-p} n!}{p^{n+1}} \sum_{\sigma=0}^n \frac{p^{\sigma}}{\sigma!}, \quad (3.3.1.26)$$

$$B_n(p) = \int_{-1}^1 \eta^n e^{-p\eta} d\eta = \begin{cases} \frac{1+(-1)^n}{n+1}, & p=0 \\ (-1)^{n+1} A_n(-p) - A_n(p), & p \neq 0 \end{cases} \quad (3.3.1.27)$$

olarak verilmiştir.  ${}^{kk'}I^\alpha$  integralinin çözümü kullanılarak örtme,  $\bar{S}^\alpha$  ve iki tip çekirdeğe çekim integrali (3.3.1.2)-(3.3.1.4) eşitlikleriyle hesaplanabilir. (3.3.1.25) ifadesinde  $Q$  fonksiyonunun indisleri  $n$ ,  $s$  ve  $q$  sıfır veya pozitif tamsayı olmalıdır.  $\alpha=2$  için  $\bar{S}^\alpha$  integralinde  $Q_{n,-1}^q$  fonksiyonu ortaya çıkmaktadır. Bu durum iki merkezli Coulomb ve Hibrit integrallerinin çözümünde kullanılan  $G_{-m'}^q$  fonksiyonuyla hesaplanır (Ek-3).

(3.3.1.5) eşitliğiyle verilen iki merkezli çekirdeğe çekim integrali  $\Psi^\alpha$  fonksiyonlarının açılım teoremi kullanılarak aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$J_{n'lm,n'l'm'}^{\alpha ab}(\zeta, \zeta') = \frac{(2z)^{3/2}}{\sqrt{4\pi}} \sum_{N=1}^{n+n'-1} \sum_{L=0}^{N-1} \sum_{M=-L}^L B_{n'lm,n'l'm'}^{\alpha NLM}(\zeta, \zeta') J_{NLM}^{\alpha ab}(z). \quad (3.3.1.28)$$

Burada  $z = \zeta + \zeta'$  ve iki merkezli temel çekirdeğe çekim integrali

$$J_{nlm}^{\alpha ab}(\zeta) = \int \Psi_{nlm}^{\alpha*}(\zeta, \bar{r}_{a1}) \frac{1}{r_{b1}} dv_1 \quad (3.3.1.29)$$

olarak tanımlanır. Dönme katsayısı yardımıyla integral paralel koordinat sisteminde

$$J_{nlm}^{\alpha ab}(\zeta) = T_{lm,00}^0(\theta_{ab}, \varphi_{ab}) J_{nl0}^{\alpha ab}(\zeta) \quad (3.3.1.30)$$

ifade edilir. Eliptik koordinatlar kullanılarak (3.3.1.18), (3.3.1.19) ve (3.3.1.24) ifadeleri göz önünde bulundurulursa bu integralin çözümü

$$J_{nl0}^{\alpha ab}(\zeta) = \left( \frac{4\pi}{(2\zeta)} \right)^{1/2} N_{nl}^\alpha \sum_{i=0}^{n-l-1} \sum_{\mu=0}^l \sum_{q=0}^{(2)} \gamma_{n+l+1-\alpha,i}^{2l+2-\alpha}(\rho)^{l+i+2} g_{\mu 0}^q(l0,00) Q_{l+i+1-\mu,0}^q(\rho/2,1) \quad (3.3.1.31)$$

şeklinde elde edilir. Burada  $\rho = \zeta R$  olarak tanımlanmıştır.

Üç merkezli çekirdeğe çekim integralinin çözümü için tek bölgeyi toplama teoremi kullanılır. Baz fonksiyonlarından biri diğer baz fonksiyonunun bulunduğu merkeze taşınır. Böylelikle üç merkezli integral, çözümü elde edilen iki merkezli çekirdeğe çekim integrali cinsinden aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$J_{nlm,n'l'm'}^{\alpha ab}(\zeta, \zeta') = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=0}^{\mu-1} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} \bar{S}_{n'l'm',\mu\nu\sigma}^{\alpha ca}(\zeta', \zeta') J_{nlm,\mu\nu\sigma}^{\alpha ab}(\zeta, \zeta'). \quad (3.3.1.32)$$

Son olarak iki merkezli kinetik enerji integralinin çözümü yapılmıştır. Dönme katsayısı yardımıyla bu integral paralel koordinat sisteminde

$$K_{nlm,n'l'm'}^{\alpha ab}(\zeta, \zeta') = \sum_{\lambda=0}^{\min(l,l')} T_{lm,l'm'}^{\lambda}(\theta_{ab}, \varphi_{ab}) K_{nl\lambda,n'l'\lambda}^{\alpha ab}(\zeta, \zeta'), \quad (3.3.1.33)$$

$$K_{nl\lambda,n'l'\lambda}^{\alpha ab}(\zeta, \zeta') = \int \Psi_{nl\lambda}^{\alpha*}(\zeta, \vec{r}_{a1}) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \Psi_{n'l'\lambda}^{\alpha}(\zeta', \vec{r}_{b1}) dv_1, \quad (3.3.1.34)$$

şeklinde ifade edilmiştir.  $\nabla^2$  işlemcisi sağındaki fonksiyona uygulanır,

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi_{n'l'\lambda}^{\alpha}(\zeta', \vec{r}_{b1}) &= N_{n'l'}^{\alpha} \sum_{i'=0}^{n'-l'-1} (2\zeta')^{l'+i'+(3/2)} \gamma_{n'+l'+1-\alpha,i'}^{2l'+2-\alpha} r_{b1}^{l'+i'} e^{-\zeta' r_{b1}} S_{l'\lambda}(\theta_{b1}, \varphi_{b1}) \\ &\times \left( \frac{(-i'(2l'+i'+1))}{2r_{b1}^2} + \frac{\zeta'(l'+i'+1)}{r_{b1}} - \frac{\zeta'^2}{2} \right), \end{aligned} \quad (3.3.1.35)$$

ve integralde yerine yazılır. Değişkenler eliptik koordinatlara geçirilip  $^{kk'}I^{\alpha}$  integraline benzer prosedür uygulanarak aşağıdaki çözüm bulunmuştur:

$$\begin{aligned} K_{nl\lambda,n'l'\lambda}^{\alpha ab}(\zeta, \zeta') &= (-1)^{l'-\lambda+1} N_{nl}^{\alpha} N_{n'l'}^{\alpha} \sum_{i=0}^{n-l-1} \sum_{i'=0}^{n'-l'-1} [p(1+t)]^{l+i+(3/2)} [p(1-t)]^{l'+i'+(3/2)} \\ &\times \gamma_{n+l+1-\alpha,i}^{2l+2-\alpha} \gamma_{n'+l'+1-\alpha,i'}^{2l'+2-\alpha} \sum_{\mu=-\lambda}^l \sum_{\nu=\lambda}^{l'} \sum_{q=0}^{\mu+\nu} g_{\mu\nu}^q(l\lambda, l'\lambda) \left( \frac{2i'(2l'+i'+1)}{R^2} Q_{l+i+1-\mu,l'+i'-\nu-1}^q(p,t) \right. \\ &\left. - \frac{2\zeta'(l'+i'+1)}{R} Q_{l+i+1-\mu,l'+i'-\nu}^q(p,t) + \frac{(\zeta')^2}{2} Q_{l+i+1-\mu,l'+i'+1-\nu}^q(p,t) \right). \end{aligned} \quad (3.3.1.36)$$

### 3.3.2. İki Elektronlu Moleküler İntegrallerin Çözümleri

HFR yönteminde iki elektronlu işlemcinin matris elemanları iki elektronlu integrallerden oluşmaktadır. Bu integraller dört adet baz fonksiyonu içerdiklerinden dolayı dört ve daha fazla atom içeren moleküllerde en fazla dört merkezli olabilirler.  $\Psi^\alpha$  fonksiyonlarıyla dört merkezli genel ifade aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$J_{p_1 p'_1, p_2 p'_2}^{\alpha abcd}(\zeta_1, \zeta'_1, \zeta_2, \zeta'_2) = \int \Psi_{p_1}^{\alpha*}(\zeta_1, \vec{r}_{a1}) \Psi_{p'_1}^{\alpha}(\zeta'_1, \vec{r}_{b1}) \frac{1}{r_{21}} \Psi_{p_2}^{\alpha}(\zeta_2, \vec{r}_{c2}) \Psi_{p'_2}^{\alpha*}(\zeta'_2, \vec{r}_{d2}) dv_1 dv_2. \quad (3.3.2.1)$$

Burada  $p_i \equiv n_i l_i m_i$ ,  $p'_i \equiv n'_i l'_i m'_i$  ve  $\vec{r}_{gi} = \vec{r}_i - \vec{R}_g$  ( $i=1,2$  ve  $g=a,b,c,d$ ) olarak tanımlanır. Bu integrallerin sınıflandırılması bölüm 2.3'te çizelge 1'de verilmiştir. Bu bölümde iki merkezli Coulomb ve Hibrit integrali için eliptik koordinatlar kullanılarak analitik çözüm yapılmıştır. Kalan integraller tek bölge toplama teoremi yardımıyla analitik çözümü bulunan bu integraller cinsinden ifade edilmiştir.

İki merkezli Coulomb integrali (3.3.2.1) ifadesindeki genel integralde  $a=b$  ve  $c=d$  durumuna karşılık gelir. Özel gösterimi biçimi

$$C_{aa,bb}^{\alpha} \equiv J_{p_1 p'_1, p_2 p'_2}^{\alpha aabb} = \int \Psi_{p_1}^{\alpha*}(\zeta_1, \vec{r}_{a1}) \Psi_{p'_1}^{\alpha}(\zeta'_1, \vec{r}_{a1}) \frac{1}{r_{21}} \Psi_{p_2}^{\alpha}(\zeta_2, \vec{r}_{b2}) \Psi_{p'_2}^{\alpha*}(\zeta'_2, \vec{r}_{b2}) dv_1 dv_2 \quad (3.3.2.2)$$

olarak yazılabilir. Çözüm için ilk önce  $\Psi^\alpha$  fonksiyonlarının açılım teoremi kullanılır ve aynı merkezde bulunan fonksiyonlar açılım katsayısı ve tek bir fonksiyonla ifade edilir:

$$C_{aa,bb}^{\alpha} = \sum_{N_1=1}^{n_1+n'_1-1} \sum_{L_1=0}^{N_1-1} \sum_{M_1=-L_1}^{L_1} \sum_{N_2=1}^{n_2+n'_2-1} \sum_{L_2=0}^{N_2-1} \sum_{M_2=-L_2}^{L_2} B_{p_1 p'_1}^{\alpha q_1}(\zeta_1, \zeta'_1) B_{p_2 p'_2}^{\alpha q_2}(\zeta_2, \zeta'_2) c_{q_1 q_2}^{\alpha}(z_1, z_2; \vec{R}). \quad (3.3.2.3)$$

Burada  $q_i \equiv N_i L_i M_i$ ,  $z_i = \zeta_i + \zeta'_i$ ,  $\vec{R} = \vec{R}_a - \vec{R}_b$  ve iki merkezli temel Coulomb integrali

$$c_{q_1 q_2}^{\alpha}(z_1, z_2; \vec{R}) = \frac{(4z_1 z_2)^{3/2}}{4\pi} \int \Psi_{q_1}^{\alpha*}(z_1, \vec{r}_{a1}) \frac{1}{r_{21}} \Psi_{q_2}^{\alpha}(z_2, \vec{r}_{b2}) dv_1 dv_2 \quad (3.3.2.4)$$

olarak tanımlanır. Birinci elektronun koordinatları üzerinden integral ikinci elektron için

potansiyel görevi görmektedir. Potansiyel ifadesi şöyle yazılabilir:

$$U_{nlm}^{\alpha}(\zeta, \vec{r}_{a2}) = \int \Psi_{nlm}^{\alpha*}(\zeta, \vec{r}_{a1}) \frac{1}{r_{21}} dv_1. \quad (3.3.2.5)$$

Bu integralin çözümü için  $1/r_{21}$  potansiyelinin  $a$  merkezine göre Laplace açılımı yapılır,

$$\frac{1}{r_{21}} = \sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} \frac{4\pi}{2\nu+1} \frac{r_{<}^{\nu}}{r_{>}^{\nu+1}} S_{\nu\sigma}(\theta_{a1}, \varphi_{a1}) S_{\nu\sigma}(\theta_{a2}, \varphi_{a2}), \quad (3.3.2.6)$$

ve küresel harmoniklerin ortonormallik özelliği dikkate alınırsa aşağıdaki sonuç elde edilir:

$$U_{nlm}^{\alpha}(\zeta, \vec{r}_{a2}) = N_{nl}^{\alpha} \sum_{i=0}^{n-l-1} (2\zeta)^{l+i+3/2} \gamma_{n+l+1-\alpha, i}^{2l+2-\alpha} \frac{4\pi(2l+i+2)!}{r_{a2}^{l+1} \zeta^{2l+i+3} (2l+1)} S_{lm}(\theta_{a2}, \varphi_{a2}) \\ \times \left( 1 - e^{-\zeta r_{a2}} \sum_{s=0}^{2l+i+1} (\zeta r_{a2})^s \Upsilon_s^l(l+i+1) \right). \quad (3.3.2.7)$$

Buradaki  $\Upsilon_s^l(n)$  katsayısı Guseinov (2004) çalışmasında verilmiştir. Binomial katsayılarla olan ifadesi şöyledir:

$$\Upsilon_s^l(n) = \frac{1}{s!} \left( 1 - \frac{F_{s-2l-1}(n-l)}{F_{n+l+1-s}(n+l+1)} \right). \quad (3.3.2.8)$$

Potansiyel ifadesi kullanılarak temel Coulomb integrali iki merkezli tek elektronlu integrale dönüştürülür. İkinci elektronun koordinatları üzerinden alınacak integralde tek elektronlu integrallerde kullanılan prosedür izlenir. Dönme işlemi yapılarak ifade paralel koordinat sistemine taşınır:

$$c_{nlm, n'l'm'}^{\alpha}(\zeta, \zeta'; \vec{R}) = \sum_{\lambda=0}^{\min(l, l')} T_{lm, l'm'}^{\lambda}(\theta, \varphi) c_{nl, n'l'\lambda}^{\alpha}(\zeta, \zeta'; R). \quad (3.3.2.9)$$

Eliptik koordinatlar yardımıyla temel Coulomb integrali için

$$\begin{aligned}
 C_{nl,n'l'}^{\alpha}(\zeta, \zeta'; R) &= (-1)^{l'-\lambda} N_{nl}^{\alpha} N_{n'l'}^{\alpha} \sum_{i,i',\mu,\nu,q} \frac{2^{l+l'+i+i'+7} p_b^{l'+i+3} (2l+i+2)!}{p_a^l (2l+1)R} \gamma_{n+l+1-\alpha,i}^{2l+2-\alpha} \gamma_{n'+l'+1-\alpha,i'}^{2l'+2-\alpha} \\
 &\times g_{\mu\nu}^q(l\lambda, l'\lambda) \left( G_{-(l+\mu),l'+i'+1-\nu}^q(p_a, p_b, -1) - \sum_{s=l+\mu}^{2l+i+1} p_a^s \Upsilon_s^l(l+i+1) Q_{s-l-\mu,l'+i'+1-\nu}^q(p, t) \right) \quad (3.3.2.10)
 \end{aligned}$$

şeklinde çözüm elde edilir. Burada  $0 \leq i \leq n-l-1$ ,  $0 \leq i' \leq n'-l'-1$ ,  $-\lambda \leq \mu(2) \leq l$ ,  $\lambda \leq \nu(2) \leq l'$ ,  $0 \leq q \leq \mu + \nu$ ,  $p_a = \zeta R/2$ ,  $p_b = \zeta' R/2$ ,  $p = p_a + p_b = (R/2)(\zeta + \zeta')$  ve  $t = (\zeta - \zeta')/(\zeta + \zeta')$  olarak verilmiştir.  $G_{-ns}^q$  fonksiyonu eliptik koordinatlardaki

$$G_{-ns}^q(p_a, p, t) = \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 \frac{(\xi\eta)^q (\xi-\eta)^s}{(\xi+\eta)^n} \left( 1 - e^{-p_a(\xi+\eta)} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(p_a(\xi+\eta))^k}{k!} \right) e^{-p\xi - p\eta} d\xi d\eta \quad (3.3.2.11)$$

integralinin çözümü için önerilmiş yardımcı fonksiyondur (Guseinov, 1970). Tekrarlama bağıntıları ve seri açılım yöntemiyle çözümleri literatürde mevcuttur (Guseinov, 1970; Guseinov ve Mamedov, 2002, 2008). Tez çalışmasında kullanılan tekrarlama bağıntıları Ek-3'te verilmiştir.

Analitik çözümü yapılabilen diğer iki elektronlu integral (3.3.2.1) ifadesinde  $a = b = c \neq d$  durumuna karşılık gelen iki merkezli Hibrit integralidir. Gösterimi

$$H_{aa,ab}^{\alpha} \equiv J_{p_1 p_1', p_2 p_2'}^{\alpha a a b} = \int \Psi_{p_1}^{\alpha*}(\zeta_1, \vec{r}_{a1}) \Psi_{p_1'}^{\alpha}(\zeta_1', \vec{r}_{a1}) \frac{1}{r_{21}} \Psi_{p_2}^{\alpha}(\zeta_2, \vec{r}_{a2}) \Psi_{p_2'}^{\alpha*}(\zeta_2', \vec{r}_{b2}) dv_1 dv_2 \quad (3.3.2.12)$$

şeklinde yazılır. Bu integralin çözümü için Coulomb integralinde uygulanan adımlar izlenir.  $\Psi^{\alpha}$  fonksiyonlarının açılım teoremi kullanılır ve iki merkezli temel Hibrit integraliyle aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$H_{aa,ab}^{\alpha} = \sum_{N_1=1}^{n_1+n_1'-1} \sum_{L_1=0}^{N_1-1} \sum_{M_1=-L_1}^{L_1} B_{p_1 p_1'}^{\alpha q_1}(\zeta_1, \zeta_1') h_{q_1 p_2 p_2'}^{\alpha}(z_1, \zeta_2, \zeta_2'; \vec{R}), \quad (3.3.2.13)$$

$$h_{q_1 p_2 p_2'}^{\alpha}(z_1, \zeta_2, \zeta_2'; \vec{R}) = \frac{(2z_1)^{3/2}}{\sqrt{4\pi}} \int \Psi_{q_1}^{\alpha*}(z_1, \vec{r}_{a1}) \frac{1}{r_{21}} \Psi_{p_2}^{\alpha}(\zeta_2, \vec{r}_{a2}) \Psi_{p_2'}^{\alpha*}(\zeta_2', \vec{r}_{b2}) dv_1 dv_2. \quad (3.3.2.14)$$



Denklem (3.3.2.7) ile verilen potansiyel ve gerçek küresel harmoniklerin çarpımı için (3.2.12) ifadesi temel Hibrit integralinde kullanılır. Dönme işlemi yapılarak integral paralel koordinat sistemine taşınır:

$$h_{nlm,n'l'm',n''l''m''}^{\alpha}(\zeta, \zeta', \zeta''; \bar{R}) = \sum_{L=l-l'}^{l+l'} \sum_{M=-L}^L \sum_{\lambda=0}^{\min(L,l'')} T_{LM,l'm''}^{\lambda*}(\theta, \varphi)(2L+1)^{1/2} \times C^{LM}(|m, l'm'|) A_{mm'}^M h_{nl,n'l',n''l'',L\lambda}^{\alpha}(\zeta, \zeta', \zeta''; R). \quad (3.3.2.15)$$

Eliptik koordinatlar kullanılarak temel Hibrit integrali  $Q_{ns}^q$  ve  $G_{-ns}^q$  yardımcı fonksiyonları ile ifade edilir:

$$h_{nl,n'l',n''l'',L\lambda}^{\alpha}(\zeta, \zeta', \zeta''; R) = (-1)^{l-\lambda} N_{nl}^{\alpha} N_{n'l'}^{\alpha} N_{n''l''}^{\alpha} \sum_{i,i',i'',\mu,\nu,q} \gamma_{n+l+1-\alpha,i}^{2l+2-\alpha} \gamma_{n'+l'+1-\alpha,i'}^{2l'+2-\alpha} \gamma_{n''+l''+1-\alpha,i''}^{2l''+2-\alpha} \times \frac{2^{l+i+3} \zeta (2p'_a)^{l'+i'+3/2} (2p_b)^{l''+i''+3/2} (2l+i+2)!}{(p_a)^{l+1} (2l+1)} g_{\mu\nu}^q(L\lambda, l''\lambda) \times \begin{cases} G_{-(l+\mu-l'-i'), l''+i''+1-\nu}^q(p_a, p, t) - \sum_{s=l+\mu-l'-i'}^{2l+i+1} p_a^s Y_s^l(l+i+1) Q_{s+l'+i'-l-\mu, l''+i''+1-\nu}^q(p_{ab}, t_{ab}), & x > 0 \\ Q_{l'+i'-l-\mu, l''+i''+1-\nu}^q(p, t) - \sum_{s=0}^{2l+i+1} p_a^s Y_s^l(l+i+1) Q_{s+l'+i'-l-\mu, l''+i''+1-\nu}^q(p_{ab}, t_{ab}), & x \leq 0. \end{cases} \quad (3.3.2.16)$$

Burada  $x = l + \mu - l' - i', 0 \leq i \leq n - l - 1, 0 \leq i' \leq n' - l' - 1, 0 \leq i'' \leq n'' - l'' - 1, -\lambda \leq \mu(2) \leq L, \lambda \leq \nu(2) \leq l'', 0 \leq q \leq \mu + \nu, p_a = \zeta R/2, p'_a = \zeta' R/2, p_b = \zeta'' R/2, p = (R/2)(\zeta' + \zeta''), t = (\zeta' - \zeta'')/(\zeta' + \zeta''), p_{ab} = (R/2)(\zeta + \zeta' + \zeta'')$  ve  $t_{ab} = (\zeta + \zeta' - \zeta'')/(\zeta + \zeta' + \zeta'')$  olarak tanımlanmıştır.

