

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

HARTREE-FOCK-ROOTHAAN KURAMINDA
KESİRLİ BAŞ KUANTUM SAYILI ORBİTALLER
KULLANILARAK ATOM ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

Murat ERTÜRK

Fizik Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: **24/01/2011**

Tez Danışmanı:
Prof. Dr. İsrail HÜSEYİN

ÇANAKKALE
DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

Murat ERTÜRK tarafından **Prof. Dr. İsrail HÜSEYİN** yönetiminde hazırlanan “**HARTREE-FOCK-ROOTHAAN KURAMINDA KESİRLİ BAŞ KUANTUM SAYILI ORBİTALLER KULLANILARAK ATOM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

.....
.....
Yönetici

.....
.....
Jüri Üyesi

.....
.....
Jüri Üyesi

.....
.....
Jüri Üyesi

.....
.....
Jüri Üyesi

Sıra No:.....

Tez Savunma Tarihi:...../...../.....

.....
Müdür
Fen Bilimleri Enstitüsü

Hazırlanan bu Doktora tezi BAP tarafından 2007/85 no’lu projeden desteklenmiştir.

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.

Murat ERTÜRK

TEŞEKKÜR

Bu alıŐma sırasında bana yn gösteren ve destek olan danıŐmanım Prof. Dr. İsrail HÜSEYİN'e, hesaplamalar sırasında yardımlarını gördüğüm Prof. Dr. Bahtiyar MEHMETOĐLU'na teŐekkürlerimi sunarım. Ayrıca programların yapılmasında ve ortaya çıkan problemlerin ele alınmasında yardımcı olan çalışma grup arkadaşlarım Hüseyin AKSU ve Ercan ŞAHİN'e teŐekkürü bir borç bilirim.

Tez alıŐması süresince her zaman maddi ve manevi desteklerini gördüğüm eŐim Deniz'e, oğlum Ege'ye ve aileme Őükranlarımı sunarım.

Murat ERTÜRK

SİMGELER VE KISALTMALAR

i	Orbitalin numarası
n	Baş kuantum sayısı
n^*	Etkin baş kuantum sayısı
l	Yörüngesel kuantum sayısı
m	Manyetik kuantum sayısı
ζ	Perdelenme sabiti
$S_{lm}(\theta, \varphi)$	Reel küresel harmonikler
$Y_{lm}(\theta, \varphi)$	Kompleks küresel harmonikler
μ, β, γ	Varyasyonel parametreler
Z	Atom numarası-Çekirdeğin yükü
C_{qi}	Açılım katsayıları
\hat{h}	Tek elektronlu işlemci
\hat{G}	İki elektronlu işlemci
\hat{J}	Coulomb işlemcisi
\hat{K}	Değiş-tokuş işlemcisi
\hat{F}	Fock işlemcisi
ε	Orbitalin özdeğeri
f_i	i . orbital için katılım katsayısı
A_{kl}^{ij}, B_{kl}^{ij}	Çiftlenim izdüşüm katsayıları
L	Toplam yörüngesel kuantum sayısı
S	Toplam spin kuantum sayısı
S_{pq}	Örtme integrali
J_{kl}^{ij}	İki elektronlu Coulomb integrali
K_{kl}^{ij}	İki elektronlu değiş- tokuş integrali
ρ	Yoğunluk matrisi
$\Gamma(x)$	Gamma fonksiyonu
${}_2F_1(a, b, c; x)$	Gauss hipergeometrik fonksiyonu

$C^{L M }(lm, l'm')$ -GGK	Genelleştirilmiş Gaunt katsayısı
HF	Hartree-Fock
SHF	Sayısal Hartree-Fock
HFR	Hartree-Fock-Roothaan
$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r})$ -STO	Slater tipli orbital
$\chi_{n^*lm}(\zeta, \vec{r})$ -KİSTO	Kesir indisli Slater tipli orbital
$\Omega_{nlm}(\zeta, \vec{r})$ -GTO	Gauss tipli orbital
$G_{n^*lm}(\zeta, \mu, \vec{r})$ -GÜTO	Genelleştirilmiş üstel tipli orbital
KİSTOHK	Kesir indisli Slater tipli orbital-Hiperbolik kosinüs
DKİSTOHK	Değiştirilmiş Kesir indisli Slater tipli orbital- Hiperbolik kosinüs
SGÜTO	Sayısal integralli-Genelleştirilmiş üstel tipli orbital
$H_{n^*lm}(\zeta, \beta, \mu, \vec{r})$ -GÜTOHK	Genelleştirilmiş üstel tipli orbital-Hiperbolik kosinüs
$H_{n^*lm}(\zeta, \beta, \gamma, \mu, \vec{r})$ -DGÜTOHK	Değiştirilmiş Genelleştirilmiş üstel tipli orbital- Hiperbolik kosinüs
CDZ	Standart çift perdelenme sabiti yaklaşımı (Conventional Double-Zeta)
NDZ	Baş kuantum sayısı kesir sayı değerli çift perdelenme sabiti yaklaşımı (Noninteger Double-Zeta)
TZ	Üçlü perdelenme sabiti yaklaşımı (Triple-Zeta)
LCAO	Atom orbitallerinin çizgisel birleşimi
SCF	Öz Uyumlu Alan
V.O.	Virial oranı