Analitik çözümü bulunmayan diğer iki elektronlu moleküler integraller  $\Psi^{\alpha}$  fonksiyonlarının toplama teoremi kullanılarak iki merkezli Hibrit integrali cinsinden yazılabilir:

İki merkezli değiş-tokuş integrali,

$$J_{p_1 p'_1, p_2 p'_2}^{\alpha abab} = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=0}^{\mu-1} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} \bar{S}_{p'_1 q}^{\alpha}(\zeta'_1, \zeta''_1; \bar{R}_{ba}) J_{p_1 q, p_2 p'_2}^{\alpha aaab}. \quad (3.3.2.17)$$

Üç merkezli Hibrit integrali,

$$J_{p_1 p'_1 \cdot p_2 p'_2}^{\alpha abc} = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=0}^{\mu-1} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} \bar{S}_{p_2 q}^{\alpha}(\zeta_2, \zeta_2; \bar{R}_{ba}) J_{p_1 p'_1 \cdot q p'_2}^{\alpha aaac}. \quad (3.3.2.18)$$

Üç merkezli değiş-tokuş integrali,

$$J_{p_1 p'_1 \cdot p_2 p'_2}^{\alpha abac} = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=0}^{\mu-1} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} \bar{S}_{p'_1 q}^{\alpha}(\zeta'_1, \zeta'_1; \bar{R}_{ba}) J_{p_1 q \cdot p_2 p'_2}^{\alpha aaac}. \quad (3.3.2.19)$$

Dört merkezli değiş-tokuş integrali,

$$J_{p_1 p'_1 \cdot p_2 p'_2}^{\alpha abcd} = \lim_{N_1, N_2 \rightarrow \infty} \sum_{\mu=1}^{N_1} \sum_{\nu=0}^{\mu-1} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} \sum_{\mu'=1}^{N_2} \sum_{\nu'=0}^{\mu'-1} \sum_{\sigma'=-\nu'}^{\nu'} \bar{S}_{p'_1 q}^{\alpha}(\zeta'_1, \zeta'_1; \bar{R}_{ba}) \bar{S}_{p_2 q'}^{\alpha}(\zeta_2, \zeta_2; \bar{R}_{ca}) J_{p_1 q \cdot q' p'_2}^{\alpha aaab}. \quad (3.3.2.20)$$

Burada  $p_i \equiv n_i l_i m_i$ ,  $p'_i \equiv n'_i l'_i m'_i$ ,  $q \equiv \mu \nu \sigma$  ve  $q' \equiv \mu' \nu' \sigma'$  şeklindedir. İki merkezli Hibrit integrali  $H_{aa,ab}^{\alpha} \equiv J_{p_1 p'_1 \cdot p_2 p'_2}^{\alpha aaab}$  olarak gösterilmiştir. Üç merkezli Hibrit ve dört merkezli değiş-tokuş integralleri benzer şekilde iki merkezli Coulomb integraline indirgenebilir. Yapılan moleküler hesaplamalarda Hibrit integralleriyle verilen bu ifadeler kullanılmıştır. Dört merkezli değiş-tokuş integralini hesaplamak için iki tane seri açılım kullanmak gereklidir. Bu da hesaplama zamanının daha uzun olacağını göstermektedir. Tez çalışmasında aynı ve farklı çekirdekli iki atomlu ( $BH, HF, N_2$ ) ve üç atomlu ( $H_2O$ ) moleküller incelenmiş, dört merkezli integral hesaplanmamıştır.

**BÖLÜM 4****ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA****4.1. Atom Hesaplamaları**

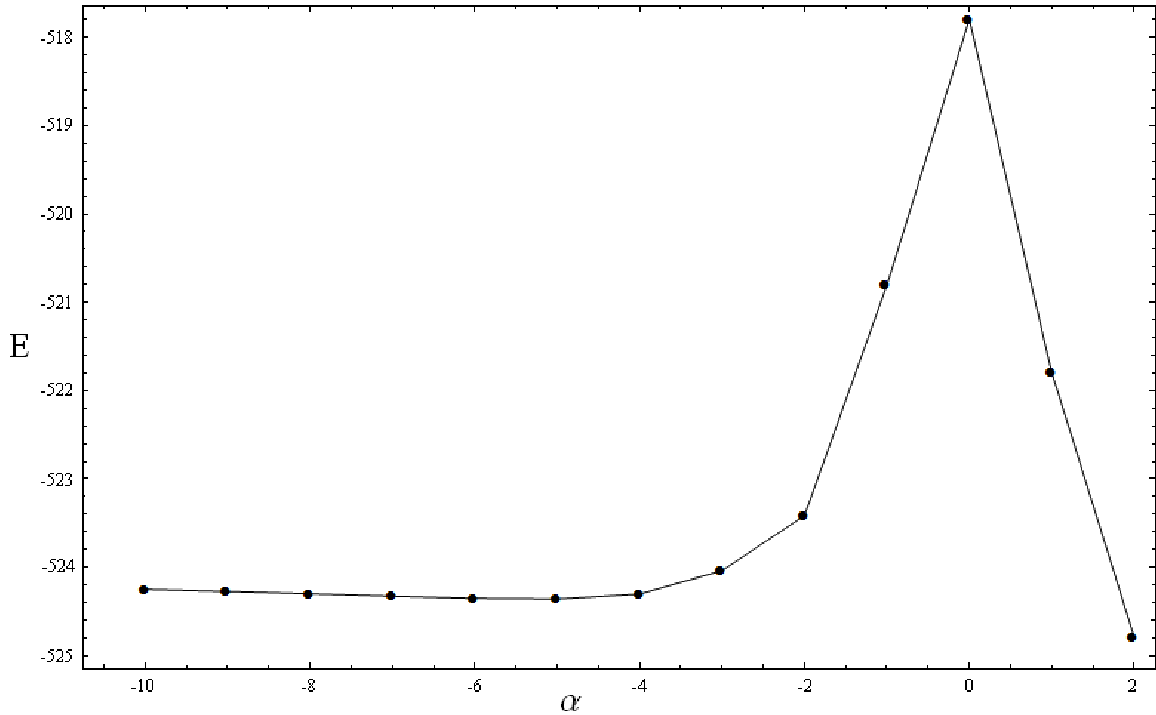
Bu bölümde, hem moleküler hesaplamalar için gerekli olan perdelenme sabitlerinin elde edilmesi hem de  $\Psi^\alpha$  fonksiyonlarının baz fonksiyonu olarak etkinliğinin belirlenmesi için yapılan atomik hesaplamalar değerlendirilmiştir. İncelemeler bölüm 3.1. de anlatılan yeni HFR denklemleri kullanılarak yapılmıştır. Baz fonksiyonu olarak seçilen  $\Psi^\alpha$  fonksiyonlarındaki  $\alpha$  parametresi  $-\infty < \alpha \leq 2$  aralığında değerler almaktadır ve her değeri farklı bir fonksiyonlar toplumuna karşılık gelmektedir. Bu yüzden ilk olarak hangi  $\alpha$  değerindeki fonksiyonların enerji hesaplamalarında daha kullanışlı olduğu belirlenmiştir. Hesaplamalar minimal baz takımı kullanılarak yapılmıştır. Baz fonksiyonlarındaki perdelenme sabitleri minimum enerji değerini verecek şekilde eniyileme yöntemiyle bulunmuştur. Bu işlem için Mathematica 5.1 programı kullanılmış, eniyileme yöntemi olarak programda bulunan quasi-Newton yöntemi seçilmiştir. Bu hesaplamaların sonuçları değerlendirilerek en iyi enerjinin elde edildiği  $\Psi^\alpha$  fonksiyonu için ikili zeta baz takımı kullanılmıştır. Ancak ikili zeta baz takımıyla sadece moleküler hesaplamalarda kullanılacak atomlar incelenmiş, enerji değerleri ve perdelenme sabitleri elde edilmiştir. İkili zeta baz takımının bu sınırlı kullanımının nedeni Mathematica programındaki eniyileme yönteminin yalnızca minimal baz durumunda oluşturulan HFR denklemlerinde kullanılabilir olmasıdır. İkili zeta baz takımı hesaplamalarında ise perdelenme sabitlerine bir başlangıç değeri verilerek el ile değiştirilmiş ve her farklı değer için çözüm yapılmıştır. Bu şekilde B, N, O ve F atomları için en iyi enerji değerini veren perdelenme sabitleri elde edilmiştir. Enerji hesaplamalarının yanı sıra HFR denklemlerinin çözümünden bulunan baz fonksiyonları kullanılarak atomların elektron yoğunluğu özellikleri de incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürde bulunan diğer ÜTF'lerle karşılaştırmalı olarak çizelgelerde verilmiştir.

$\Psi^\alpha$  baz fonksiyonları kullanılarak atom numarası 36'ya kadar olan bazı kapalı ve açık kabuklu atomların temel durum enerjileri minimal baz takımıyla hesaplanmıştır. Berilyum'dan Neon'a kadar olan ikinci periyot atomları için hesaplama sonuçları çizelge 2'de verilmiştir. Buradan görüldüğü gibi en iyi enerji değeri  $\alpha = 2$  durumunda,  $\Psi^2$  fonksiyonlarıyla, elde edilmiştir. Diğer  $\Psi^\alpha$  fonksiyonları daha yüksek enerji değerleri

Çizelge 2.  $4 \leq Z \leq 10$  aralığındaki atomların  $\Psi_{\alpha}$  fonksiyonlarıyla elde edilen temel durum enerjileri (atomik birimlerde)

$\alpha$	Be ( $1S$ )	B ( $2P$ )	C ( $2P$ )	N ( $4S$ )	O ( $2P$ )	F ( $2P$ )	Ne ( $1S$ )
2	-14.55204195	-24.49084838	-37.61006247	-54.25009945	-74.51507433	-98.90866251	-127.76896331
1	-14.46823246	-24.37311232	-37.44730265	-54.03293256	-74.23849475	-98.56338043	-127.34594422
0	-14.24683821	-24.07312889	-37.04053712	-53.49840407	-73.56306797	-97.72647329	-126.32760051
-1	-14.38124946	-24.21798225	-37.22060378	-53.72838807	-73.83143102	-98.04748086	-126.71438138
-2	-14.48333709	-24.38065427	-37.45323135	-54.04070169	-74.24051921	-98.56304355	-127.34620704
-3	-14.50888440	-24.42361341	-37.51665491	-54.12776162	-74.35660912	-98.711131888	-127.52985177
-4	-14.51450241	-24.43365754	-37.53205959	-54.14948296	-74.38614197	-98.74961398	-127.57786391
-5	-14.51499207	-24.43494162	-37.53441305	-54.15317635	-74.39151708	-98.75693996	-127.58740784
-6	-14.51419496	-24.43392451	-37.53323559	-54.15188870	-74.39011782	-98.75547913	-127.58593241
-7	-14.51317319	-24.43243570	-37.53126747	-54.14941986	-74.38705063	-98.75179241	-127.58160220
-8	-14.51222078	-24.43100109	-37.52931609	-54.14690947	-74.38386597	-98.74789155	-127.57694090
-9	-14.51140482	-24.42975367	-37.52759822	-54.14467592	-74.38100854	-98.74436530	-127.57269910
-10	-14.51072475	-24.42870537	-37.52614463	-54.14277495	-74.37856559	-98.74133854	-127.56904525
-11	-14.51016202	-24.42783343	-37.52493033	-54.14118109	-74.37651158	-98.73878742	-127.56595884
-12	-14.50969583	-24.42710852	-37.52391779	-54.13984870	-74.37479131	-98.73664722	-127.56336575
-13	-14.50930770	-24.42650348	-37.52307087	-54.13873221	-74.37334784	-98.73484925	-127.56118497
-14	-14.50898248	-24.42599554	-37.52235869	-54.13779206	-74.37213113	-98.73333236	-127.55934364
-15	-14.50870803	-24.42556628	-37.52175608	-54.13699567	-74.37109966	-98.73204552	-127.55778057

vermiştir. Literatürde bulunan ve  $\Psi^\alpha$  fonksiyonlarının özel durumu olan Coulomb-Sturmian ( $\alpha=1$ ) ve Lambda ( $\alpha=0$ ) fonksiyonlarının en kötü enerji değerini veren fonksiyonlardan ikisi oldukları gözlenmiştir.  $-5 \leq \alpha \leq -1$  durumu için enerjide hafif bir iyileşme vardır. Ancak  $\alpha < -5$  fonksiyonlarıyla elde edilen enerji değerleri kötüleşmeye devam etmektedir. Bu yüzden  $\alpha < -15$  durumundaki sonuçlar çizelgede verilmemiştir. İncelenen diğer atomların hepsinde benzer hesaplamalar yapılmıştır. Bulunan enerji değerlerinin yönelimi çizelge 2 ile aynıdır. En iyi enerji değeri  $\Psi^2$  fonksiyonlarıyla elde edilmiş, kalan fonksiyonlarda ise diğerlerine göre iyi sayılabilecek enerji  $\Psi^{-5}$  fonksiyonlarıyla bulunmuştur. Ancak atom numarası, dolayısıyla elektron sayısı, arttıkça  $\Psi^2$  ve  $\Psi^{-5}$  fonksiyonları arasındaki enerji farkı da artmaktadır. Örnek olarak Argon atomu için elde edilen sonuçlar şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 4. Argon atomu için HFR enerjisinin kullanılan  $\Psi^\alpha$  fonksiyonuna göre değişimi.

İncelenen atomlar için  $\Psi^2$  fonksiyonlarıyla hesaplanan enerji değerleri literatürde bulunan diğer ÜTF sonuçlarıyla birlikte çizelge 3'te verilmiştir. STF için Clementi ve Roetti (1974), B fonksiyonları için Ema ve ark. (1999) çalışmasındaki sonuçlar kullanılmıştır. Çizelge 3'ten görüldüğü gibi Ar, Ca, Sc, ve Kr atomları hariç diğer atomlarda  $\Psi^2$  fonksiyonları B fonksiyonlarına göre daha iyi sonuç vermektedir.

Çizelge 3. Atomların minimal baz takımı ile hesaplanan temel durum enerjileri

( $-E$ , atomik birimlerde)

Atom	$\Psi^2$ fonk.	B fonk. <sup>a</sup>	STF <sup>b</sup>
Be ( <sup>1</sup> S)	14.55204196	14.53510120	14.556740
B ( <sup>2</sup> P)	24.49084839	24.46635988	24.498369
C ( <sup>3</sup> P)	37.61006248	37.57901810	37.622389
N ( <sup>4</sup> S)	54.25009945	54.21296866	54.268900
O ( <sup>3</sup> P)	74.51507433	74.46936136	74.540365
F ( <sup>2</sup> P)	98.90866252	98.85483832	98.942113
Ne ( <sup>1</sup> S)	127.76896332	127.70739038	127.81218
Mg ( <sup>1</sup> S)	198.68983514	198.63347157	198.85779
Ar ( <sup>1</sup> S)	524.78884712	525.10229560	525.76525
Ca ( <sup>1</sup> S)	674.53123989	674.69519760	675.63390
Sc ( <sup>2</sup> D)	757.30301056	757.35074604	758.40414
Mn ( <sup>6</sup> S)	1145.63424761	1145.56790547	1147.1067
Zn ( <sup>1</sup> S)	1769.14106164	1768.90342627	1771.1509
Kr ( <sup>1</sup> S)	2738.48659218	2740.96103032	2744.5197

a: Ema ve ark. (1999) b: Clementi ve Roetti (1974)

Buradan genel bir çıkarım yapmak zordur ancak atom numarası küçük atomlarda  $\Psi^2$  fonksiyonlarının daha kullanışlı olduğu söylenebilir. STF ile karşılaştırma yapılacak olursa  $\Psi^2$  fonksiyonları daima daha yüksek enerji vermektedir. Buna rağmen ikinci periyot atomları için sonuçların birbirine yakın olduğu görülmektedir. Atom numarası arttıkça enerji değerleri arasındaki fark artmaktadır.

$\Psi^\alpha$  fonksiyonlarının dalga fonksiyonu olarak kalitesi, elektron yoğunluğu özellikleri kullanılarak da incelenmiştir. Çekirdekdeki elektron yoğunluğu, yoğunluk türevi ve zirve şartı baz fonksiyonları cinsinden analitik olarak hesaplanmıştır. Argon atomu için elde edilen sonuçlar çizelge 4'te verilmiştir. Karşılaştırma yapmak için sayısal HF değerine en yakın sonuç veren baz takımı olan HF limit (HFL) sonuçları kullanılmıştır. Bu sonuçlar STF ile yapılan Koga ve ark. (1995) çalışmasından alınmıştır. Çizelgeden görüldüğü gibi  $\Psi^1$  ve  $\Psi^0$  fonksiyonları enerji hesabında olduğu gibi elektron yoğunluğu özelliklerinde de kötü performans sergilemektedir. Çekirdekdeki elektron yoğunluğu için HFL baz takımına en yakın sonuç  $\Psi^2$  fonksiyonlarıyla elde edilmiştir. Yoğunluk türevinde ise  $\Psi^2$  ve  $\Psi^{-3}$  fonksiyonlarının diğerlerine göre daha kullanışlı oldukları görülmüştür. Kalan diğer  $\Psi^\alpha$  fonksiyonları birbirine yakın değerler vermekle birlikte  $\alpha < -3$  durumunda HFL sonuçlarından sürekli bir sapma oluştuğu gözlenmiştir.

Çizelge 4. Argon atomunda hesaplanan çekirdekteki elektron yoğunluğu, yoğunluk türevi ve zirve şartı özellikleri (atomik birimlerde)

Baz Fonksiyonu	$\rho(0)$	$-\rho'(0)$	$-\rho'(0)/2Z\rho(0)$
$\Psi^2$	3780.7844	133843.52	0.9833609
$\Psi^1$	3660.4243	127757.78	0.9695125
$\Psi^0$	3477.2217	117863.34	0.9415510
$\Psi^{-1}$	3762.2633	133712.57	0.9872349
$\Psi^{-2}$	3767.8801	133718.95	0.9858104
$\Psi^{-3}$	3770.8967	133891.12	0.9862900
$\Psi^{-4}$	3769.5258	133794.01	0.9859331
$\Psi^{-5}$	3768.0264	133717.20	0.9857592
$\Psi^{-6}$	3766.8650	133664.46	0.9856742
$\Psi^{-7}$	3766.0041	133628.03	0.9856308
$\Psi^{-8}$	3765.3593	133602.01	0.9856077
$\Psi^{-9}$	3764.8659	133582.77	0.9855948
$\Psi^{-10}$	3764.4792	133568.05	0.9855875
STF-HFL <sup>a</sup>	3839.7928	138234.41	1.0000135

a: Koga ve ark. (1995)

Zirve şartı hesaplamalarında  $\Psi^1$  ve  $\Psi^0$  hariç diğer fonksiyonların benzer sonuçlar verdiği görülse de bu durum yanıltıcıdır. Bunun nedeni  $\Psi^2$  fonksiyonu hariç diğer fonksiyonların çekirdekdeki elektron yoğunluğu ve yoğunluk türevi hesaplarının aslında HFL baz takımından uzak olmasıdır. Hesaplamaları hassas sayılmasa bile bu iki özellik birbirine oranlandığında sonuç bire yakın çıkmaktadır. Tüm elektron yoğunluğu özellikleri bir arada değerlendirilecek olursa en iyi sonuçlar enerji hesaplamalarında olduğu gibi  $\Psi^2$  fonksiyonlarıyla elde edilmiştir.

Minimal bazda  $\Psi^\alpha$  fonksiyonlarının etkinliği incelendikten sonra, en iyi enerji değerinin elde edildiği  $\alpha = 2$  durumu için moleküler hesaplamalarda kullanılacak olan B, N, O ve F atomlarının ikili zeta baz takımıyla hesaplanmasına geçilmiştir. Perdelenme sabitlerine başlangıç değeri olarak STF değerleri verilmiş, daha sonra bu değerler el ile değiştirilerek enerji hesaplamaları yapılmıştır. Bu şekilde enerji hesaplamalarına göre perdelenme sabitleri iki ondalık basamağa kadar en iyi duruma getirilmiştir. Daha sonraki ondalık basamakların enerjiye etkisi çok az ( $10^{-7}$ - $10^{-8}$  Hartree) olduğundan işlem burada sonlandırılmıştır.  $\Psi^2$  fonksiyonlarıyla ikili zeta yaklaşımında incelenen bu dört atom için en iyi enerji değerleri bulunmuştur.

Çizelge 5. Atomların ikili zeta baz takımıyla hesaplanan temel durum enerjileri

( $-E$ , atomik birimlerde)

Atom	$\Psi^2$ fonk.	B fonk. <sup>a</sup>	STF <sup>b</sup>
B ( <sup>2</sup> P)	24.52869599	24.52851021	24.527920
N ( <sup>4</sup> S)	54.39870855	54.39710150	54.397951
O ( <sup>3</sup> P)	74.80508514	74.80348815	74.804323
F ( <sup>2</sup> P)	99.40203523	99.40053121	99.401309

a: Ema ve ark. (1999) b: Clementi ve Roetti (1974)

Sonuçlar STF ve B fonksiyonlarıyla karşılaştırmalı olarak çizelge 5'te verilmiştir. Karşılaştırma verileri minimal baz yaklaşımında olduğu gibi STF için Clementi ve Roetti (1974), B fonksiyonları için Ema ve ark. (1999) çalışmalarından alınmıştır. Çizelgeden görüldüğü gibi,  $\Psi^2$  fonksiyonları ikili zeta baz takımı ile atom hesaplamalarında STF ve B fonksiyonlarından daha etkindir. İncelenen bu dört atom için  $\Psi^2$  fonksiyonları ile diğer ÜTF'lere göre miliHartree düzeyinde daha iyi enerji değerleri elde edilmiştir.

$\Psi^2$  fonksiyonları için ikili zeta yaklaşımının etkisi incelenecek olursa, minimal baz yaklaşımına göre enerji değerlerindeki iyileşme B, N, O ve F atomları için sırasıyla 0.038, 0.149, 0.290 ve 0.493 Hartree olarak hesaplanmıştır. Atom numarası arttıkça ikili zeta baz takımının etkisini daha fazla hissettirdiği görülmektedir.

#### 4.2. Moleküler İntegraller İçin Hesaplama Sonuçları

$\Psi^\alpha$  fonksiyonları için tek elektronlu moleküler integrallerin çözümü eliptik koordinatlar kullanılarak yapılmıştır. İki merkezli örtme ve iki tip çekirdeğe çekim integrali ( $J^{\alpha aba}$  ve  $J^{\alpha abb}$ )  $kk' I^\alpha$  integraline indirgenmiş, bu integralin çözümüyle hesaplanabilecekleri gösterilmiştir (Guseinov ve Şahin, 2010). İki merkezli Coulomb ve Hibrit integralleri, tek elektronlu iki merkezli integrallere benzer şekilde, eliptik koordinatlar yardımıyla analitik olarak çözülmüştür (Guseinov ve Şahin, 2011). Çözümler literatürde kullanılan  $Q$  ve  $G$  yardımcı fonksiyonlarıyla ifade edilmiştir. Diğer çok merkezli moleküler integraller tek bölge toplama teoremi kullanılarak analitik çözümü elde edilen integraller cinsinden ifade edilmiştir. Bu şekilde HFR denklemlerinin çözümü için gerekli olan moleküler integrallerin açık ifadeleri bulunmuştur.

Moleküler elektronik yapı incelemelerinde kullanmadan önce, moleküler integraller için elde edilen çözümlerin güvenilirliği yapılan hesaplamalarla test edilmiştir. Çizelgelerde  $10'$ un kuvvetleri ile çarpım  $E \pm$  şeklinde gösterilmiştir.



**4.2.1. Tek Elektronlu Moleküler İntegraller İçin Hesaplama Sonuçları**

Tek elektronlu moleküler integraller için türetilen çözümler kullanılarak yapılan hesaplama sonuçları, literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.  $\Psi^\alpha$  fonksiyonları için moleküler integrallerin çözümü daha önce genel olarak çalışılmamış bir konudur. Bu yüzden literatür karşılaştırmaları STF, Lambda ( $\alpha = 0$ ) ve Coulomb-Sturmian ( $\alpha = 1$ ) fonksiyonları kullanılan çalışmalarla yapılmıştır.

STF tek elektronlu iki merkezli integrallerinin hesaplama sonuçları çizelge 6'da verilmiştir. (2.2.2.4) eşitliği kullanılarak STF integralleri  $\Psi^\alpha$  integrallerinin kombinasyonu şeklinde yazılmış ve  $\Psi^\alpha$  fonksiyonları için türetilen (3.3.1.2), (3.3.1.4) ve (3.3.1.33) ifadeleri test edilmiştir. Analitik ifadeler kullanıldığından  $\alpha$ 'nın farklı değerleri için STF integrallerinde aynı sonuçlar bulunmuştur. STF integrallerinin gösteriminde  $\alpha$  indisi kullanılmamıştır. Rico ve ark. (1988) çalışmasıyla karşılaştırmak için çizelgedeki  $J_{nl\lambda, n'l'\lambda}^{aba}$  ve  $J_{nl\lambda, n'l'\lambda}^{abb}$  değerleri sırasıyla  $(-Z_a)$  ve  $(-Z_b)$  ile çarpılmış şekilde verilmiştir.

$\Psi^0$  fonksiyonları için iki ve üç merkezli çekirdeğe çekim integrallerinin (3.3.1.4a ve 3.3.1.32) hesaplama sonuçları çizelge 7'de verilmiştir. Lambda fonksiyonuyla yapılan literatürdeki çalışma (Trivedi ve Steinborn, 1982) ile karşılaştırmak için üç merkezli çekirdeğe çekim integralinde seri açılımda aynı sayıda terim ( $N = 150$  ve  $\nu_{\max} = 20$ ) dikkate alınmıştır. Farklı orbitallerin taşınması durumunda ( $a \rightarrow c$  ve  $c \rightarrow a$ )  $10^{-10}$  hassasiyetinde uyum gözlenmiştir.

$\Psi^1$  fonksiyonlarının iki merkezli çekirdeğe çekim integrali, (3.3.1.28), için hesaplama sonuçları çizelge 8'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar Aquilanti ve Caligiana (2002a, b) tarafından Coulomb-Sturmian fonksiyonları kullanılarak yapılan çalışma ile karşılaştırılmıştır.

Çizelge 6. Paralel koordinat sisteminde STF'lerin iki merkezli örtme, kinetik enerji ve çekirdeğe çekim integralleri için hesaplama sonuçları

$$(n = n' = 3, l = l' = 2, \lambda = |\mu| = |\mu'|, \zeta = 6.5197, \zeta' = 2.0387, R = 3.75803, \theta = 0, \varphi = 0, Z_a = 35 \text{ ve } Z_b = 17), (\text{atomik birimlerde})$$

	$\lambda = 0$	$\lambda = 1$	$\lambda = 2$
$S_{nl\lambda, n'l\lambda}^{ab}$	1.25476386178162E-02 1.25476386178162E-02 <sup>a</sup>	-6.99117443226286E-03 -6.99117443226285E-03 <sup>a</sup>	1.10496509329763E-03 1.10496509329763E-03 <sup>a</sup>
$K_{nl\lambda, n'l\lambda}^{ab}$	5.06937527831402E-03 5.06937527831383E-03 <sup>a</sup>	2.44136900697044E-04 2.44136900697067E-04 <sup>a</sup>	-3.55439766713652E-04 -3.55439766713670E-04 <sup>a</sup>
$J_{nl\lambda, n'l\lambda}^{ab2}$	-4.86277949158857E-01 -4.86277949158857E-01 <sup>a</sup>	2.65448562634643E-01 2.65448562634643E-01 <sup>a</sup>	-4.13875309079738E-02 -4.13875309079738E-02 <sup>a</sup>
$J_{nl\lambda, n'l\lambda}^{ab3}$	-8.65697113601650E-02 -8.65697113601649E-02 <sup>a</sup>	3.97046469000442E-02 3.97046469000443E-02 <sup>a</sup>	-5.39466601538536E-03 -5.39466601538536E-03 <sup>a</sup>

a: Rico ve ark. (1988)

Çizelge 7.  $\Psi^0$  fonksiyonlarının iki ve üç merkezli ( $N = 150$  ve  $\nu_{\max} = 20$ ) çekirdeğe çekim integralleri için hesaplama sonuçları (atomik birimlerde)

$n$	$l$	$m$	$\zeta$	$n'$	$l'$	$m'$	$\zeta'$	$R_{a\delta}$	$\theta_{a\delta}$	$\varphi_{a\delta}$	$R_{ca}$	$\theta_{ca}$	$\varphi_{ca}$	$J_{abm,nl}^{a\delta}$ ve $J_{abm,nl}^{a\delta}$	Lambda fonk.
1	0	0	5	1	0	0	1	2	0	0	0	0	0	2.416783353E-01	2.416783353E-01
1	0	0	10	2	1	0	1	5	0	0	0	0	0	-4.269881658E-02	-4.269881658E-02
2	1	0	5	2	1	0	1	2	0	0	0	0	0	-7.547160618E-02	-7.547160618E-02
1	0	0	1	1	0	0	1	2	60	0	2	60	180	2.945634106E-01	2.94562E-01
1	0	0	1	1	0	0	1	2	120	0	$2\sqrt{3}$	30	180	1.523663263E-01	1.52366E-01
2	0	0	1	2	0	0	1	2	60	0	2	60	180	1.124510704E-01	1.12456E-01

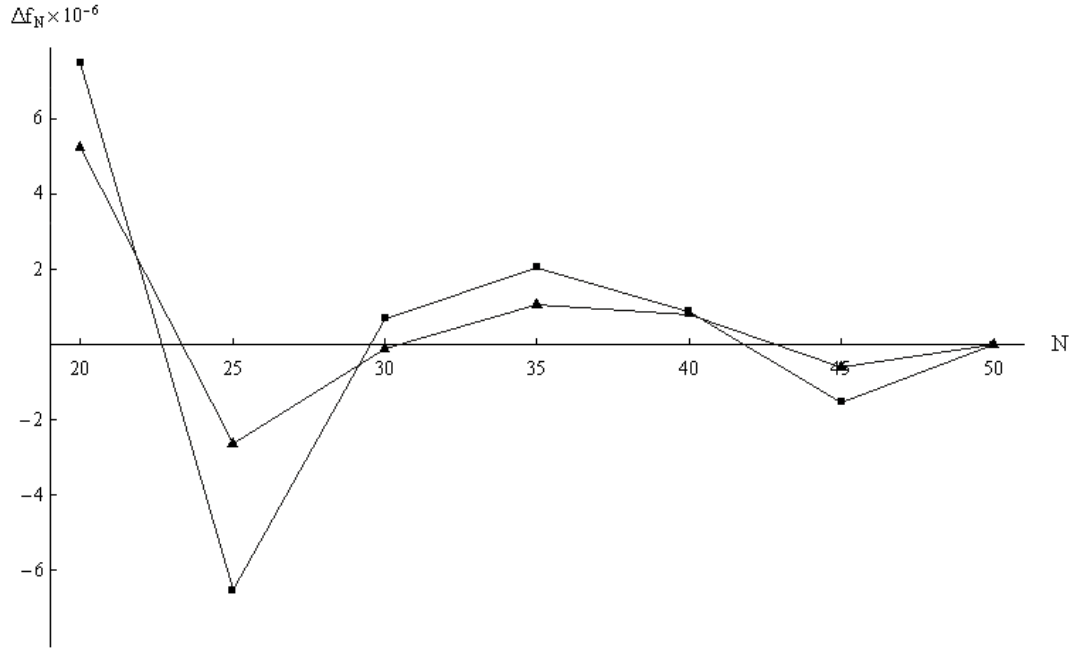
Lambda fonk. Trivedi ve Steinborn (1982)

Çizelge 8. Paralel koordinat sisteminde ( $\theta = \varphi = 0$ )  $\Psi^1$  fonksiyonlarının iki merkezli çekirdeğe çekim integralleri için hesaplama sonuçları (atomik birimlerde)

$n$	$l$	$n'$	$l'$	$\zeta$	$R$	$J_{n'l'0}^{1aab}(\zeta, \zeta) / \zeta$	<i>Coulomb-Sturmian</i>
1	0	1	0	1.5	2.0	3.30028330431E-01	3.30028330431E-01
2	0	2	0	3.7	4.0	6.756756753470E-02	6.756756753470E-02
2	1	2	0	2.0	3.5	-3.055698217809E-02	-3.055698217809E-02
3	1	3	1	5.7	1.5	1.29599476727E-01	1.29599476727E-01
4	2	3	2	2.0	2.0	-9.329318269664E-02	-9.329318269664E-02
5	0	4	3	5.0	3.3	6.335041518739E-04	6.335041518739E-04
5	4	4	1	3.5	2.2	2.656206628041E-02	2.656206628041E-02
6	5	6	2	4.3	4.3	-1.154491724561E-03	-1.154491724561E-03

*Coulomb-Sturmian*: Aquilanti ve Caligiana (2002a, b)

Çizelge 6, 7 ve 8'den görüldüğü gibi tek elektronlu moleküler integraller için hesaplama sonuçları literatürdeki çalışmalarla uyumludur. Bu çalışmada türetilen formüllerin avantajı, literatürde farklı fonksiyonlar için farklı yöntemlerle oluşturulan ifadeleri kapsamaması, sadece  $\alpha$  parametresine değer vererek hesaplama yapılmasıdır. Hesaplamalar 2 GHz işlemci hızına sahip bir bilgisayar ile yapılmıştır. Analitik çözümü olan integrallerde hesaplama süresi kuantum sayılarına bağlı olarak milisaniyeden saniye düzeyine kadar değişmektedir. Seri çözüm yapılan integrallerde ise bu süre kullanılan terim sayısına bağlıdır. Hassas sonuçlar elde edilmesi için serinin üst sınırına yüksek değerler verilmesi ve daha çok terimin dikkate alınması gerekir. Bu da hesaplama süresini arttıran bir faktördür.  $H_2O$  molekülünün incelenmesinde ortaya çıkan üç merkezli çekirdeğe çekim integralinde (3.3.1.32) ifadesindeki serinin üst sınırı  $N_{\max} = 50$  şeklinde kullanılmıştır. İntegraller minimum altı basamak hassasiyetle hesaplanmıştır.  $\Psi^2$  fonksiyonları için üç merkezli çekirdeğe çekim integralinde toplamdaki terim sayısına göre serinin yakınsaklığı şekil 5'te incelenmiştir.  $\Delta f_N$  seri açılımında  $N_{\max} = 50$  durumunda elde edilen değerden olan farkı göstermektedir. Seri açılımında  $N = 20$ 'den itibaren beş basamak ve üstü uyumun oluştuğu görülmüştür.



Şekil 5.  $\Psi^2$  fonksiyonlarının üç merkezli çekirdeğe çekim integrali  $\langle O(2s) \frac{1}{r(H_2)} H_1(1s) \rangle$  (■)

ve  $\langle O(2p_z) \frac{1}{r(H_2)} H_1(1s) \rangle$  (▲) için toplamdaki terim sayısına göre seri açılımın yakınsaklığı

( $\zeta_{O(2s)} = 3.27$ ,  $\zeta_{O(2p_z)} = 3.7$ ,  $\zeta_{H_1(1s)} = 1.2$ ,  $R_{H_1O} = 1.8111$ ,  $\theta_{H_1O} = 52.225^\circ$ ,  $\varphi_{H_1O} = 0^\circ$ ,  $R_{OH_2} = 1.8111$ ,  $\theta_{OH_2} = 127.775^\circ$ ,  $\varphi_{OH_2} = 0^\circ$ ).

#### 4.2.2. İki Elektronlu Moleküler İntegraller İçin Hesaplama Sonuçları

İki merkezli Coulomb ve Hibrit integralleri için elde edilen analitik ifadeler tek elektronlu moleküler integrallerde olduğu gibi ilk olarak STF'ler için test edilmiştir. STF integralleri  $\Psi^\alpha$  fonksiyonları için bulunan ifadelerin kombinasyonu şeklinde yazılarak hesaplanmıştır. İki merkezli Coulomb ve Hibrit integralleri sırasıyla çizelge 9 ve 10'da, gösterimlerinde  $\alpha$  indisi kullanılmadan, verilmiştir. Hesaplama sonuçlarının literatürdeki değerlerle (Magnasco ve Rapallo, 2000) uyumlu olduğu çizelgelerden görülmektedir.

$\Psi^1$  fonksiyonlarının iki merkezli Coulomb integralleri Avery ve Avery (2009)'nin Coulomb-Sturmian fonksiyonları için yaptıkları çalışmayla karşılaştırılmıştır. O çalışmada 1s-1s ve 1s-2s yük yoğunlukları için verilen kapalı formüller elde edilmiştir.  $\alpha = 1$  için iki merkezli Coulomb integralinin tüm 1s ve 2s kombinasyonlarındaki kapalı ifadeleri çizelge 11'de verilmiştir.  $C_{n_1 00 n_1' 00, n_2 00 n_2' 00}^1$  integralleri  $\langle n_1 s n_1' s | n_2 s n_2' s \rangle$  şeklinde gösterilmiştir.