ÖZET

HARTREE-FOCK-ROOTHAAN KURAMINDA KESİRLİ BAŞ KUANTUM SAYILI ORBİTALLER KULLANILARAK ATOM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Murat ERTÜRK

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. İsrail HÜSEYİN

24/01/2011, 125

Bu çalışmada, bazı çok elektronlu atomların temel durum enerjisi, orbital enerjileri, virial oranı gibi özellikleri, Hartree-Fock-Roothaan kuramının yeni önerilen denklemlerine dayalı olarak, hiperbolik kosinüs ve genelleştirilmiş üstel tipli fonksiyonların birleşiminden oluşan baş kuantum sayısı kesir değerli yeni baz fonksiyonları kullanılarak hesaplandı.

Tez çalışması iki bölüme ayrılarak yapıldı. Birinci bölümde, Hartree-Fock-Roothaan yönteminde yeni önerilen denklemlerin atomlar için analitik formülleri elde edildi. Bu formüller kullanılarak açık ve kapalı kabuklu atomlar için Hartree-Fock-Roothaan denklemlerinin genel programı yapılmıştır. Bu program kullanılarak atomların elektronik özellikleri için hesaplamalar yapıldı. Bu hesaplamalarda, baş kuantum sayısı kesir değerli baz fonksiyonları atom numaralarına göre incelendi.

İkinci bölüm çalışmalarında, literatürde bulunan baz fonksiyonları incelenerek daha etkin iki yeni baz fonksiyonu önerildi. Bu fonksiyonlar kullanılarak atomlar için toplam enerji hesaplama sonuçları elde edilip, literatürdeki benzer fonksiyonların sonuçları ile karşılaştırıldı. Yeni önerilen baş kuantum sayısı kesir değerli baz fonksiyonları kullanılarak denklemlerin analitik çözümü yapıldı ve bu fonksiyonların atomik hesaplamalardaki etkinlikleri literatürdeki diğer benzer çalışmalarla karşılaştırılarak incelendi.

Atom özelliklerinin belirlenmesindeki en önemli problemlerden biri de kullanılan baz fonksiyonlarındaki “en uygun” parametrelerin belirlenmesidir. Yapılan programlar aracılığıyla, toplam enerjinin minimum olması şartına bağlı olarak optimizasyon ile tüm parametreler elde edildi.

Elde edilen tüm sonuçlar, literatürde bulunan diğer sonuçlarla karşılaştırılarak Hartree-Fock-Roothaan yönteminde yeni denklemlerinin kullanılabileceği durumlar gösterilmiş ve önerilen baz fonksiyonlarının etkinliği belirlenmiştir.

Anahtar sözcükler : Hartree-Fock-Roothaan denklemleri, Çiftlenim-izdüşüm katsayıları, Baş kuantum sayısı pozitif kesir değerli Slater tipli fonksiyonlar, Baş kuantum sayısı pozitif kesir değerli genelleştirilmiş üstel tipli fonksiyonlar, Hiperbolik kosinüs fonksiyonu

ABSTRACT

INVESTIGATION OF ATOMIC PROPERTIES USING ORBITALS WITH NONINTEGER PRINCIPAL QUANTUM NUMBERS IN HARTREE-FOCK- ROOTHAAN THEORY

Murat ERTÜRK

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School

Chair for Physics Thesis of Ph.D.