Çizelge 9. Paralel koordinat sisteminde ( $\theta = \varphi = 0$ ) STF'lerin iki merkezli Coulomb integralleri için hesaplama sonuçları (atomik birimlerde)

$n_1$	$l_1$	$m_1$	$\zeta_1$	$n'_1$	$l'_1$	$m'_1$	$\zeta'_1$	$n_2$	$l_2$	$m_2$	$\zeta_2$	$n'_2$	$l'_2$	$m'_2$	$\zeta'_2$	$R$	$C_{\text{a.u.}}$	STF <sup>a</sup>
1	0	0	5.2	1	0	0	5.2	2	0	0	4.1	2	0	0	4.1	0.2	0.1822892554E+01	0.1822892554E+01
1	0	0	5.2	2	1	0	3.1	2	0	0	4.1	3	2	0	2.5	0.2	-0.2360643021E-01	-0.2360643021E-01
2	1	1	4.0	1	0	0	5.2	2	1	1	3.1	2	0	0	4.1	0.2	0.2035688538E+00	0.2035688538E+00
1	0	0	5.2	1	0	0	5.2	2	1	-1	3.1	2	1	-1	3.1	8.5	0.1173928965E+00	0.1173928965E+00
2	1	0	3.1	2	1	0	3.1	4	2	2	0.5	4	2	2	0.5	8.5	0.8752847763E-01	0.8752847763E-01
3	2	-2	1.8	3	2	-2	1.8	2	0	0	4.1	2	0	0	4.1	8.5	0.1156689749E+00	0.1156689749E+00

a: Magnasco ve Rapallo (2000)

Çizelge 10. Paralel koordinat sisteminde ( $\theta = \varphi = 0$ ) STF'lerin iki merkezli Hibrit integralleri için hesaplama sonuçları (atomik birimlerde)

$n_1$	$l_1$	$m_1$	$\zeta_1$	$n'_1$	$l'_1$	$m'_1$	$\zeta'_1$	$n_2$	$l_2$	$m_2$	$\zeta_2$	$n'_2$	$l'_2$	$m'_2$	$\zeta'_2$	$R$	$H_{\text{max}}$	STF <sup>a</sup>
1	0	0	5.2	1	0	0	5.2	1	0	0	5.2	2	0	0	4.1	0.2	0.1822833273E+01	0.1822833273E+01
1	0	0	5.2	2	1	0	3.1	2	1	1	4.0	3	2	1	3.0	0.2	0.6868282918E-01	0.6868282918E-01
2	1	0	3.1	2	1	1	4.0	2	1	0	3.1	3	1	1	1.5	2.5	0.5094919530E-02	0.5094919530E-02
4	3	0	3.5	2	1	0	3.1	1	0	0	5.2	2	0	0	4.1	2.5	0.1455277481E-03	0.1455277481E-03
2	1	1	4.0	2	1	1	4.0	1	0	0	5.2	3	2	0	2.5	8.5	0.6525699399E-06	0.6525699424E-06
2	1	0	3.1	2	1	0	3.1	4	3	0	3.5	3	2	0	2.5	8.5	0.1087085814E-04	0.1087085814E-04

a: Magnasco ve Rapallo (2000)

Çizelge 11.  $\Psi^1$  fonksiyonlarının iki merkezli Coulomb integralleri için hesaplama sonuçları ( $\zeta = \zeta_1 = \zeta_1' = \zeta_2 = \zeta_2' = \zeta_2'$  ve  $r = R_{ab}$ )  
(atomik birimlerde)

$\langle \chi_1 \chi_1' s \mid \chi_2 s \chi_2' s \rangle$	$C_{\text{a}}^1 \times 100 \times 100 \times 100 \times 100$
$\langle 1s1s \mid 1s1s \rangle^a$	$\frac{e^{-2\zeta} (-24 + 24e^{2\zeta} - \zeta r (33 + 2\zeta r (9 + 2\zeta r)))}{24r}$
$\langle 1s1s \mid 1s2s \rangle$	$\frac{e^{-2\zeta} (48 - 48e^{2\zeta} + \zeta r (81 + 2\zeta r (33 + 4\zeta r (4 + \zeta r))))}{96r}$
$\langle 1s1s \mid 2s2s \rangle^a$	$\frac{e^{-2\zeta} (-240 + 240e^{2\zeta} - \zeta r (390 + \zeta r (300 + \zeta r (145 + 2\zeta r (25 + 6\zeta r))))}{240r}$
$\langle 1s2s \mid 1s2s \rangle$	$\frac{e^{-2\zeta} (-120 + 120e^{2\zeta} - \zeta r (195 + 2\zeta r (75 + 4\zeta r (10 + \zeta r (5 + 2\zeta r))))}{480r}$
$\langle 1s2s \mid 2s2s \rangle$	$\frac{e^{-2\zeta} (960 - 960e^{2\zeta} + \zeta r (1635 + 2\zeta r (675 + 2\zeta r (5 + 2\zeta r (35 + 2\zeta r (-1 + 2\zeta r))))}{1920r}$
$\langle 2s2s \mid 2s2s \rangle$	$\frac{e^{-2\zeta} (-26880 + 26880e^{2\zeta} - \zeta r (45675 + 2\zeta r (18795 + 2\zeta r (5005 + 8\zeta r (245 + \zeta r (70 + \zeta r (7 + 6\zeta r))))))}{26880r}$

a: Bu ifadeler Avery ve Avery (2009) kaynağında da verilmiştir



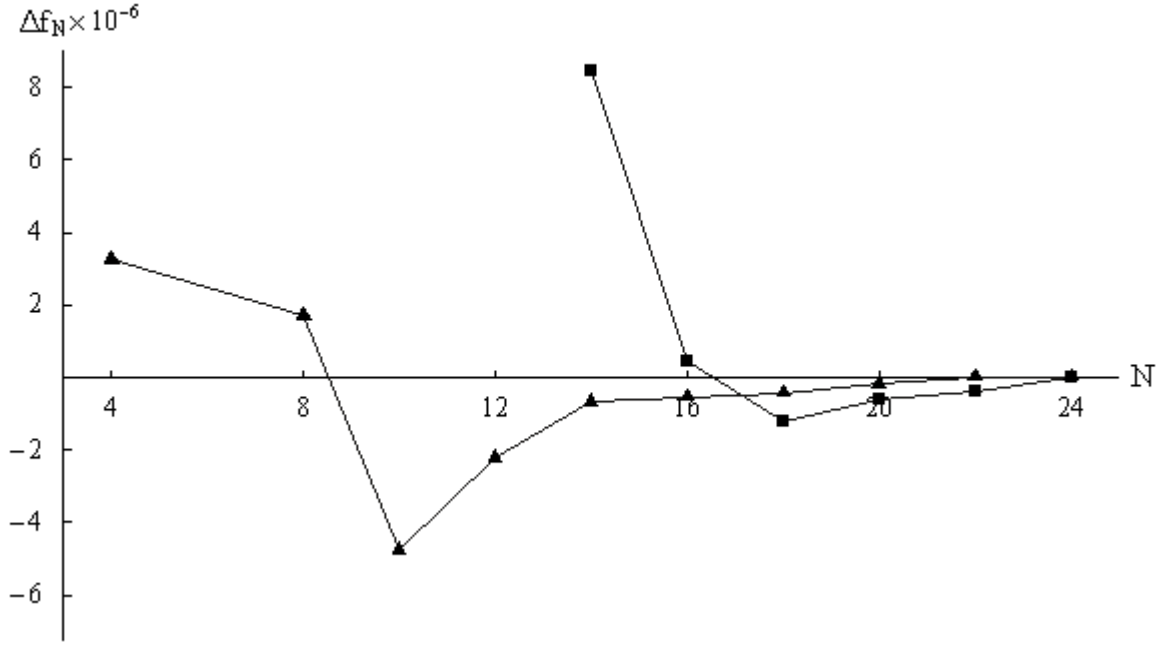
İki atomlu moleküller paralel koordinat sisteminde incelendiğinden dönme katsayısı kullanılmamıştır. Ancak  $H_2O$  molekülünün incelenmesinde saatler süren integral hesaplamalarına ihtiyaç duyulmuştur. Seri çözüm gerektiren iki elektronlu integrallerdeki seri yakınsaklığının üç merkezli çekirdeğe çekim integraline göre daha iyi olduğu gözlenmiştir. Hesaplama süresi ve hassasiyeti dikkate alınarak iki atomlu moleküllerde  $N_{\max} = 40$  şeklinde,  $H_2O$  molekülünde ise  $N_{\max} = 24$  şeklinde kullanılmış, integrallerde minimum altı basamak uyum elde edilmiştir.  $BH$  molekülünde  $\Psi^2$ ,  $\Psi^1$  ve  $\Psi^0$  fonksiyonları için hesaplanan değiş-tokuş integrallerinin yakınsaklık değerlendirmesi çizelge 12’de verilmiştir.

Çizelge 12.  $\Psi^2$ ,  $\Psi^1$  ve  $\Psi^0$  fonksiyonlarının  $\langle B(1s)H(1s) | B(2p_z)H(1s) \rangle$  integrali için toplamdaki terim sayısına göre seri açılımın yakınsaklığı ( $\alpha = 2$ ;  $\zeta_{B(1s)} = 4.697098$ ,  $\zeta_{B(2p_z)} = 1.190572$ ,  $\alpha = 1$ ;  $\zeta_{B(1s)} = 4.670665$ ,  $\zeta_{B(2p_z)} = 1.131313$ ,  $\alpha = 0$ ;  $\zeta_{B(1s)} = 4.542313$ ,  $\zeta_{B(2p_z)} = 1.005073$  ve  $R_{BH} = 2.329$ ,  $\theta_{BH} = \varphi_{BH} = 180^\circ$ ,  $\zeta_{H(1s)} = 1$ , (atomik birimlerde))

$N$	$\alpha = 2$	$\alpha = 1$	$\alpha = 0$
5	-0.006463663533	-0.021060801987	-0.022203163498
10	-0.006511633780	-0.021522366732	-0.022152798135
15	-0.006515596085	-0.021477553652	-0.022168525859
20	-0.006514885695	-0.021480164640	-0.022168343793
25	-0.006514957027	-0.021480057982	-0.022168244515
30	-0.006514952177	-0.021480052997	-0.022168281275
35	-0.006514952150	-0.021480059736	-0.022168277522
40	-0.006514952537	-0.021480058973	-0.022168276823

$H_2O$  molekülü için  $\Psi^2$  fonksiyonlarıyla hesaplanan üç merkezli Hibrit ve değiş-tokuş integrallerinde toplamdaki terim sayısına göre serinin yakınsaklığı şekil 6’da incelenmiştir.  $\Delta f_N$  seri açılımda  $N_{\max} = 24$  durumunda elde edilen değerden olan farkı göstermektedir. Üç merkezli iki elektronlu integraller için seri açılımda genel olarak  $N = 16$ ’dan itibaren moleküler hesaplamalarda gerekli olan  $10^{-6}$  hassasiyet oluşmaya başlamaktadır.

Bu bölümde yapılan test hesaplamalarında, moleküler integraller için türetilen ifadelerin orbitallerin konumları, kuantum sayıları ve perdelenme sabitlerinin keyfi değerleri için geçerli oldukları ve böylece moleküler elektronik yapı hesaplamalarında kullanılabilecekleri görülmüştür.



Şekil 6.  $\Psi^2$  fonksiyonlarının üç merkezli Hibrit ve değiş-tokuş integralleri  $\langle O(1s)O(1s) | H_1(1s)H_2(1s) \rangle$  (■) ve  $\langle O(1s)H_1(1s) | O(1s)H_2(1s) \rangle$  (▲) için toplamdaki terim sayısına göre seri açılımın yakınsaklığı ( $\zeta_{O(1s)} = 7.688014$ ,  $\zeta_{H(1s)} = 1$ ,  $R_{H_1O} = 1.8111$ ,  $\theta_{H_1O} = 52.225^\circ$ ,  $\varphi_{H_1O} = 0^\circ$ ,  $R_{OH_2} = 1.8111$ ,  $\theta_{OH_2} = 127.775^\circ$ ,  $\varphi_{OH_2} = 0^\circ$ ).

### 4.3. Moleküler Elektronik Yapı Hesaplamaları

Atomlar için elde edilen baz takımları ve türetilen moleküler integral çözümleri kullanılarak  $\Psi^\alpha$  fonksiyonlarının moleküler elektronik yapı hesaplamalarındaki etkinliği incelenmiştir. Moleküller için HFR denklemlerinin çözüm süreci iki aşamadan oluşmaktadır. İlk olarak gerekli integraller hesaplanıp bilgisayar belleğine kaydedilmiş,  $H$  ve  $S$  matrisleri oluşturulmuştur. Daha sonra yineleme yöntemiyle HFR denklemleri çözülerek doğrusal kombinasyon katsayıları ve orbital enerjileri bulunmuş, bu ifadeler kullanılarak moleküllerin elektronik enerjileri hesaplanmıştır. Test hesaplamalarında aynı ve farklı çekirdekli iki atomlu moleküller,  $BH, HF, N_2$ , ile üç atomlu  $H_2O$  molekülü kullanılmıştır. Bu moleküller, elektronik yapı hesaplamalarının yanı sıra moleküler özelliklerin kuramsal incelenmesinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada elde edilen bulguların  $\Psi^\alpha$  fonksiyonlarıyla yapılacak özellik incelemeleri için de bir temel oluşturacağı düşünülmektedir.

Moleküllerin temel durum enerjileri minimal ve ikili zeta baz takımları kullanılarak hesaplanmıştır. Atomlar için eniyileme yöntemiyle elde edilmiş olan baz takımlarının

perdelenme sabitleri Ek-4'te verilmiştir. Hesaplamalarda moleküllerin denge durumu geometrileri kullanılmıştır. Ancak bu değerler literatürde az da olsa birbirinden farklı şekilde verilmektedir. Bu yüzden karşılaştırma yapılan kaynaklardaki değerler esas alınmıştır. İki atomlu moleküllerin yerleşimi simetri eksenine olan  $z$  eksenine boyunca seçilmiştir.  $BH$ ,  $HF$  ve  $N_2$  molekülleri için çekirdekler arası uzaklıklar sırasıyla  $R(B-H) = 2.329$ ,  $R(F-H) = 1.733$  ve  $R(N_1-N_2) = 2.068$  atomik birimdir.  $B$ ,  $F$  ve  $N_1$  atomları koordinat başlangıcında, diğer atomlar  $+z$  eksenindedir.  $H_2O$  molekülünde  $\angle_{HOH} = 104.45^\circ$  ve  $R_{OH} = 1.8111$  atomik birimdir. Molekülün yerleşimi  $x-z$  düzleminde seçilmiş, koordinatları çizelge 13'te verilmiştir.

Çizelge 13.  $H_2O$  molekülünün geometrisi

	$x$	$y$	$z$
$H_1$	1.431533951	0	1.109411446
$H_2$	-1.431533951	0	1.109411446
$O$	0	0	0

İlk olarak iki atomlu moleküller  $-10 \leq \alpha \leq 2$  aralığındaki  $\Psi^\alpha$  fonksiyonlarıyla minimal bazda hesaplanmıştır.

Çizelge 14.  $BH$ ,  $HF$  ve  $N_2$  moleküllerinin  $\Psi^\alpha$  fonksiyonlarıyla elde edilen toplam elektronik enerjileri (atomik birimlerde)

$\alpha$	$BH(^1\Sigma^+)$	$HF(^1\Sigma^+)$	$N_2(^1\Sigma_g^+)$
2	-25.051411	-99.463539	-108.536872
1	-24.972578	-99.192731	-108.253787
0	-24.823591	-98.666205	-107.601510
-1	-24.849145	-98.794835	-107.659412
-2	-24.956673	-99.166371	-108.163371
-3	-24.986961	-99.277901	-108.310008
-4	-24.993634	-99.305050	-108.346092
-5	-24.993996	-99.308119	-108.351854
-6	-24.992802	-99.304705	-108.349444
-7	-24.991372	-99.299992	-108.345191
-8	-24.990065	-99.295495	-108.340945
-9	-24.988956	-99.291595	-108.337203
-10	-24.988036	-99.288319	-108.334037

$\Psi^\alpha$  fonksiyonlarının moleküler hesaplamalardaki etkinliğinin atom hesaplamaları ile aynı eğilimde olduğu çizelge 14'ten görülmektedir. İncelenen tüm iki atomlu moleküller için kullanılan  $\Psi^\alpha$  fonksiyonlarına göre elde edilen enerjinin değişimi aynı şekildedir. En iyi enerji değeri  $\Psi^2$  fonksiyonlarıyla elde edilmiştir. Coulomb-Sturmian ve Lambda fonksiyonlarına karşılık gelen  $\alpha = 1$  ve  $\alpha = 0$  durumlarının hem atomik hem de moleküler enerji hesaplamaları için kullanışsız fonksiyonlar olduğu belirlenmiştir. Enerji değerleri  $\Psi^1$  ve  $\Psi^0$  fonksiyonları kullanıldığı durumda artmakta,  $\alpha$ 'nın negatif değerlerindeki fonksiyonlarda  $\Psi^{-5}$  fonksiyonlarına kadar iyileşme eğilimi gözlenmektedir.  $\Psi^{-6}$  fonksiyonlarından itibaren hesaplanan enerji değerleri tekrar kötüleşmektedir.

Atomlar ve iki atomlu moleküller için minimal bazdaki sonuçlar dikkate alınarak,  $H_2O$  molekülü ve ikili zeta baz takımı hesaplamalarında  $\Psi^2$  fonksiyonları kullanılmıştır.  $BH, HF, N_2$  ve  $H_2O$  moleküllerinin temel durumları için minimal ve ikili zeta baz takımıyla HFR denklemlerinin çözümünden elde edilen orbital enerjileri ve doğrusal kombinasyon katsayıları çizelge 15-18'de verilmiştir. Hesaplanan toplam elektronik enerji, kinetik enerji ve virial oranları da çizelgelerde belirtilmiştir. Bu hesaplamalarda moleküler orbitaller  $\Psi^2$  baz fonksiyonlarıyla oluşturulmuştur:

$$u_i = \sum_p \Psi_p^2 C_{pi} \cdot \quad (4.3.1)$$

Moleküler hesaplamalarda kullanılan baz fonksiyonu sayısı moleküllerin elektron diziliminde bulunan dolu moleküler orbitallerin sayısından fazla olduğundan HFR denklemlerinin çözümüyle elektron bulunmayan orbitaller için de sayısal değerler bulunmuştur. Boş olan orbitallerin enerjileri, fiziksel olarak anlamlı şekilde, pozitifdir. Uyarılmış durumları temsil eden bu orbitaller HFR denklemlerinin çözümünden sonra uygulanan elektron korelasyon hesaplamalarında kullanılmaktadır. Elde edilen tüm moleküler orbitaller minimal baz hesaplamalarına ait çizelgelerde örnek olarak verilmiştir. İkili zeta baz takımı sonuçlarında ise sadece temel durum elektron diziliminde bulunan orbitaller için orbital enerjileri ve doğrusal kombinasyon katsayıları verilmiştir.

Doğrusal kombinasyon katsayılarının moleküllerin simetri özelliklerine uygun olduğu çizelge 15-18'den görülmektedir. Bu sonuç yapılan hesaplamaların güvenilirliğini göstermesi bakımından önemlidir.

Çizelge 15a.  $BH$  molekülünün temel durumu ( $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2, {}^1\Sigma^+$ ) için minimal bazda elde edilen orbital enerjileri ve doğrusal kombinasyon katsayıları (atomik birimlerde)

$\Psi_p^2 \backslash \mathcal{E}_i$	$\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_{1\sigma}$	$\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_{2\sigma}$	$\mathcal{E}_3 = \mathcal{E}_{3\sigma}$	$\mathcal{E}_4 = \mathcal{E}_{1\pi^+}$	$\mathcal{E}_5 = \mathcal{E}_{1\pi^-}$	$\mathcal{E}_6 = \mathcal{E}_{4\sigma}$
	-7.737099	-0.656889	-0.338458	0.083426	0.083426	0.453084
$\Psi_1^2 = H(1s)$	-0.010065	0.676481	-0.566202	0.000000	0.000000	2.073917
$\Psi_2^2 = B(1s)$	1.412343	-0.151039	-0.076467	0.000000	0.000000	-0.014661
$\Psi_3^2 = B(2s)$	-0.018381	-0.615388	-0.811974	0.000000	0.000000	0.998376
$\Psi_4^2 = B(2p_z)$	-0.006717	-0.230594	0.677094	0.000000	0.000000	1.356006
$\Psi_5^2 = B(2p_x)$	0.000000	0.000000	0.000000	1.154700	0.000000	0.000000
$\Psi_6^2 = B(2p_y)$	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	1.154700	0.000000

Toplam enerji: -25.051411, Kinetik enerji: 24.820028, Virial: -2.009322

Çizelge 15b.  $BH$  molekülünün temel durumu ( $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2, {}^1\Sigma^+$ ) için ikili zeta baz takımıyla elde edilen orbital enerjileri ve doğrusal kombinasyon katsayıları (atomik birimlerde)

$\Psi_p^2 \backslash \mathcal{E}_i$	$\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_{1\sigma}$	$\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_{2\sigma}$	$\mathcal{E}_3 = \mathcal{E}_{3\sigma}$
	-7.692093	-0.654889	-0.342944
$\Psi_1^2 = H(1s)$	0.004019	-0.932480	0.094142
$\Psi_2^2 = H(1s')$	-0.007470	0.322871	0.507624
$\Psi_3^2 = B(1s)$	-0.134364	0.004195	0.024693
$\Psi_4^2 = B(1s')$	-1.291463	0.166229	0.049401
$\Psi_5^2 = B(2s)$	0.003247	0.358703	0.288598
$\Psi_6^2 = B(2s')$	-0.002294	0.358663	0.588000
$\Psi_7^2 = B(2p_z)$	0.004876	0.120675	-0.198004
$\Psi_8^2 = B(2p'_z)$	-0.003520	0.187308	-0.506475
$\Psi_9^2 = B(2p_x)$	0.000000	0.000000	0.000000
$\Psi_{10}^2 = B(2p'_x)$	0.000000	0.000000	0.000000
$\Psi_{11}^2 = B(2p_y)$	0.000000	0.000000	0.000000
$\Psi_{12}^2 = B(2p'_y)$	0.000000	0.000000	0.000000

Toplam enerji: -25.113826, Kinetik enerji: 25.137710, Virial: -1.999049

Çizelge 16a.  $HF$  molekülünün temel durumu ( $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4, {}^1\Sigma^+$ ) için minimal bazda elde edilen orbital enerjileri ve doğrusal kombinasyon katsayıları (atomik birimlerde)

$\Psi_p^2 \backslash \varepsilon_i$	$\varepsilon_1 = \varepsilon_{1\sigma}$	$\varepsilon_2 = \varepsilon_{2\sigma}$	$\varepsilon_3 = \varepsilon_{3\sigma}$	$\varepsilon_4 = \varepsilon_{1\pi^+}$	$\varepsilon_5 = \varepsilon_{1\pi^-}$	$\varepsilon_6 = \varepsilon_{4\sigma}$
$\Psi_p^2$	-26.254119	-1.490743	-0.569592	-0.469980	-0.469980	0.463482
$\Psi_1^2 = H(1s)$	-0.005246	-0.284130	-0.731588	0.000000	0.000000	1.491235
$\Psi_2^2 = F(1s)$	1.411768	0.193417	-0.044317	0.000000	0.000000	0.023917
$\Psi_3^2 = F(2s)$	-0.015488	0.953626	-0.475204	0.000000	0.000000	0.592345
$\Psi_4^2 = F(2p_z)$	-0.002531	0.103168	0.826169	0.000000	0.000000	0.906470
$\Psi_5^2 = F(2p_x)$	0.000000	0.000000	0.000000	1.154700	0.000000	0.000000
$\Psi_6^2 = F(2p_y)$	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	1.154700	0.000000

Toplam enerji: -99.463539, Kinetik enerji: 99.418112, Virial: -2.000456

Çizelge 16b.  $HF$  molekülünün temel durumu ( $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4, {}^1\Sigma^+$ ) için ikili zeta baz takımıyla elde edilen orbital enerjileri ve doğrusal kombinasyon katsayıları (atomik birimlerde)

$\Psi_p^2 \backslash \varepsilon_i$	$\varepsilon_1 = \varepsilon_{1\sigma}$	$\varepsilon_2 = \varepsilon_{2\sigma}$	$\varepsilon_3 = \varepsilon_{3\sigma}$	$\varepsilon_4 = \varepsilon_{1\pi^+}$	$\varepsilon_5 = \varepsilon_{1\pi^-}$
$\Psi_p^2$	-26.262253	-1.586497	-0.733049	-0.630632	-0.630632
$\Psi_1^2 = H(1s)$	0.000707	-0.624946	-1.121572	0.000000	0.000000
$\Psi_2^2 = H(1s')$	0.000000	0.472619	0.641763	0.000000	0.000000
$\Psi_3^2 = F(1s)$	0.166293	0.011043	-0.011804	0.000000	0.000000
$\Psi_4^2 = F(1s')$	1.255282	0.203349	-0.029652	0.000000	0.000000
$\Psi_5^2 = F(2s)$	-0.004784	0.519572	-0.155375	0.000000	0.000000
$\Psi_6^2 = F(2s')$	0.000479	0.556725	-0.230020	0.000000	0.000000
$\Psi_7^2 = F(2p_z)$	-0.002231	0.046025	0.323229	0.000000	0.000000
$\Psi_8^2 = F(2p'_z)$	0.001130	0.096669	0.663101	0.000000	0.000000
$\Psi_9^2 = F(2p_x)$	0.000000	0.000000	0.000000	0.384819	0.000000
$\Psi_{10}^2 = F(2p'_x)$	0.000000	0.000000	0.000000	0.861724	0.000000
$\Psi_{11}^2 = F(2p_y)$	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.384819
$\Psi_{12}^2 = F(2p'_y)$	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.861724

Toplam enerji: -100.023204, Kinetik enerji: 100.093675, Virial: -1.999295

Çizelge 17a.  $N_2$  molekülünün temel durumu ( $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2 \Sigma_g^+$ ) için minimal bazda elde edilen orbital enerjileri

ve doğrusal kombinasyon katsayıları (atomik birimlerde)

$\Psi_y^2$	$\epsilon_1 = \epsilon_{1s_z}$	$\epsilon_2 = \epsilon_{1s_x}$	$\epsilon_3 = \epsilon_{2s_z}$	$\epsilon_4 = \epsilon_{2s_x}$	$\epsilon_5 = \epsilon_{1\pi^+}$	$\epsilon_6 = \epsilon_{1\pi^-}$	$\epsilon_7 = \epsilon_{3s_z}$	$\epsilon_8 = \epsilon_{1\pi^+}$	$\epsilon_9 = \epsilon_{1\pi^-}$	$\epsilon_{10} = \epsilon_{3s_x}$
$\Psi_1^2 = N_1(1s)$	0.997735	0.999302	-0.160492	0.113739	0.000000	0.000000	-0.020360	0.000000	0.000000	0.036159
$\Psi_2^2 = N_1(2s)$	-0.008542	-0.018920	-0.518962	0.723207	0.000000	0.000000	-0.438184	0.000000	0.000000	-1.253016
$\Psi_3^2 = N_1(2p_z)$	0.001915	0.009468	0.270064	0.335812	0.000000	0.000000	-0.707228	0.000000	0.000000	1.402634
$\Psi_4^2 = N_1(2p_x)$	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.716839	0.000000	0.000000	0.974074	0.000000	0.000000
$\Psi_5^2 = N_1(2p_y)$	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.716839	0.000000	0.000000	0.974074	0.000000
$\Psi_6^2 = N_2(1s)$	0.997735	-0.999302	-0.160492	-0.113739	0.000000	0.000000	-0.020360	0.000000	0.000000	-0.036159
$\Psi_7^2 = N_2(2s)$	-0.008542	0.018920	-0.518962	-0.723207	0.000000	0.000000	-0.438184	0.000000	0.000000	1.253016
$\Psi_8^2 = N_2(2p_z)$	-0.001915	0.009468	-0.270064	0.335812	0.000000	0.000000	0.707228	0.000000	0.000000	-1.402634
$\Psi_9^2 = N_2(2p_x)$	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.716839	0.000000	0.000000	-0.974074	0.000000	0.000000
$\Psi_{10}^2 = N_2(2p_y)$	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.716839	0.000000	0.000000	-0.974074	0.000000

Toplam enerji: -108.536872, Kinetik enerji: 107.403275, Virial: -2.010554

Çizelge 17b.  $N_2$  molekülünün temel durumu ( $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2, {}^1\Sigma_g^+$ ) için ikili zeta baz takımıyla elde edilen orbital enerjileri ve doğrusal kombinasyon katsayıları (atomik birimlerde)

$\Psi_p^2 \backslash \mathcal{E}_i$	$\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_{1\sigma_g}$	$\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_{1\sigma_u}$	$\mathcal{E}_3 = \mathcal{E}_{2\sigma_g}$	$\mathcal{E}_4 = \mathcal{E}_{2\sigma_u}$
	-15.740141	-15.736504	-1.554022	-0.794303
$\Psi_1^2 = N_1(1s)$	0.106938	0.107441	0.012365	-0.017252
$\Psi_2^2 = N_1(1s')$	0.899138	0.898424	-0.206526	-0.099914
$\Psi_3^2 = N_1(2s)$	-0.003669	-0.003179	-0.387817	-0.394442
$\Psi_4^2 = N_1(2s')$	0.000236	0.004380	-0.159955	-0.466177
$\Psi_5^2 = N_1(2p_z)$	0.003988	0.003870	0.167461	-0.119229
$\Psi_6^2 = N_1(2p'_z)$	-0.001626	-0.004127	0.165060	-0.184829
$\Psi_7^2 = N_1(2p_x)$	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
$\Psi_8^2 = N_1(2p'_x)$	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
$\Psi_9^2 = N_1(2p_y)$	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
$\Psi_{10}^2 = N_1(2p'_y)$	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
$\Psi_{11}^2 = N_2(1s)$	0.106938	-0.107441	0.012365	0.017252
$\Psi_{12}^2 = N_2(1s')$	0.899138	-0.898424	-0.206526	0.099914
$\Psi_{13}^2 = N_2(2s)$	-0.003669	0.003179	-0.387817	0.394442
$\Psi_{14}^2 = N_2(2s')$	0.000236	-0.004380	-0.159955	0.466177
$\Psi_{15}^2 = N_2(2p_z)$	-0.003988	0.003870	-0.167461	-0.119229
$\Psi_{16}^2 = N_2(2p'_z)$	0.001626	-0.004127	-0.165060	-0.184829
$\Psi_{17}^2 = N_2(2p_x)$	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
$\Psi_{18}^2 = N_2(2p'_x)$	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
$\Psi_{19}^2 = N_2(2p_y)$	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
$\Psi_{20}^2 = N_2(2p'_y)$	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000

Toplam enerji: -108.854940, Kinetik enerji: 108.954896, Virial: -1.999082



Çizelge 17b. devam

$\Psi_p^2 \backslash \mathcal{E}_i$	$\mathcal{E}_5 = \mathcal{E}_{1\pi_u^+}$	$\mathcal{E}_6 = \mathcal{E}_{1\pi_u^-}$	$\mathcal{E}_7 = \mathcal{E}_{3\sigma_g}$
	-0.647802	-0.647802	-0.638876
$\Psi_1^2 = N_1(1s)$	0.000000	0.000000	-0.024336
$\Psi_2^2 = N_1(1s')$	0.000000	0.000000	0.010745
$\Psi_3^2 = N_1(2s)$	0.000000	0.000000	-0.118040
$\Psi_4^2 = N_1(2s')$	0.000000	0.000000	-0.345297
$\Psi_5^2 = N_1(2p_z)$	0.000000	0.000000	-0.271182
$\Psi_6^2 = N_1(2p'_z)$	0.000000	0.000000	-0.482222
$\Psi_7^2 = N_1(2p_x)$	-0.221358	0.000000	0.000000
$\Psi_8^2 = N_1(2p'_x)$	-0.534352	0.000000	0.000000
$\Psi_9^2 = N_1(2p_y)$	0.000000	-0.221358	0.000000
$\Psi_{10}^2 = N_1(2p'_y)$	0.000000	-0.534352	0.000000
$\Psi_{11}^2 = N_2(1s)$	0.000000	0.000000	-0.024336
$\Psi_{12}^2 = N_2(1s')$	0.000000	0.000000	0.010745
$\Psi_{13}^2 = N_2(2s)$	0.000000	0.000000	-0.118040
$\Psi_{14}^2 = N_2(2s')$	0.000000	0.000000	-0.345297
$\Psi_{15}^2 = N_2(2p_z)$	0.000000	0.000000	0.271182
$\Psi_{16}^2 = N_2(2p'_z)$	0.000000	0.000000	0.482222
$\Psi_{17}^2 = N_2(2p_x)$	-0.221358	0.000000	0.000000
$\Psi_{18}^2 = N_2(2p'_x)$	-0.534352	0.000000	0.000000
$\Psi_{19}^2 = N_2(2p_y)$	0.000000	-0.221358	0.000000
$\Psi_{20}^2 = N_2(2p'_y)$	0.000000	-0.534352	0.000000

Toplam enerji: -108.854940, Kinetik enerji: 108.954896, Virial: -1.999082

Çizelge 18a.  $H_2O$  molekülünün temel durumu ( $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^2, ^1A_1$ ) için minimal bazda elde edilen orbital enerjileri ve doğrusal kombinasyon katsayıları (atomik birimlerde)

$\Psi_p^2 \backslash \varepsilon_i$	$\varepsilon_1 = \varepsilon_{1a_1}$	$\varepsilon_2 = \varepsilon_{2a_1}$	$\varepsilon_3 = \varepsilon_{1b_2}$	$\varepsilon_4 = \varepsilon_{3a_1}$	$\varepsilon_5 = \varepsilon_{1b_1}$	$\varepsilon_6 = \varepsilon_{4a_1}$	$\varepsilon_7 = \varepsilon_{2b_2}$
$\Psi_p^2$	-20.591964	-1.310962	-0.637258	-0.473246	-0.426083	0.400472	0.577016
$\Psi_1^2 = O(1s)$	1.411778	0.185655	0.000000	-0.051702	0.000000	0.029958	0.000000
$\Psi_2^2 = O(2s)$	-0.017643	0.853822	0.000000	-0.534776	0.000000	0.898696	0.000000
$\Psi_3^2 = O(2p_z)$	-0.003447	0.157357	0.000000	0.935898	0.000000	0.770204	0.000000
$\Psi_4^2 = O(2p_x)$	0.000000	0.000000	-0.685735	0.000000	0.000000	0.000000	-1.154333
$\Psi_5^2 = O(2p_y)$	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	1.154700	0.000000	0.000000
$\Psi_6^2 = H_1(1s)$	-0.004840	-0.237430	0.705065	-0.334337	0.000000	1.032947	-1.292882
$\Psi_7^2 = H_2(1s)$	-0.004840	-0.237430	-0.705065	-0.334337	0.000000	1.032947	1.292882

Toplam enerji: -75.650295, Kinetik enerji: 75.363030, Virial: -2.003811

Çizelge 18b.  $H_2O$  molekülünün temel durumu ( $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^2, ^1A_1$ ) için ikili zeta baz takımıyla elde edilen orbital enerjileri ve doğrusal kombinasyon katsayıları (atomik birimlerde)

$\Psi_p^2 \backslash \varepsilon_i$	$\varepsilon_1 = \varepsilon_{1a_1}$	$\varepsilon_2 = \varepsilon_{2a_1}$	$\varepsilon_3 = \varepsilon_{1b_2}$	$\varepsilon_4 = \varepsilon_{3a_1}$	$\varepsilon_5 = \varepsilon_{1b_1}$
$\Psi_p^2$	-20.534211	-1.344166	-0.694626	-0.550908	-0.495834
$\Psi_1^2 = O(1s)$	0.156623	-0.010489	0.000000	-0.015585	0.000000
$\Psi_2^2 = O(1s')$	1.265489	-0.191582	0.000000	-0.034669	0.000000
$\Psi_3^2 = O(2s)$	-0.004907	-0.472340	0.000000	-0.198527	0.000000
$\Psi_4^2 = O(2s')$	0.000920	-0.508900	0.000000	-0.304243	0.000000
$\Psi_5^2 = O(2p_z)$	-0.003404	-0.057564	0.000000	0.292247	0.000000
$\Psi_6^2 = O(2p'_z)$	0.001704	-0.126244	0.000000	0.735724	0.000000
$\Psi_7^2 = O(2p_x)$	0.000000	0.000000	0.276970	0.000000	0.000000
$\Psi_8^2 = O(2p'_x)$	0.000000	0.000000	0.581283	0.000000	0.000000
$\Psi_9^2 = O(2p_y)$	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	-0.336236
$\Psi_{10}^2 = O(2p'_y)$	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	-0.900444
$\Psi_{11}^2 = H_1(1s)$	0.000861	0.614083	-0.938346	-0.479261	0.000000
$\Psi_{12}^2 = H_1(1s')$	-0.000086	-0.434968	0.473605	0.199355	0.000000
$\Psi_{13}^2 = H_2(1s)$	0.000861	0.614083	0.938346	-0.479261	0.000000
$\Psi_{14}^2 = H_2(1s')$	-0.000086	-0.434968	-0.473605	0.199355	0.000000

Toplam enerji: -76.001283, Kinetik enerji: 76.082768, Virial: -1.998928

$\Psi^2$  fonksiyonları kullanılarak minimal ve ikili zeta baz takımlarıyla elde edilen sonuçlar literatürdeki ÜTF'ler ile karşılaştırmalı olarak çizelge 19'da verilmiştir. *BH*, *HF* ve  $N_2$  molekülleri için STF minimal baz sonuçları Ransil (1960) kaynağından alınmıştır. STF'ler  $\Psi^2$  fonksiyonlarının kombinasyonu şeklinde yazılarak bu çalışmada yapılan hesaplamalarda da aynı değerler elde edilmiştir. Bu moleküllerin STF ikili zeta baz takımı enerjileri yine STF'ler  $\Psi^2$  fonksiyonlarının kombinasyonu ile ifade edilerek hesaplanmıştır. *B*, *N* ve *F* atomları için Clementi ve Roetti (1974) kaynağındaki STF perdelenme sabitleri, *H* atomu için 1.2 ve 1 değerleri kullanılmıştır.  $H_2O$  molekülü için karşılaştırma verileri Steinborn ve ark. (2000) kaynağından alınmış, o çalışmada baz fonksiyonu olarak incelenen B fonksiyonlarıyla da karşılaştırma yapılmıştır.

Çizelge 19. Moleküllerin minimal (M) ve ikili zeta (İZ) baz takımlarıyla hesaplanan HFR enerjileri (atomik birimlerde)

Molekül	$\Psi^2$ fonk. (M)	ÜTF (M)	$\Psi^2$ fonk. (İZ)	ÜTF (İZ)
<i>BH</i>	-25.051411	-25.05509 (STF) <sup>a</sup>	-25.113826	-25.114832 (STF)
<i>HF</i>	-99.463539	-99.49147 (STF) <sup>a</sup>	-100.023204	-100.023741 (STF)
$N_2$	-108.536872	-108.55808 (STF) <sup>a</sup>	-108.854940	-108.864124 (STF)
$H_2O$	-75.650295	-75.687535 (STF) <sup>b</sup> -75.613670 (B fonk.) <sup>b</sup>	-76.001283	-76.000535 (STF) <sup>b</sup> -75.998708 (B fonk.) <sup>b</sup>

a: Ransil (1960), b: Steinborn ve ark. (2000)

İncelenen moleküller için  $\Psi^2$  fonksiyonlarıyla minimal bazda elde edilen toplam elektronik enerji değerleri STF sonuçlarından biraz daha yüksek olmakla birlikte karşılaştırılabilir düzeydedir. İkili zeta baz takımında ise STF'lerle aynı kalitede enerji değerleri bulunmuştur. B fonksiyonlarıyla yalnızca  $H_2O$  molekülü için karşılaştırma yapılabilmektedir. Bu yüzden sağlıklı bir değerlendirme yapmak zordur. Ancak atom hesaplamaları da göz önüne alınırsa özellikle minimal bazda  $\Psi^2$  fonksiyonlarının B fonksiyonlarına göre daha kullanışlı olduğu görülmektedir.

$\Psi^2$  fonksiyonları için ikili zeta yaklaşımının etkisi incelenecek olursa, minimal baz yaklaşımına göre enerji değerlerindeki iyileşme *BH*, *HF*,  $N_2$  ve  $H_2O$  molekülleri için sırasıyla 0.062, 0.559, 0.318 ve 0.350 Hartree olarak hesaplanmıştır. Molekülde bulunan *H* dışındaki atomun atom numarası arttıkça ikili zeta baz takımı etkisini daha fazla hissettirmektedir.

## BÖLÜM 5

## SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Günümüz *ab initio* elektronik yapı hesaplamalarının genel başlangıç noktası olan HFR yönteminde, atomik ve moleküler sistemlerin dalga fonksiyonu baz fonksiyonlarının kombinasyonları şeklinde yazılan orbitaller kullanılarak oluşturulur. Elektronik yapı ve özelliklerin incelenmesinde hassas ve anlamlı sonuçlara ulaşılabilmesi için hesaplamalarda kullanılan baz fonksiyonlarının sistemin fiziksel özelliklerine uygun olması gereklidir. ÜTF'ler baz fonksiyonu olarak anlamlı fonksiyonlar olsalar da hesaplamalarda karşılaşılan matematiksel zorluklar kuantum kimyasındaki kullanımlarını sınırlamaktadır. Bununla birlikte ÜTF'ler üzerine yapılan kuramsal ve hesaplamalı çalışmalarda gelişen teknolojiye paralel olarak 2000'li yıllardan itibaren tekrar bir canlanma yaşanmaktadır.

Bu çalışmada, literatürde STF'lerin moleküler integral çözümleri için kullanılan ve aynı zamanda bir ÜTF çeşidi olan  $\Psi^\alpha$  tam ortonormal fonksiyonları HFR yönteminde baz fonksiyonu olarak değerlendirilmiş, çok elektronlu sistemlerin enerji ve dalga fonksiyonu hesaplamalarındaki kaliteleri incelenmiştir.  $-\infty < \alpha \leq 1$  aralığıyla verilen  $\alpha$  parametresine göre her biri farklı bir fonksiyonlar toplumuna karşılık gelen bu fonksiyonlarda  $\alpha = 2$  durumunun da kullanılabilmesi önerilmiştir.