Advisor: Prof. Dr. İsrail HÜSEYİN

24/01/2011, 125

In this study, properties of some multi-electron atoms, like the ground state energy, orbital energy and virial ratio, have been calculated on the suggested new equations of Hartree-Fock-Roothaan theory using new basis functions constructed from hyperbolic cosine and generalized exponential type orbitals with noninteger principal quantum numbers.

This thesis is divided into two parts. In the first part, the formulae of suggested new equations in Hartree-Fock-Roothaan theory were obtained. Using these formulae, the general programs for Hartree-Fock-Roothaan equations were written for the closed and open shell atoms. Electronic properties of atoms have been calculated by the use of these programs. In these calculations, the relationship between optimized parameters of basis functions with noninteger principal quantum numbers and atomic number was investigated.

In the second part of work, by examining the basis functions available in literature, two new more efficient basis functions are proposed. The results of total energy calculation have been obtained for atoms and compared with results of similar basis functions. The equations have been solved analytically using new basis functions and the efficiencies of these functions in atomic calculations were examined by comparing the similar works in literature.

One of the most important problems in the determination of atomic properties is determination of the optimum parameters. On the basis of minimum total energy requirement, the optimum parameters in the basis functions used have been obtained by employing the optimization process.

Usefulness of new equations in Hartree-Fock-Roothaan theory were demonstrated and efficiency of proposed basis functions have been determined by comparing the results obtained from this work and literature.

Keywords : Hartree-Fock-Roothaan equations, Coupling-projection coefficients, Noninteger n-Slater type orbitals, Generalized exponential type orbitals with noninteger principal quantum numbers, Hyperbolic cosine function

İÇERİK

	Sayfa
TEZ SINAVI SONUÇ FORMU.....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	v
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	ix
BÖLÜM 1 – GİRİŞ.....	1
1. Elektronik Yapı ve Çok Elektronlu Problem	1
1.1. Elektronik Yapı Hesaplamalarında Tarihsel Gelişim	2
1.2. Atomlar için Yöntem Arayışı.....	3
1.3. Varyasyon Yöntemi	4
BÖLÜM 2 – ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	9
2.1. Yaklaşım Yöntemleri.....	9
2.1.1. Atomik Hartree-Fock Kuramı	9
2.1.2. Hartree-Fock Denklemleri.....	11
2.1.3. Hartree-Fock-Roothaan Yöntemi	15
2.2. Baz Fonksiyonları	20
2.3. Baş Kuantum Sayısı Kesir Değerli Baz Fonksiyonları	23
2.4. Alternatif Üstel tipli Baz Fonksiyonları	25
BÖLÜM 3 – MATERYAL VE YÖNTEM.....	28
3.1. Yeni Hartree-Fock-Roothaan Denklemleri.....	28
3.2. Çiftlenim-İzdüşüm Katsayıları.....	33
3.3. Matris Elemanları.....	34
3.3.1. Genelleştirilmiş Üstel Fonksiyonlar için Analitik Matris Elemanları.....	37
3.3.2. Genelleştirilmiş Üstel Fonksiyonlar için Sayısal Matris Elemanları.....	54
3.3.3. Programlama ve Parametrelerin Elde Edilmesi.....	55
3.3.4. Genelleştirilmiş Üstel Fonksiyonlar ve Hiperbolik Kosinüs Fonksiyonları.....	58
3.3.5. GÜTOHK Fonksiyonlarının Matris Elemanları.....	59
3.3.6. Değiştirilmiş-Genelleştirilmiş Üstel Fonksiyonlar ve Hiperbolik	

Kosinüs Fonksiyonları.....	62
3.3.7. DGÜTOHK Fonksiyonlarının Matris Elemanları.....	63
BÖLÜM 4 – ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	67
4.1. Yeni Hartree-Fock-Roothaan Kuramının Sonuçları	67
4.1.1. Tam ve Kesir Sayı Değerli Slater Tipli Orbitaller.....	69
4.1.2. Kesir Sayı Değerli Genelleştirilmiş Üstel Tipli Orbitaller.....	87
4.1.3. Kısıtlanmamış Parametrelili Üstel Tipli Orbitaller.....	96
4.1.4. Hiperbolik Kosinüs Fonksiyonları ile KİSTO ve GÜTO Fonksiyonlarının Sonuçları.....	99
4.1.5. Değiştirilmiş Hiperbolik Kosinüs Fonksiyonları ile KİSTO ve GÜTO Fonksiyonlarının Sonuçları.....	105
BÖLÜM 5 – SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	115
KAYNAKLAR	121
Ekler.....	I
Çizelgeler.....	XVII
Şekiller.....	XXII
Özgeçmiş.....	XXIV