Çalışmanın ilk bölümünde  $\Psi^\alpha$  fonksiyonlarının atomik hesaplamalardaki etkinliği incelenmiştir.  $Z \leq 36$  atom numarasına sahip bazı kapalı ve açık kabuklu atomlar için minimal bazda elde edilen sonuçlardan atomik enerji hesaplamalarında en kullanışlı  $\Psi^\alpha$  fonksiyonlarının  $\Psi^2$  fonksiyonları olduğu belirlenmiştir.  $\Psi^2$  fonksiyonlarıyla elde edilen enerji değerleri literatürde en çok kullanılan ÜTF olan STF'lerden biraz daha yüksek fakat karşılaştırılabilir düzeydedir. Atom numarası arttıkça  $\Psi^2$  fonksiyonlarıyla hesaplanan enerji değerlerinin STF sonuçlarından uzaklaştığı gözlenmiştir.

Enerji hesaplamalarının yanı sıra  $\Psi^\alpha$  fonksiyonlarıyla atomların elektron yoğunluğu özellikleri de incelenmiş, bu özelliklerde de  $\Psi^2$  fonksiyonlarının diğer  $\Psi^\alpha$  fonksiyonlarına göre daha iyi sonuçlar verdiği belirlenmiştir. Buradan yola çıkarak elektron dalga fonksiyonu temsilinde en kullanışlı  $\Psi^\alpha$  fonksiyonlarının bu çalışmada önerilen  $\alpha = 2$  durumunda elde edildiği söylenebilir.

İncelenen moleküllerde bulunan çok elektronlu atomlar (B, N, O ve F)  $\Psi^2$  fonksiyonları ve ikili zeta baz takımıyla hesaplanmış, bu atomlar için  $\Psi^2$  fonksiyonlarıyla

STF'lerden daha iyi enerji değerleri bulunmuştur. Sonuçlar  $\Psi^2$  fonksiyonlarının baz fonksiyonu olarak kullanılabilirliğini desteklemektedir. Ancak ikili zeta baz takımının tüm atomlar için genel bir değerlendirmesi yapılmalıdır. Eniyilenmiş ikili zeta ve daha üstü genişletilmiş baz takımlarının oluşturulması moleküler incelemelerde de gerekli olduğundan kullanışlı bir çalışma olacaktır.

Çalışmanın ikinci bölümünde HFR denklemlerindeki moleküler integrallerin  $\Psi^\alpha$  fonksiyonları için çözümleri yapılmıştır. Türetilen ifadeler STF, Coulomb-Sturmian ve Lambda fonksiyonlarıyla yapılan çalışmalarla karşılaştırılmış, orbital parametrelerinin keyfi değerleri için literatürdeki hesaplamalar ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Analitik olarak çözülemeyen moleküler integraller için tek bölgeli toplama teoremleri kullanılmış ve bu integraller analitik çözümü yapılan integrallerin serisi şeklinde yazılmıştır. Bulunan ifadelerin HFR ve elektron korelasyonu içeren hesaplamalarda kullanışlı olacağı görülmüştür. Elde edilen çözümler  $\Psi^\alpha$  fonksiyonları ile oluşturulan tek bölgeli toplama teoremleri yardımıyla STF'ler için de kullanılabilir.

Moleküler hesaplamaların güvenilirliği için seri açılım gerektiren moleküler integraller en az  $10^{-6}$  hassasiyetle hesaplanmıştır. Hesaplamalarda hassasiyet problemiyle karşılaşmamıştır ancak özellikle üç merkezli integrallerde uzun hesaplama süresi gerekmiştir. Bu çalışmadaki temel amaç  $\Psi^\alpha$  fonksiyonlarının baz fonksiyonu olarak kalitesinin incelenmesi olduğundan hesaplama süresinden ziyade hassasiyetine önem verilmiştir. Ancak hesaplama süresinin uzun olmasının dezavantaj oluşturduğu bir gerçektir. İntegraller için hesaplama süresi çözüm yöntemine bağlı olduğu kadar başka etkenler de önemli rol oynamaktadır. Kullanılan bilgisayarın özelliklerine, programın yapıldığı programlama diline ve oluşturulan algoritmaya göre bu süre değişebilmektedir. Moleküler integraller için farklı çözüm teknikleri, programlama dilleri ve algoritmalar denenerek daha hızlı hesaplama yapılacak programlar oluşturulabilir.

Tez çalışmasının üçüncü bölümünde  $BH$ ,  $HF$ ,  $N_2$  ve  $H_2O$  molekülleri için test hesaplamaları yapılmıştır. İki atomlu moleküllerin  $-10 \leq \alpha \leq 2$  aralığındaki  $\Psi^\alpha$  fonksiyonlarıyla HFR denklemleri çözülmüş, atom hesaplamalarına benzer şekilde en iyi enerji değerleri  $\Psi^2$  fonksiyonlarıyla elde edilmiştir. Önemli bir diğer nokta olarak bu moleküllerde hesaplanan enerji değerlerinin kullanılan  $\Psi^\alpha$  fonksiyonlarına göre değişiminin atomlardaki ile aynı olduğu görülmüştür. İncelenen moleküller için  $\Psi^2$  fonksiyonlarıyla minimal bazda STF'lerden biraz daha yüksek enerji değerleri elde edilmesine rağmen ikili zeta baz takımında her iki fonksiyonla aynı düzeyde sonuçlar

bulunmuştur. Ayrıca moleküllerin geometrisinin kuramsal olarak belirlenmesinde  $\Psi^2$  fonksiyonlarının etkinliğine örnek olarak, *BH* molekülü için toplam elektronik enerjinin çekirdekler arası mesafeye göre eniyilemesi yapılmıştır. İkili zeta baz takımı ile deneysel denge durumuna yakın geometri elde edilmiştir (Ek-5). Bu sonuçlar  $\Psi^2$  fonksiyonlarının yüksek kaliteli moleküler hesaplamalardaki niteliğini göstermesi bakımından önemlidir.

Yapılan tüm hesaplamalar sonucunda çok elektronlu atomik ve moleküler sistemlerin HFR yöntemiyle incelenmesinde en kullanışlı  $\Psi^\alpha$  fonksiyonlarının bu çalışmada önerilen  $\Psi^2$  fonksiyonları olduğu görülmüştür.  $-\infty < \alpha \leq 1$  durumunda ise  $\Psi^{-5}$  fonksiyonları diğer fonksiyonlara göre daha etkindir. Ancak incelenen sistem ağırlaştıkça  $\Psi^2$  fonksiyonları ile  $\Psi^{-5}$  fonksiyonları arasındaki nitelik farkı artmaktadır. En yüksek enerji değerlerinin elde edildiği, baz fonksiyonu olarak kullanışsız fonksiyonların ise literatürdeki Coulomb-Sturmian ve Lambda fonksiyonlarına karşılık gelen  $\Psi^1$  ve  $\Psi^0$  fonksiyonlarıyla bunlara ek olarak  $\Psi^{-1}$  ve  $\Psi^{-2}$  fonksiyonları olduğu belirlenmiştir. Hesaplanan enerji değerleri ile fonksiyonlardaki  $\alpha$  parametresi arasında tam olarak düzenli bir ilişki görülmemiş, yalnızca  $-5 > \alpha > -\infty$  aralığındaki fonksiyonlar ile hesaplanan enerji değerlerinin sürekli yükselme eğiliminde olduğu gözlenmiştir.

$\Psi^\alpha$  baz fonksiyonlarında,  $\alpha$  değerlerinin tamamı için fonksiyonların açısız kısmı aynıdır. Atom orbitallerini temsil etme yeteneklerindeki farklılık radyal kısımdan; içeriğindeki genelleştirilmiş Laguerre polinomlarından kaynaklanmaktadır.  $n-l-1=0$  durumunda genelleştirilmiş Laguerre polinomları yalnızca sabit terimden oluştuğundan 1s, 2p, 3d,... orbitalleri için tüm  $\Psi^\alpha$  fonksiyonlarının yapısı benzer şekildedir. Buradan  $\Psi^2$  fonksiyonlarının  $n-l-1>0$  durumundaki orbitalleri daha iyi temsil ettiği ortaya çıkmaktadır.

HFR yönteminde şimdiye kadar Coulomb-Sturmian ve Lambda fonksiyonları gibi Laguerre polinomu içeren ÜTF'ler yetersiz performanslarından dolayı baz fonksiyonu olarak tercih edilmemişlerdir. Bu çalışmada yapılan hesaplamalardan görüldüğü gibi önerilen  $\Psi^2$  fonksiyonları STF'lere alternatif oluşturabilecek özelliklere sahiptir. Ayrıca STF'lerde bulunmayan radyal düğüm noktalarının NMR perdelenme tensörü gibi özelliklerin incelenmesinde kullanışlı olduğu Hidrojen benzeri dalga fonksiyonu ile yapılan çalışmalarda vurgulanmıştır (Hoggan, 2004a,b).  $\Psi^2$  baz fonksiyonları kullanılarak moleküllerin elektrik ve manyetik çok kutup momentleri, elektrik alan ve alan gradyenti, NMR kimyasal kayma gibi özellikleri incelenebilir, bu fonksiyonların moleküler özellik hesaplamalarındaki etkinliği değerlendirilebilir.

## KAYNAKLAR

- Agmon S., 1982. *Lectures on Exponential Decay of Solutions of Second-Order Elliptic Equations: Bounds on Eigenfunctions of N-Body Schrödinger Operators*. Princeton Univ. Press, Princeton. 118 p.
- Aquilanti V. ve Caligiana A., 2002a. Sturmian Approach to One-electron Many-Center Systems: Integrals and Iteration Schemes. *Chem. Phys. Lett.*, 366:157-164.
- Aquilanti V. ve Caligiana A., 2002b. Coulomb-Sturmian fonksiyonlarında iki merkezli çekirdeğe çekim integralinin hesaplanması için oluşturulmuş program, <http://www.chm.unipg.it/chimgen/mb/theo2/pubblicazioni/download.html>.
- Avery J. ve Avery J., 2006. *Generalized Sturmians and Atomic Spectra*. World Scientific, Singapore. 240 p.
- Avery J. ve Avery J., 2009. Can Coulomb Sturmians Be Used as a Basis for N-Electron Molecular Calculations. *J. Phys. Chem. A*, 113: 14565-14572.
- Bouferguene A., Fares M. ve Hoggan P. E., 1996. STOP: A Slater Type Orbital Package for Molecules Electronic Structure Determination. *Int. J. Quant. Chem.*, 57: 801-810.
- Boys S. F., 1950. Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System. *Proc. Roy. Soc. (London)A*, 200: 542-554.
- Clementi E. ve Roetti C., 1974. Roothaan-Hartree-Fock Atomic Wave Functions: Basis Functions and Their Coefficients for Ground and Certain Excited States of Neutral and Ionized Atoms,  $Z \leq 54$ . *At. Data and Nucl. Data Tables*, 14: 177-478.
- Condon E. U. ve Shortley G. H. 1935. *Theory of Atomic Spectra*. Cambridge University Press, London. 460p.
- Dirac P. A. M., 1929. Quantum Mechanics of Many-Electron Systems. *Proc. Roy. Soc. (London) A*, 123: 714-733.
- Ema I., De La Vega J. M. G., Miguel B., Dotterweich J., Meisner H. ve Steinborn E. O., 1999. Exponential Type Basis Functions: Single and Double Zeta B Function Basis Sets for the Ground States of Neutral Atoms from  $Z=2$  to  $Z=36$ . *At. Data and Nucl. Data Tables*, 72: 57-99.
- Filter E. ve 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.
- Fischer C. F., 1977. *The Hartree-Fock Method for Atoms. A Numerical Approach*. Wiley-Interscience, New York. 320 p.

- Fock V., 1930. Näherungsmethoden zur Lösung des Quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Z. Physik*, 61: 126-148.
- Gaunt J. A., 1929. On the Triplets of Helium. *Phil. Trans. Roy. Soc. (London) Ser. A*. 228: 151-196.
- 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., 1995a. On the Evaluation of Multielectron Molecular Integrals over Slater Type Orbitals Using Binomial Coefficients. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 336: 17-20.
- Guseinov I. I., 1995b. Spherically Symmetrical Properties of Two-Center Overlap Integrals over Arbitrary Atomic Orbitals and Translation Coefficients for Slater Type Orbitals. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 343: 173-176.
- Guseinov I. I., 1998. Restricted Open Shell Hartree-Fock Theory. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 422: 69-73.
- Guseinov I. I., 2001. Evaluation of Expansion Coefficients for Translation of Slater-Type Orbitals Using Complete Orthonormal Sets of Exponential Type Functions. *Int. J. Quant. Chem.*, 81:126-129.
- 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., 2004. Unified Analytical Treatment of Multicentre Electron Attraction, Electric Field and Electric Field Gradient Integrals over Slater Orbitals. *J. Phys. A*, 37: 957-964.
- Guseinov I. I., 2005. Evaluation of Two- and Three-Center Overlap Integrals over Complete Orthonormal Sets of  $\Psi^\alpha$ -ETOs Using Their Addition Theorems. *J. Math. Chem.*, 38: 489-493.
- 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. On the 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.*, 43: 1024-1031.
- Guseinov I. I., 2009. Expansion Formulae for One- and Two-Center Charge Densities over Complete Orthonormal Sets of Exponential Type Orbitals and Their Use in



- Evaluation of Multicenter-Multielectron Integrals. *J. Theor. Comput. Chem.*, 8: 597-602.
- Guseinov I. I. ve Ertürk M. 2008. Construction of Different Kinds of Atomic and Molecular Orbitals Using Complete Orthonormal Sets of  $\Psi^\alpha$ -ETO in Single Exponent Approximation. *Chin. Phys. Lett.*, 25: 2444-2447.
- Guseinov I. I. ve Mamedov B. A., 2002. On the Calculation of Arbitrary Multielectron Molecular Integrals over Slater-Type Orbitals Using Recurrence Relations for Overlap Integrals. III. Auxiliary Functions  $Q_{mn}^q$  and  $G_{-mn}^q$ . *Int. J. Quant. Chem.*, 86: 440-449.
- Guseinov I. I. ve Mamedov B. A., 2005. Algorithm for the Storage of Clebsch-Gordan and Gaunt Coefficients with the Same Selection Rule and Its Application to Multicenter Integrals. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 715: 177-181.
- Guseinov I. I. ve Mamedov B. A., 2008. Erratum for *Int. J. Quant. Chem.*, 86 (2002) 440. *Int. J. Quant. Chem.*, 108: 202-202.
- Guseinov I. I. ve Şahin E., 2010. Evaluation of One Electron Molecular Integrals over Complete Orthonormal Sets of  $\Psi^\alpha$ -ETO Using Auxiliary Functions. *Int. J. Quant. Chem.*, 110: 1803-1808.
- Guseinov I. I. ve Şahin E., 2011. Evaluation of Two-Center Coulomb and Hybrid Integrals over Complete Orthonormal Sets of  $\Psi^\alpha$ -ETO Using Auxiliary Functions. *J. Mol. Model.*, 17: 851-856.
- Guseinov I. I., Şahin E., Aydın R. ve Bağcı A., 2008a. Use of Basis Sets of  $\Psi^\alpha$ -Exponential Type Orbitals in Calculation of Electronic Energies for One-Electron Diatomic Molecules by Single Zeta Approximation. *Phys. Scripta*, 77: 045302.
- Guseinov I. I., Ertürk M., Şahin E., Aksu H. ve Bağcı A., 2008b. Calculation of Negative Ions of B, C, N, O and F Using Noninteger n Slater Type Orbitals. *J. Chin. Chem. Soc.*, 55: 303-306.
- Guseinov I. I., Ertürk M. ve Şahin E., 2011. Use of Combined Hartree-Fock-Roothaan Theory in Evaluation of Lowest States of  $K[Ar]4s^03d^1$  and  $Cr^+[Ar]4s^03d^5$  Isoelectronic Series over Noninteger n-Slater Type Orbitals. *Pramana*, 76: 109-117.
- Hall G. G., 1951. The Molecular Orbital Theory of Chemical Valency. VIII. A Method of Calculating Ionization Potentials. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 205 : 541-552.
- Hartree D.R., 1928a. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field Part I. Theory and Methods. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 24 (1): 89-110.

- Hartree D.R., 1928b. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field Part II. Some Results and Discussion. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 24 (1): 111-132.
- Hehre W. J., Radom L., Schleyer P. ve Pople J., 1986. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. Wiley-Interscience, New York. 548 p.
- Heitler W. ve London F., 1927. Wechselwirkung Neutraler Atome und Homöopolare Bindung Nach der Quantenmechanik. *Z. Physik*, 44: 455-472.
- Hoggan P. E., 2004a. Note on Hydrogenic Atomic Orbitals to Evaluate Sensitive Properties of Molecules: An Example of NMR Chemical Shifts. *J. Theor. Comput. Chem.*, 3: 163-168.
- Hoggan P. E., 2004b. Choice of Atomic Orbitals to Evaluate Sensitive Properties of Molecules: An Example of NMR Chemical Shifts. *Int. J. Quant. Chem.*, 100: 214-220.
- Hoggan P. E., 2009. How Exponential Type Orbitals Recently Became a Viable Basis Set Choice in Molecular Electronic Structure Work and When to Use Them. In: Russo, N., Antonchenko, V. Y. ve Kryachko, E., Eds. *Self-Organization of Molecular Systems: From Molecules and Clusters to Nanotubes and Proteins*. Springer, Dordrecht. 199-219.
- Hund F., 1928. Zur Deutung der Molekelspektren. IV. *Z. Physik*, 51: 759-795.
- Hylleraas E. A., 1928. Über den Grundzustand des Heliumatoms. *Z. Physik*, 48: 469-494.
- Hylleraas E. A., 1929. Neue Berechnung der Energie des Heliums im Grundzustande, Sowie des Tiefsten Terms von Ortho-Helium. *Z. Physik*, 54: 347-366.
- Kato T., 1957. On the Eigenfunctions of Many-Particle Systems in Quantum Mechanics. *Commun. Pure Appl. Math.*, 10: 151-177.
- Kobus J., Laaksonen L. ve Sundholm D., 1996. A Numerical Hartree-Fock Program for Diatomic Molecules. *Comput. Phys. Commun.*, 98 (3): 346-358.
- Koga T., Watanabe S., Kanayama K., Yasuda R. ve Thakkar A. J., 1995. Improved Roothaan-Hartree-Fock Wave Functions for Atoms and Ions with  $Z \leq 54$ . *J. Chem. Phys.*, 103: 3000-3005.
- Leach A. R., 1996. *Molecular Modelling Principles and Applications*. Addison-Wesley Longman, Singapore. 595 p.
- Lennard-Jones J. E., 1929. The Electronic Structure of Some Diatomic Molecules. *Trans. Faraday Soc.*, 25: 668-686.
- Levine I. N., 2000. *Quantum Chemistry* (5<sup>th</sup> ed.). Prentice-Hall, New Jersey. 739 p.

- Löwdin P. O. ve Shull H., 1956. Natural Orbitals in the Quantum Theory of Two-Electron Systems. *Phys. Rev.*, 101: 1730-1739.
- Löwdin P. O., 1959. Correlation Problem in Many-Electron Quantum Mechanics I. Review of Different Approaches and Discussion of Some Current Ideas. *Adv. Chem. Phys.*, 2: 207-322.
- Magnasco V. ve Rapallo A., 2000. New Translation Method for STOs and Its Application to Calculation of Two-Center Two-Electron Integrals. *Int.J.Quant. Chem.*,79:91-100.
- Mathematica, 2005. Version 5.1, Wolfram Research, Inc., Champaign, IL.
- Mulliken R. S., 1928. The Assignment of Quantum Numbers for Electrons in Molecules. I. *Phys. Rev.*, 32: 186-222.
- Pilar F., 1990. *Elementary Quantum Chemistry* (2th ed.). McGraw-Hill, Singapore. 599 p.
- Ransil B. J., 1960. Studies in Molecular Structure. II. LCAO-MO-SCF Wave functions for Selected First-Row Diatomic Molecules. *Rev. Mod. Phys.*, 32 (2): 245-254.
- Rico J. F., Lopez R. ve Ramirez G., 1988. Calculation of The One-Electron Two-Center Integrals with STOs Using Recurrence-Based Algorithms. *J. Comput. Chem.*, 9:790-797.
- Rico J. F., Lopez R., Aguado A., Ema I. ve Ramirez G., 1998. Reference Program for Molecular Calculations with Slater Type Orbitals. *J. Comput. Chem.*, 19:1284-1293.
- Rico J. F., Lopez R., Aguado A., Ema I. ve Ramirez G., 2001. New Program for Molecular Calculations with Slater Type Orbitals. *Int. J. Quant. Chem.*, 81: 148-153.
- Roothaan C. C. J., 1951. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Rev. Mod. Phys.*, 23: 69-89.
- Roothaan C. C. J., 1960. Self-Consistent Field Theory for Open Shells of Electronic Systems. *Rev. Mod. Phys.*, 32: 179-185.
- Slater J. C., 1929. The Theory of Complex Spectra. *Phys. Rev.*, 34 (10): 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: 57-64.
- Steinborn E. O., Homeier H. H. H., Ema I., Lopez R. ve Ramirez G., 2000. Molecular Calculations with B Functions. *Int. J. Quant. Chem.*, 76: 244-251.
- Szabo A. ve Ostlund N. S., 1996. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (2th ed.). Dover Publications, NY. 466 p.
- Trivedi H. P. ve 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.

- Weatherford C. A. ve Jones H. W., 1982. *ETO Multicenter Molecular Integrals*. Reidel, Dordrecht. 208 p.
- Weniger E. J., 2009. The Strange History of B Functions or How Theoretical Chemists and Mathematicians Do (Not) Interact. *Int. J. Quant. Chem.*, 109 (8): 1706-1716.
- Wilson S., 1984. *Electron Correlation in Molecules*. Clarendon Press, Oxford. 281 p.

<b>Ekler</b>	<b>Sayfa</b>
Ek-1. Çiftlenim – İzdüşüm Katsayıları .....	II
Ek-2. Atom İntegrallerinin Çözümü .....	IV
Ek-3. G Fonksiyonu Tekrarlama Bağlıları .....	VI
Ek-4. B, N, O ve F Atomları için Kullanılan Baz Takımları .....	IX
Ek-5. BH Molekülü için Geometri Eniyilemesi .....	XI

## Ek-1. Çiftlenim – İzdüşüm Katsayıları

Bu çalışmada hesaplanan açık kabuklu atomlardan C, N, O ve F için çiftlenim-izdüşüm ( $A_{kl}^{ij}$  ve  $B_{kl}^{ij}$ ) katsayıları Guseinov ve ark. (2008b) kaynağından, Mn için Guseinov ve ark. (2011) kaynağından alınmıştır.

İncelenen açık kabuklu atomlar için orbitallerin numaralandırılması aşağıdaki gibi kabul edilmiş,

$n l m$	:100	200	211	210	21-1	300	311	310	31-1	400	322	321	320	32-1	32-2
$i$	: 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15

açık-açık kabuk etkileşimindeki katsayılar aşağıdaki çizelgelerde verilmiştir.

Çizelge E1.1. C( $1s^2 2s^2 2p^2$ ,  $^3P$ ) atomu için temel durum elektron diziliminden bulunan  $^3P$  terimi açık-açık kabuk çiftlenim-izdüşüm katsayıları

$i j$	$k l$	$A_{kl}^{ij} = A_{ij}^{kl}$	$B_{kl}^{ij} = B_{ij}^{kl}$
3 3	4 4	1/12	1/6
	5 5	1/12	1/6
4 4	5 5	1/12	1/6

Çizelge E1.2. N( $1s^2 2s^2 2p^3$ ,  $^4S$ ) atomu için temel durum elektron diziliminden bulunan  $^4S$  terimi açık-açık kabuk çiftlenim-izdüşüm katsayıları

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

Çizelge E1.3. O( $1s^2 2s^2 2p^4$ ,  $^3P$ ) atomu için temel durum elektron diziliminden bulunan  $^3P$  terimi açık-açık kabuk çiftlenim-izdüşüm katsayıları

$i j$	$k l$	$A_{kl}^{ij} = A_{ij}^{kl}$	$B_{kl}^{ij} = B_{ij}^{kl}$
3 3	3 3	4/6	4/6
	4 4	4/12	10/12
	5 5	4/12	10/12
4 4	4 4	4/6	4/6
	5 5	4/12	10/12
5 5	5 5	4/6	4/6

Çizelge E1.4.  $F(1s^2 2s^2 2p^5, ^2P)$  atomu için temel durum elektron diziliminden bulunan  $^2P$  terimi açık-açık kabuk çiftlenim-izdüşüm katsayıları

$i j$	$k l$	$A_{kl}^{ij} = A_{ij}^{kl}$	$B_{kl}^{ij} = B_{ij}^{kl}$
3 3	3 3	5/12	1/6
	4 4	4/6	4/6
	5 5	4/6	4/6
4 4	4 4	5/12	1/6
	5 5	4/6	4/6
5 5	5 5	5/12	1/6

Çizelge E1.5.  $Mn(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5, ^6S)$  atomu için temel durum elektron diziliminden bulunan  $^6S$  terimi açık-açık kabuk çiftlenim-izdüşüm katsayıları

$i j$	$k l$	$A_{kl}^{ij} = A_{ij}^{kl}$	$B_{kl}^{ij} = B_{ij}^{kl}$
11 11	12 12	1/4	1/2
	13 13	1/4	1/2
	14 14	1/4	1/2
	15 15	1/4	1/2
12 12	13 13	1/4	1/2
	14 14	1/4	1/2
	15 15	1/4	1/2
13 13	14 14	1/4	1/2
	15 15	1/4	1/2
14 14	15 15	1/4	1/2

## Ek-2. Atom İntegrallerinin Çözümü

Atom integrallerinin çözümünde küresel harmoniklerin ortonormallik özelliğinden faydalanılır:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} S_{lm}^*(\theta, \varphi) S_{l'm'}(\theta, \varphi) \sin \theta d\varphi d\theta = \delta_{ll'} \delta_{mm'} . \quad (e2.1)$$

Örtme integrali

$$S_{nlm, n'l'm'}^{\alpha}(\zeta, \zeta') = \int \Psi_{nlm}^{\alpha*}(\zeta, \vec{r}) \Psi_{n'l'm'}^{\alpha}(\zeta', \vec{r}) dv \quad (e2.2)$$

olarak tanımlanır. Küresel kısmın integrasyonunda (e2.1), radyal kısmın integrasyonunda (3.2.21) ifadeleri kullanılarak çözüm yapılır.

$$S_{nlm, n'l'm'}^{\alpha}(\zeta, \zeta') = \delta_{ll'} \delta_{mm'} N_{nl}^{\alpha} N_{n'l'}^{\alpha} \sum_{i=0}^{n-l-1} \sum_{i'=0}^{n'-l'-1} \gamma_{n+l+1-\alpha, i}^{2l+2-\alpha} \gamma_{n'+l'+1-\alpha, i'}^{2l'+2-\alpha} (1+t)^{l+i+(3/2)} (1-t)^{l'+i'+(3/2)} \times (l+l'+i+i'+2)! . \quad (e2.3)$$

Diğer tek elektronlu integraller olan çekirdeğe çekim integrali

$$J_{nlm, n'l'm'}^{\alpha}(\zeta, \zeta') = \int \Psi_{nlm}^{\alpha*}(\zeta, \vec{r}) \frac{1}{r} \Psi_{n'l'm'}^{\alpha}(\zeta', \vec{r}) dv \quad (e2.4)$$

ve kinetik enerji integralinin

$$K_{nlm, n'l'm'}^{\alpha}(\zeta, \zeta') = \int \Psi_{nlm}^{\alpha*}(\zeta, \vec{r}) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \Psi_{n'l'm'}^{\alpha}(\zeta', \vec{r}) dv \quad (e2.5)$$

çözümü (3.3.1.35) ifadesi de kullanılarak benzer şekilde yapılır:

$$J_{nlm, n'l'm'}^{\alpha}(\zeta, \zeta') = \delta_{ll'} \delta_{mm'} N_{nl}^{\alpha} N_{n'l'}^{\alpha} \sum_{i=0}^{n-l-1} \sum_{i'=0}^{n'-l'-1} \gamma_{n+l+1-\alpha, i}^{2l+2-\alpha} \gamma_{n'+l'+1-\alpha, i'}^{2l'+2-\alpha} \times (1+t)^{l+i+(3/2)} (1-t)^{l'+i'+(3/2)} (\zeta + \zeta') (l+l'+i+i'+1)! , \quad (e2.6)$$



$$\begin{aligned}
K_{n l m, n' l' m'}^\alpha(\zeta, \zeta') &= \delta_{ll'} \delta_{mm'} N_{nl}^\alpha N_{n'l'}^\alpha \sum_{i=0}^{n-l-1} \sum_{i'=0}^{n'-l'-1} \gamma_{n+l+1-\alpha, i}^{2l+2-\alpha} \gamma_{n'+l'+1-\alpha, i'}^{2l'+2-\alpha} (1+t)^{l+i+(3/2)} (1-t)^{l'+i'+(3/2)} \\
&\times \left( \frac{1}{2} ((-i'(2l'+i'+1))(\zeta + \zeta')^2 (l+l'+i+i')! - \zeta'^2 (l+l'+i+i'+2)!) \right. \\
&\left. + \zeta'(l'+i'+1)(\zeta + \zeta')(l+l'+i+i'+1)! \right). \quad (e2.7)
\end{aligned}$$

Burada  $t = (\zeta - \zeta') / (\zeta + \zeta')$  şeklinde tanımlanmıştır.

Tek merkezli iki elektronlu integralin ifadesi

$$J_{p_1 p'_1, p_2 p'_2}^\alpha(\zeta_1, \zeta'_1, \zeta_2, \zeta'_2) = \int \Psi_{p_1}^{\alpha*}(\zeta_1, \vec{r}) \Psi_{p'_1}^\alpha(\zeta'_1, \vec{r}) \frac{1}{r_{21}} \Psi_{p_2}^\alpha(\zeta_2, \vec{r}) \Psi_{p'_2}^{\alpha*}(\zeta'_2, \vec{r}) dv_1 dv_2 \quad (e2.8)$$

şeklinindedir. Burada  $p_i \equiv n_i l_i m_i$ ,  $p'_i \equiv n'_i l'_i m'_i$  ( $i=1,2$ ) olarak tanımlanmıştır. Denklem (3.2.9) ile verilen  $\Psi^\alpha$  fonksiyonlarının açılım teoremi, (3.3.2.7) potansiyel ifadesi ve küresel harmoniklerin ortonormallik özelliği kullanılarak aşağıdaki çözüm elde edilir:

$$\begin{aligned}
J_{p_1 p'_1, p_2 p'_2}^\alpha &= \sum_{L=\max(|l_1-l'_1|, |l_2-l'_2|)}^{\min(l_1+l'_1, l_2+l'_2)} \sum_{M=-L}^L \sum_{N_1=L+1}^{n_1+n'_1-1} \sum_{N_2=L+1}^{n_2+n'_2-1} \sum_{i_1=0}^{N_1-L-1} \sum_{i_2=0}^{N_2-L-1} N_{N_1 L}^\alpha N_{N_2 L}^\alpha B_{n_1 l_1 m_1, n'_1 l'_1 m'_1}^{\alpha N_1 L M}(\zeta_1, \zeta'_1) \\
&\times B_{n_2 l_2 m_2, n'_2 l'_2 m'_2}^{\alpha N_2 L M}(\zeta_2, \zeta'_2) \gamma_{N_1+L+1-\alpha, i_1}^{2L+2-\alpha} \gamma_{N_2+L+1-\alpha, i_2}^{2L+2-\alpha} \frac{z_2^{L+1} 2^{2L+i_1+i_2+6} (2L+i_1+2)! (i_2+1)!}{z_1^L (2L+1)} \\
&\times \left( 1 - \sum_{s=0}^{2L+i_1+1} Y_s^L(L+i_1+1) \frac{(i_2+s+1)! (z_1/z_2)^s}{(i_2+1)!} \left( 1 + \frac{z_1}{z_2} \right)^{-i_2-s-2} \right). \quad (e2.9)
\end{aligned}$$

Bu ifadede  $z_1 = \zeta_1 + \zeta'_1$  ve  $z_2 = \zeta_2 + \zeta'_2$  şeklindedir.

Türetilen formüllerde bulunan ifadeler  $N_{nl}^\alpha$  (3.2.23),  $\gamma_{q,i}^p$  (3.2.3),  $B_{pp'}^{\alpha q}$  (3.2.22) ve  $Y_s^l(n)$  (3.3.2.8) eşitliklerinde verilmiştir.

### Ek-3. G Fonksiyonu Tekrarlama Bağlıları

İki merkezli Coulomb ve Hibrit integrallerinin çözümünde bulunan  $G_{-ns}^q$  yardımcı fonksiyonunun hesaplanmasında Guseinov ve Mamedov (2002, 2008) kaynaklarında verilen tekrarlama bağlantıları kullanılmıştır.

$$2(n-1)G_{-ns}^q = -(p+pt)G_{-n+1s}^q + qG_{-n+2s}^{q-1} - q\frac{p_a^{n-2}}{(n-2)!}Q_{0s}^{q-1}(p_{ab}, t_{ab}) + M_{-n+1s}^q - L_{-n+1s}^q + (-1)^q E_{-n+1s}^q \quad (e3.1)$$

$$G_{-1s}^q(p_a, p, t) = \sum_{\sigma=0}^{s+q} \eta_{s\sigma}^q \left( A_{s+2q-\sigma}(p-pt)[h_\sigma(2pt) - h_\sigma(2p_a + 2pt) - (-1)^\sigma \times (f_\sigma(2p) - f_\sigma(2p_a + 2p))] - (-1)^s A_{s+2q-\sigma}(-p+pt) \times (A_{\sigma-1}(2p) - A_{\sigma-1}(2p_a + 2p)) \right) \quad (e3.2)$$

$$G_{0s}^q(p_a, p, t) = Q_{0s}^q(p, t) \quad (e3.3)$$

Burada  $p_{ab} = p_a + p$  ve  $t_{ab} = (p_a + pt) / p_{ab}$  şeklindedir.  $M_{-ns}^q$ ,  $L_{-ns}^q$  ve  $E_{-ns}^q$  tekrarlama bağlantıları aşağıdaki gibidir.

$$(n-1)M_{-ns}^q = -ptM_{-n+1s}^q - sM_{-n+1s-1}^q + qM_{-n+1s}^{q-1} + \frac{p_a^{n-1}}{(n-1)!} \times ((-1)^q 2^s e^{-p+pt} - \delta_{s0}(n-1)h_{n-1}(2p_a)e^{-p-pt}) \quad (e3.4)$$

$$(n-1)L_{-ns}^q = -pL_{-n+1s}^q + sL_{-n+1s-1}^q + qL_{-n+1s}^{q-1} + \delta_{s0} \frac{p_a^{n-1}}{(n-2)!} h_{n-1}(2p_a)e^{-p-pt} \quad (e3.5)$$

$$(n-1)E_{-ns}^q = -pE_{-n+1s}^q + sE_{-n+1s-1}^q + qE_{-n+1s}^{q-1} + 2^s \frac{p_a^{n-1}}{(n-1)!} e^{-p+pt} \quad (e3.6)$$

$M_{-1s}^q$ ,  $L_{-1s}^q$  ve  $E_{-1s}^q$  ifadeleri

$$M_{-1s}^q(p_a, p, t) = e^{-p+pt} \sum_{\sigma=0}^{s+q} \eta_{s\sigma}^q [h_{\sigma}(2pt) - h_{\sigma}(2p_a + 2pt)] \quad (\text{e3.7})$$

$$L_{-1s}^q(p_a, p, t) = (-1)^s e^{p-pt} \sum_{\sigma=0}^{s+q} \eta_{s\sigma}^q [A_{\sigma-1}(2p) - A_{\sigma-1}(2p_a + 2p)] \quad (\text{e3.8})$$

$$E_{-1s}^q(p_a, p, t) = (-1)^q e^{-p+pt} \sum_{\sigma=0}^{s+q} (-1)^{\sigma} \eta_{s\sigma}^q [f_{\sigma}(2p) - f_{\sigma}(2p_a + 2p)] \quad (\text{e3.9})$$

şeklindedir. Burada

$$\eta_{s\sigma}^q = (-1)^{q+\sigma} \sum_{k=0}^q 2^{s+k} F_k(q) F_{\sigma-k}(s) \quad (\text{e3.10})$$

$$h_{\sigma}(x) = \begin{cases} -A_{\sigma-1}(x) + f_{\sigma}(x), & x \neq 0 \text{ ve } \sigma \neq 0, \\ Ei(-x) - \ln|x|, & x \neq 0 \text{ ve } \sigma = 0, \\ 1/\sigma, & x = 0 \text{ ve } \sigma \neq 0, \\ C, & x = 0 \text{ ve } \sigma = 0. \end{cases} \quad (\text{e3.11})$$

$$f_{\sigma}(x) = \begin{cases} \frac{(\sigma-1)!}{x^{\sigma}}, & x \neq 0 \text{ ve } \sigma \neq 0, \\ -\ln|x|, & x \neq 0 \text{ ve } \sigma = 0. \end{cases} \quad (\text{e3.12})$$

olarak verilmiştir.  $C$  Euler sabiti ve

$$Ei(-x) = -\int_x^{\infty} \frac{e^{-t}}{t} dt \quad (\text{e3.13})$$

şeklinde hesaplanan üstel integraldir.  $G_{-ns}^q$  fonksiyonunun hesaplanmasında ortaya çıkan  $A_{-1}(x)$  fonksiyonu üstel integral ile ifade edilir:

$$A_{-1}(x) = \int_{-1}^{\infty} \mu^{-1} e^{-x\mu} d\mu = -Ei(-x). \quad (\text{e3.14})$$

Denklem (3.3.1.3) ile verilen  $\bar{S}^\alpha$  integralinin  $\alpha = 2$  için çözümde gerekli olan  $Q_{n,-1}^q$  fonksiyonu  $G_{-ns}^q$  fonksiyonu ile ifade edilir:

$$Q_{n,-1}^q(p, t) = (-1)^q G_{-1n}^q(p, -t), \quad (\text{e3.15})$$

$$G_{-1s}^q(p, t) = \sum_{\sigma=0}^{s+q} \eta_{s\sigma}^q (A_{s+2q-\sigma}(p-pt)[h_\sigma(2pt) - (-1)^\sigma f_\sigma(2p)] - (-1)^s A_{s+2q-\sigma}(-p+pt)A_{\sigma-1}(2p)). \quad (\text{e3.16})$$

#### Ek-4. B, N, O ve F Atomları için Kullanılan Baz Takımları

Çizelge E4.1. B atomu için  $\Psi^\alpha$  ( $-10 \leq \alpha \leq 2$ ) fonksiyonlarının minimal baz takımı perdelenme sabitleri

$\alpha$	$\zeta_{1s}$	$\zeta_{2s}$	$\zeta_{2p}$
2	4.697098	1.480845	1.190572
1	4.670665	1.805090	1.131313
0	4.542313	2.245502	1.005073
-1	4.656350	0.378240	1.343975
-2	4.644156	0.427436	1.266413
-3	4.638119	0.469007	1.242461
-4	4.635031	0.501991	1.236674
-5	4.633247	0.528091	1.235965
-6	4.632108	0.548996	1.236577
-7	4.631328	0.566002	1.237444
-8	4.630767	0.580046	1.238265
-9	4.630347	0.591809	1.238970
-10	4.630025	0.601787	1.239557

Çizelge E4.2. N atomu için  $\Psi^\alpha$  ( $-10 \leq \alpha \leq 2$ ) fonksiyonlarının minimal baz takımı perdelenme sabitleri

$\alpha$	$\zeta_{1s}$	$\zeta_{2s}$	$\zeta_{2p}$
2	6.691079	2.204715	1.901372
1	6.658819	2.665664	1.860511
0	6.490751	3.269816	1.788663
-1	6.633925	0.553780	2.034004
-2	6.615443	0.636612	1.964457
-3	6.605621	0.702307	1.943435
-4	6.600564	0.753045	1.938340
-5	6.597672	0.792716	1.937670
-6	6.595849	0.824311	1.938163
-7	6.594614	0.849935	1.938888
-8	6.593731	0.871063	1.939581
-9	6.593075	0.888744	1.940180
-10	6.592574	0.903732	1.940679

Çizelge E4.3. F atomu için  $\Psi^\alpha$  ( $-10 \leq \alpha \leq 2$ ) fonksiyonlarının minimal baz takımı perdelenme sabitleri

$\alpha$	$\zeta_{1s}$	$\zeta_{2s}$	$\zeta_{2p}$
2	8.684285	2.931643	2.535615
1	8.645703	3.526286	2.499686
0	8.437078	4.293019	2.439414
-1	8.611877	0.731406	2.663903
-2	8.586454	0.848191	2.595577
-3	8.572535	0.938378	2.574935
-4	8.565359	1.007221	2.569856
-5	8.561283	1.060754	2.569120
-6	8.558731	1.103271	2.569542
-7	8.557012	1.137701	2.570207
-8	8.555790	1.166066	2.570853
-9	8.554885	1.189789	2.571414
-10	8.554195	1.209894	2.571884