BÖLÜM I

GİRİŞ

1. Elektronik Yapı ve Çok Elektronlu Problem

19. yüzyılın sonlarında kuramsal fizikte gelinen nokta ve karşılaşılan problemlere çözüm arayışı, yepyeni bir düşünce ya da devrimsel diyebileceğimiz anlayışla, 20. yüzyılın başlarında tamamen değişmiştir. Kuantum mekaniğinin keşfiyle klasik fizikte anlaşılan problemlere ek olarak klasik fiziğin boş bıraktığı noktalar doldurulmuştur. Bu kaçınılmaz değişim, kuantum mekaniğinin keşfiyle olmuş ve tüm temel bilimleri etkilemiştir.

Kuantum mekaniği atom, molekül ve çekirdek dizgeleri ile atom altı parçacıklar dünyasının matematiksel aracı ve açıklayıcı kuramıdır. Kuantum mekaniksel dizgenin incelenmesi için sistemin durum fonksiyonunun $\Psi(\vec{r}, t)$ belirlenmesi gereklidir. Durum fonksiyonu, incelenen sistemin durumu hakkındaki tüm bilgiyi içerir. Başlangıç koşullarına göre durum fonksiyonu belirlenmiş bir kuantum mekaniksel sistemin zamana bağımlı durumunu bulmak için postulat şeklinde önerilmiş olan Schrödinger dalga denklemi

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

çözülmalıdır. Burada, \hat{H} Hamilton işlemcisidir ve sistemin Hamiltoniyeni olarak adlandırılır. Schrödinger denklemi, seçilen birkaç basit model problem dışında tam olarak çözülememektedir. Bu kuramdaki en önemli problem, kuantum mekaniğinin temel denklemi olan, Schrödinger dalga denkleminin tam çözümünün yapılmasıdır.

Kuantum mekaniğine göre, atom boyutlarında olan bir hacimde tutulan elektronun (ya da temel parçacığın) enerjisi ve açısal momentumu her reel sayı değerini alamaz ve bulunduğu koordinatlar kesin şekilde belirlenemez. Yalnız, elektronun (uzay koordinatlarına ve zamana bağlı olarak) herhangi bir noktada olma olasılığından söz edebiliriz ve bu olasılık yoğunluğunu şöyle yazabiliriz:

$$|\Psi(\vec{r}, t)|^2. \quad (1.2)$$

Bu formül, olasılık yoğunluğu ve doğrudan fiziksel anlamı olmayan dalga fonksiyonunun kendisi de olasılık genliği olarak bilinir.

Kimyasal elementin bütün özelliklerini taşıyan en küçük parçası olan atom ve en az iki atomdan oluşan moleküllere, yani dengeli dizgelere ait problemler, en basit yaklaşım olarak bağımsız elektronlar (veya perdelenmiş alan yaklaşımı) modeline dayanır. Elektronlararası etkileşmenin ihmal edildiği bu modelde sadece Pauli dışarlama ilkesi göz önüne alınmıştır. Bu durumda elektronlar atom orbitallerine yerleşerek elektron dizilimini oluştururlar. Elektronların bu orbitallerdeki hareketi birbirlerinden bağımsızdır. Dolayısıyla her bir elektron için Schrödinger denkleminin benzer denklemler elde edilir. Bu yaklaşım tek elektron yaklaşımı olarak ta adlandırılır. Bu model, kuantum mekaniğinin temel denklemleri olan Schrödinger denkleminin çok elektronlu dizgeler durumunda çözümü için günümüz deneysel verileriyle karşılaştırıldığında oldukça kaba olmasına rağmen, istenilen çözüm için yapılan ilk ve en önemli yaklaşımdır. Hartree (1928a, b) tarafından önerilen bu modelle başlayan çok elektronlu yapı hesaplamaları, günümüze dek elektronlararası etkileşmelerin dikkate alınmaya çalışılması için yeni yöntem arayışları, elektronun davranışını en iyi temsil eden fonksiyonların kullanılması ve hesaplamalar sırasında ortaya çıkan matematiksel güçlüklerin aşılması üzerine yapılmıştır. Tarihsel gelişim bir sonraki bölümde verilmiştir.