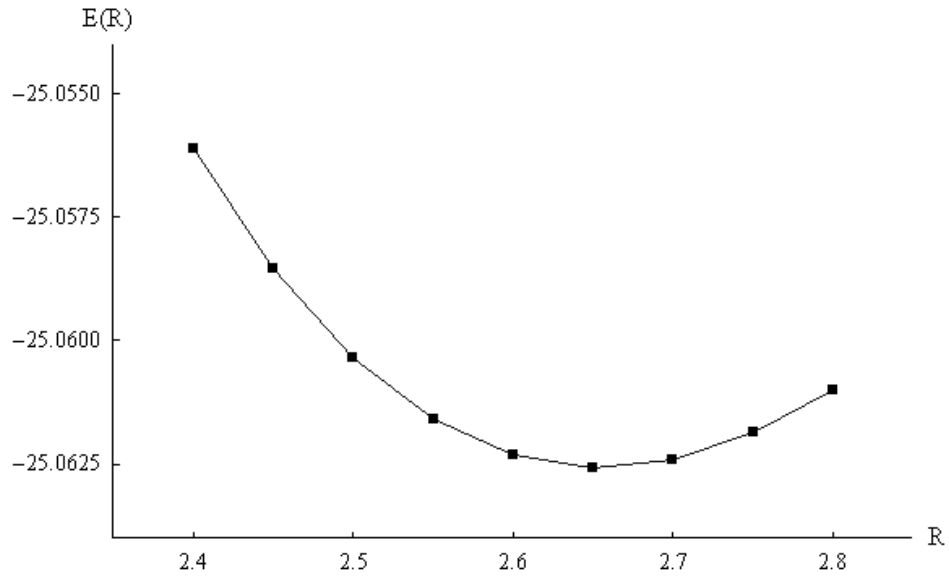
H<sub>2</sub>O molekülü hesaplamalarında kullanılan  $\Psi^2$  fonksiyonları için minimal bazdaki perdelenme sabitleri aşağıdaki gibidir:

$$\zeta_{1s}(O) = 7.688014, \quad \zeta_{2s}(O) = 2.570270, \quad \zeta_{2p}(O) = 2.211701.$$

Çizelge E4.4. B, N, O ve F atomları için  $\Psi^2$  fonksiyonlarının ikili zeta baz takımı perdelenme sabitleri

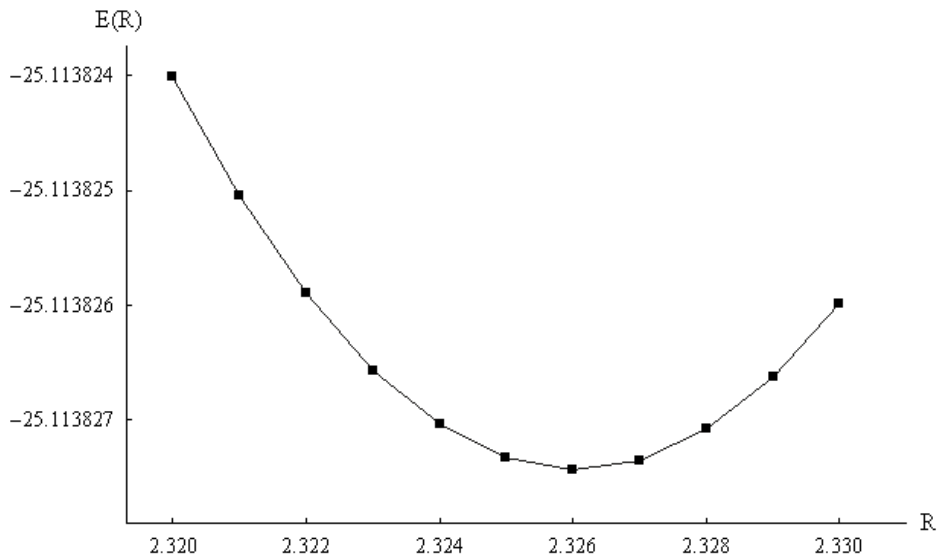
<i>Orbital</i>	<i>B</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>F</i>
1s	7.60	9.98	11.19	12.33
1s'	4.40	6.29	7.24	8.18
2s	1.93	2.79	3.27	3.74
2s'	1.15	1.62	1.89	2.15
2p	2.20	3.25	3.70	4.18
2p'	1.00	1.50	1.66	1.85

## Ek-5. BH Molekülü için Geometri Eniyilemesi



Şekil E5.1. *BH* molekülü için  $\Psi^2$  fonksiyonları ile minimal bazda elde edilen toplam elektronik enerjinin çekirdekler arası mesafeye göre değişimi.

*BH* molekülü için deneysel çekirdekler arası uzaklık  $R = 2.329$  atomik birimdir. Minimal baz takımı ile denge durumu  $R = 2.65$  atomik birim ve toplam elektronik enerji  $E = -25.06256931$  Hartree olarak hesaplanmıştır. İki zeta baz takımında ise denge durumunda  $R = 2.326$  atomik birim ve  $E = -25.11382743$  Hartree şeklinde bulunmuştur.



Şekil E5.2. *BH* molekülü için  $\Psi^2$  fonksiyonları ile ikili zeta baz takımında elde edilen toplam elektronik enerjinin çekirdekler arası mesafeye göre değişimi.

<b>ÇİZELGELER</b>	<b>Sayfa No</b>
Çizelge 1. İki elektronlu moleküler integrallerin sınıflandırılması .....	20
Çizelge 2. $4 \leq Z \leq 10$ aralığındaki atomların $\Psi^\alpha$ fonksiyonlarıyla elde edilen temel durum enerjileri (atomik birimlerde).....	49
Çizelge 3. Atomların minimal baz takımı ile hesaplanan temel durum enerjileri ( $-E$ , atomik birimlerde).....	51
Çizelge 4. Argon atomunda hesaplanan çekirdekteki elektron yoğunluğu, yoğunluk türevi ve zirve şartı özellikleri (atomik birimlerde).....	52
Çizelge 5. Atomların ikili zeta baz takımıyla hesaplanan temel durum enerjileri ( $-E$ , atomik birimlerde).....	53
Çizelge 6. Paralel koordinat sisteminde STF'lerin iki merkezli örtme, kinetik enerji ve çekirdeğe çekim integralleri için hesaplama sonuçları (atomik birimlerde).....	55
Çizelge 7. $\Psi^0$ fonksiyonlarının iki ve üç merkezli ( $N = 150$ ve $\nu_{\max} = 20$ ) çekirdeğe çekim integralleri için hesaplama sonuçları (atomik birimlerde).....	56
Çizelge 8. Paralel koordinat sisteminde ( $\theta = \varphi = 0$ ) $\Psi^1$ fonksiyonlarının iki merkezli çekirdeğe çekim integralleri için hesaplama sonuçları (atomik birimlerde).....	57
Çizelge 9. Paralel koordinat sisteminde ( $\theta = \varphi = 0$ ) STF'lerin iki merkezli Coulomb integralleri için hesaplama sonuçları (atomik birimlerde).....	59
Çizelge 10. Paralel koordinat sisteminde ( $\theta = \varphi = 0$ ) STF'lerin iki merkezli Hibrit integralleri için hesaplama sonuçları (atomik birimlerde).....	60
Çizelge 11. $\Psi^1$ fonksiyonlarının iki merkezli Coulomb integralleri için hesaplama sonuçları (atomik birimlerde).....	61



Çizelge 12. $\Psi^2$ , $\Psi^1$ ve $\Psi^0$ fonksiyonlarının $\langle B(1s)H(1s)   B(2p_z)H(1s) \rangle$ integrali için toplamdaki terim sayısına göre seri açılımın yakınsaklığı (atomik birimlerde).....	62
Çizelge 13. $H_2O$ molekülünün geometrisi.....	64
Çizelge 14. $BH$ , $HF$ ve $N_2$ moleküllerinin $\Psi^\alpha$ fonksiyonlarıyla elde edilen toplam elektronik enerjileri (atomik birimlerde).....	64
Çizelge 15a. $BH$ molekülünün temel durumu ( $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2$ , $^1\Sigma^+$ ) için minimal bazda elde edilen orbital enerjileri ve doğrusal kombinasyon katsayıları (atomik birimlerde).....	66
Çizelge 15b. $BH$ molekülünün temel durumu ( $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2$ , $^1\Sigma^+$ ) için ikili zeta baz takımıyla elde edilen orbital enerjileri ve doğrusal kombinasyon katsayıları (atomik birimlerde).....	66
Çizelge 16a. $HF$ molekülünün temel durumu ( $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4$ , $^1\Sigma^+$ ) için minimal bazda elde edilen orbital enerjileri ve doğrusal kombinasyon katsayıları (atomik birimlerde).....	67
Çizelge 16b. $HF$ molekülünün temel durumu ( $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4$ , $^1\Sigma^+$ ) için ikili zeta baz takımıyla elde edilen orbital enerjileri ve doğrusal kombinasyon katsayıları (atomik birimlerde).....	67
Çizelge 17a. $N_2$ molekülünün temel durumu ( $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2$ , $^1\Sigma_g^+$ ) için minimal bazda elde edilen orbital enerjileri ve doğrusal kombinasyon katsayıları (atomik birimlerde).....	68
Çizelge 17b. $N_2$ molekülünün temel durumu ( $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2$ , $^1\Sigma_g^+$ ) için ikili zeta baz takımıyla elde edilen orbital enerjileri ve doğrusal kombinasyon katsayıları (atomik birimlerde).....	69 - 70

Çizelge 18a. $H_2O$ molekülünün temel durumu ( $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^2$ , $^1A_1$ ) için minimal bazda elde edilen orbital enerjileri ve doğrusal kombinasyon katsayıları (atomik birimlerde).....	71
Çizelge 18b. $H_2O$ molekülünün temel durumu ( $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^2$ , $^1A_1$ ) için ikili zeta baz takımıyla elde edilen orbital enerjileri ve doğrusal kombinasyon katsayıları (atomik birimlerde).....	71
Çizelge 19. Moleküllerin minimal (M) ve ikili zeta (İZ) baz takımlarıyla hesaplanan HFR enerjileri (atomik birimlerde).....	72
Çizelge E1.1. $C(1s^2 2s^2 2p^2, ^3P)$ atomu için temel durum elektron diziliminden bulunan $^3P$ terimi açık-açık kabuk çiftlenim-izdüşüm katsayıları.....	II
Çizelge E1.2. $N(1s^2 2s^2 2p^3, ^4S)$ atomu için temel durum elektron diziliminden bulunan $^4S$ terimi açık-açık kabuk çiftlenim-izdüşüm katsayıları.....	II
Çizelge E1.3. $O(1s^2 2s^2 2p^4, ^3P)$ atomu için temel durum elektron diziliminden bulunan $^3P$ terimi açık-açık kabuk çiftlenim-izdüşüm katsayıları.....	II
Çizelge E1.4. $F(1s^2 2s^2 2p^5, ^2P)$ atomu için temel durum elektron diziliminden bulunan $^2P$ terimi açık-açık kabuk çiftlenim-izdüşüm katsayıları.....	III
Çizelge E1.5. $Mn(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5, ^6S)$ atomu için temel durum elektron diziliminden bulunan $^6S$ terimi açık-açık kabuk çiftlenim-izdüşüm katsayıları.....	III
Çizelge E4.1. B atomu için $\Psi^\alpha$ ( $-10 \leq \alpha \leq 2$ ) fonksiyonlarının minimal baz takımı perdelenme sabitleri.....	IX
Çizelge E4.2. N atomu için $\Psi^\alpha$ ( $-10 \leq \alpha \leq 2$ ) fonksiyonlarının minimal baz takımı perdelenme sabitleri.....	IX
Çizelge E4.3. F atomu için $\Psi^\alpha$ ( $-10 \leq \alpha \leq 2$ ) fonksiyonlarının minimal baz takımı perdelenme sabitleri.....	X
Çizelge E4.4. B, N, O ve F atomları için $\Psi^2$ fonksiyonlarının ikili zeta baz takımı perdelenme sabitleri.....	X

<b>ŞEKİLLER</b>	<b>Sayfa No</b>
Şekil 1. İki elektronlu iki merkezli sistem.....	18
Şekil 2. İki merkezli durum için moleküler ve paralel koordinat sistemi.....	36
Şekil 3. İki merkezli durumda elektronun küresel ve eliptik koordinatları.....	38
Şekil 4. Argon atomu için HFR enerjisinin kullanılan $\Psi^\alpha$ fonksiyonuna göre değişimi.....	50
Şekil 5. $\Psi^2$ fonksiyonlarının üç merkezli çekirdeğe çekim integrali $\langle O(2s) \frac{1}{r(H_2)} H_1(1s) \rangle$ ve $\langle O(2p_z) \frac{1}{r(H_2)} H_1(1s) \rangle$ için toplamdaki terim sayısına göre seri açılımın yakınsaklığı.....	58
Şekil 6. $\Psi^2$ fonksiyonlarının üç merkezli Hibrit ve değiş-tokuş integralleri $\langle O(1s)O(1s)   H_1(1s)H_2(1s) \rangle$ ve $\langle O(1s)H_1(1s)   O(1s)H_2(1s) \rangle$ için toplamdaki terim sayısına göre seri açılımın yakınsaklığı.....	63
Şekil E5.1. <i>BH</i> molekülü için $\Psi^2$ fonksiyonları ile minimal bazda elde edilen toplam elektronik enerjinin çekirdekler arası mesafeye göre değişimi.....	XI
Şekil E5.2. <i>BH</i> molekülü için $\Psi^2$ fonksiyonları ile ikili zeta baz takımında elde edilen toplam elektronik enerjinin çekirdekler arası mesafeye göre değişimi.....	XI

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER:

**Adı Soyadı:** Ercan ŞAHİN

**Doğum Yeri:** Osmancık-ÇORUM

**Doğum Tarihi:** 01.11.1981

### EĞİTİM DURUMU:

**Lisans Öğrenimi** : Atatürk Üniversitesi, Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi, Fizik Öğretmenliği Bölümü (1998-2003)

**Yüksek Lisans Öğrenimi:** Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı (2004-2006)

**Bildiği Yabancı Diller** : İngilizce

### BİLİMSEL FAALİYETLER:

#### a) Yayınlar-SCI

- 1) I. I. Guseinov, B. A. Mamedov, M. Ertürk, H. Aksu ve **E. Şahin**, Application of Combined Hartree-Fock-Roothaan Theory to Atoms with an Arbitrary Number of Closed and Open Shells of Any Symmetry, Few Body Syst., 41 (2007) 211-220.
- 2) I. I. Guseinov, M. Ertürk, **E. Şahin** ve H. Aksu, Calculations of Isoelectronic Series of He Using Noninteger n-Slater Type Orbitals in Single and Double Zeta Approximations, Chinese J. Chem., 26 (2008) 213-215.
- 3) I. I. Guseinov, M. Ertürk, **E. Şahin**, H. Aksu ve A. Bağcı, Calculation of Negative Ions of B, C, N, O and F Using Noninteger-n Slater Type Orbitals, J. Chin. Chem. Soc., 55 (2008) 303-306.
- 4) I. I. Guseinov, **E. Şahin**, R. Aydın ve A. Bağcı, Use of Basis Sets of  $\Psi^\alpha$ -Exponential Type Orbitals in Calculation of Electronic Energies for One-Electron Diatomic Molecules by Single-Zeta Approximation, Phys. Scripta, 77 (2008) 045302.
- 5) I. I. Guseinov ve **E. Şahin**, Evaluation of One-Electron Molecular Integrals over Complete Orthonormal Sets of  $\Psi^\alpha$ -ETO Using Auxiliary Functions, Int. J. Quant. Chem., 110 (2010) 1803-1808.
- 6) I. I. Guseinov, M. Ertürk ve **E. Şahin**, Use of Combined Hartree-Fock-Roothaan Theory in Evaluation of Lowest States of  $K[Ar]4s^03d^1$  and  $Cr^+[Ar]4s^03d^5$  Isoelectronic Series over Noninteger n-Slater Type Orbitals, Pramana, 76 (2011) 109-117.

- 7) I. I. Guseinov ve **E. Şahin**, Evaluation of Two-Center Coulomb and Hybrid Integrals over Complete Orthonormal Sets of  $\Psi^\alpha$ -ETO Using Auxiliary Functions, J. Mol. Model., 17 (2011) 851-856.

**b) Ulusal/Uluslararası Toplantılarda Sunulan Bildiriler:**

- 1) I. I. Guseinov, Y. Ektiren, **E. Şahin** ve M. Ertürk, Bazı Hafif Atomlar için Hartree-Fock-Roothaan Yöntemi ile Multiplet Terim Enerjilerinin Hesaplanması, Türk Fizik Derneği 22. Ulusal Fizik Kongresi, 14-17 Eylül 2004, Bodrum/Türkiye (sözlü bildiri).
- 2) I. I. Guseinov, B. A. Mamedov, Z. Andıç ve **E. Şahin**, BH<sub>3</sub> Molekülünün Simetrik Özellikleri ve Temel Durumu için Hartree-Fock-Roothaan Denklemlerinin Çözümü, Atom-Molekül ve Çekirdek Sistemlerinin Yapıları ve Spektrumları Çalıştayı, 8-10 Temmuz 2005, Çanakkale/Türkiye (sözlü bildiri-tam metin).
- 3) I. I. Guseinov, B. A. Mamedov, **E. Şahin** ve Z. Andıç, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> Molekülünün Simetri Özelliklerine Bağlı Kuantum Mekaniksel İncelenmesi, Türk Fizik Derneği 23. Uluslararası Fizik Kongresi, 13-16 Eylül 2005, Muğla/Türkiye (sözlü bildiri).
- 4) I. I. Guseinov, B. A. Mamedov, M. Ertürk, H. Aksu ve **E. Şahin**, Use of Complete Orthonormal Sets of Exponential Type Orbitals in Hartree-Fock-Roothaan Theory, 6. Uluslararası Balkan Fizik Derneği Kongresi, 22-26 Ağustos 2006, İstanbul/Türkiye (poster bildiri).
- 5) I. I. Guseinov, B. A. Mamedov, A. Bağcı, **E. Şahin**, M. Ertürk, H. Aksu ve N. Özcan, Application of Hartree-Fock-Roothaan Theory to Atoms and Molecules with Arbitrary Number of Open Shells, Türk Fizik Derneği 24. Uluslararası Fizik Kongresi, 28-31 Ağustos 2007, Malatya/Türkiye (sözlü bildiri).
- 6) **E. Şahin**, I. I. Guseinov ve A. Bağcı, Use of  $\Psi^\alpha$ -Exponential Type Orbitals in Calculation of Electronic Energies for One-Electron Diatomic Molecules by Single-Zeta Approximation, Symposium on Advanced Methods of Quantum Chemistry and Physics, 2-6 Eylül 2007, Torun/Polonya (poster bildiri).
- 7) **E. Şahin** ve I. I. Guseinov, Evaluation of Two and Three Center Overlap Integrals over Complete Orthonormal Sets of  $\Psi^\alpha$ -ETOs, Türk Fizik Derneği 25. Uluslararası Fizik Kongresi, 25-29 Ağustos 2008, Bodrum/Türkiye (sözlü bildiri).
- 8) **E. Şahin**, Study of H<sub>2</sub> Molecule Using  $\Psi^\alpha$ -Exponential Type Orbitals, Türk Fizik Derneği 26. Uluslararası Fizik Kongresi, 24-27 Eylül 2009, Bodrum/Türkiye (sözlü bildiri).

- 9) **E. Şahin**, Study of Diatomic Molecules with  $\Psi^\alpha$ -Exponential Type Orbital Basis Sets, 9. Kimyasal Fizik Kongresi, 14-16 Ekim 2010, İYTE-İzmir/Türkiye (poster bildiri).
- 10) **E. Şahin**, Calculation of Multicenter Electron Repulsion Integrals over  $\Psi^\alpha$ -Exponential Type Orbitals Using Auxiliary Functions, Türk Fizik Derneği 27. Uluslararası Fizik Kongresi, 14-17 Eylül 2010, İstanbul/Türkiye (sözlü bildiri).

**c) Kazandığı Burslar/Ödüller**

TÜBİTAK Yurt İçi Doktora Bursu (2006-2011)

**İLETİŞİM:**

**E-posta Adresi:** ercensahin@yahoo.com