1.1 Elektronik Yapı Hesaplamalarında Tarihsel Gelişim

Schrödinger denkleminin çözümünün (yaklaşık yöntemlerle) yapılmasıyla başlayan elektronik yapı hesaplamaları, bilgisayar teknolojisindeki gelişmelerle orantılı olarak gelişmiştir. Kuantum mekaniğinin ilk uygulama alanı olarak atom fiziği ele alınmıştır. Atomların elektronik yapılarının anlaşılması Schrödinger denkleminin olabildiğince hassas çözümüne bağlıdır. Çünkü Schrödinger denklemleri birkaç basit ve temel fiziksel model problem (örneğin tek elektronlu atomlar) dışında tam olarak çözülememektedir. Yaklaşım yöntemleri, tam çözüme ulaşılmaya da, en doğru ve hassas sonuçları verecek şekilde seçilerek denklemlerin çözümleri yapılmaya çalışılmaktadır.

Özdeş parçacıklardan oluşan, çok elektronlu atom ve moleküllerin elektronik yapı hesaplamaları Hartree tarafından önerilen perdelenmiş alan yaklaşımında bağımsız elektronlar modeli ile başlamış ve günümüzde Kuantum Kimyası adıyla disiplinlerarası (katı hal fiziği, kuramsal kimya, moleküler biyoloji, kuantum eczacılık, ...) çalışmalarının yapıldığı bir temel bilim konusu olmuştur.

Kuantum mekaniğinin uygulama alanı olarak çok elektronlu atomlardan çok elektronlu moleküllere hiyerarşik bir yapı kurulmuş durumdadır. Bu yapıdaki en önemli taş atom orbitallerinin lineer kombinasyonu yönteminin uygulanması olmuştur. Çoğunlukla, günümüz çağdaş elektronik yapı hesaplamalarının temeli bu yöneme dayalı olarak yapılmaktadır.

Hartree tarafından önerilen perdelenmiş alan yaklaşımında, birbirleri ile etkileşmeleri ihmal edilen, bağımsız elektronlar modeline dayalı olarak kendi kendine uyumlu öz alan yöntemi, elektronların spin ve anti-simetrik dalga fonksiyonu özelliklerini içermemektedir. Fock (1930) ve Slater (1930a) tarafından, birbirlerinden bağımsız olarak, Hartree kuramında bu özelliklerin ve elektronların ayırt edilmezliği ilkesinin göz önüne alınarak modele eklenmesi gerektiği öne sürülmüştür. Hartree-Fock (HF) olarak adlandırılan bu modelde elektronik dizgenin antisimetrik özellik taşıyan determinant şeklindeki dalga fonksiyonu, Slater determinantı olarak adlandırılır. Bu determinant dalga fonksiyonu elektronik yapı hesaplamalarının temelini oluşturmaktadır. Böylece, atomik-moleküler sistemin özelliklerinin incelenmesi determinant dalga fonksiyonlarının belirlenmesine bağlı olmaktadır.

1.2. Atomlar İçin Yöntem Arayışı

Çağdaş hesaplamalı kuantum kimyasının temel ve en önemli amacı atom ve moleküllere ait özelliklerin hesaplanmasında verilerin kesin ve “hassas” bir şekilde belirlenmesini sağlamaktır. Hesaplamalardan bulunan bu verilerin hassasiyeti, deneysel veriler ya da diğer hesaplama verileriyle karşılaştırılarak belirlenir. En önemli amaç olan elde edilen verilerin hassasiyeti “en uygun” şekilde belirlenen parametre sayısı ile orantılıdır. Literatürden bilindiği gibi (Szabo ve Oustlund, 1996; Levine 2000), HF kuramında ihmal edilen korelasyon enerjisinin en iyi şekilde belirlenmesinde en uygun hale getirilmiş parametreler merkezi bir rol oynamaktadır. Aynı parametreler, farklı yöntemlerde kullanıldıklarında farklı sonuçlar verdiği için, kuantum kimyasal hesaplamaların kesinliği uygulanan yöneme bağlı olarak büyük değişiklikler göstermektedir. Bu durum günümüz kuramsal çalışmalarını en uygun yöntem arayışına ve hesaplamaya ait çalışmaları da en uygun parametrelerin elde edilmesine yöneltmiştir.

1970’lerin sonuna doğru atomların HF hesaplamalarının bilgisayar teknolojisindeki gelişmeler ile beraber hız kazandığı görülmektedir. Clementi (1974) tarafından elde edilen atomlara ait HF hesaplama tabloları bu durumu göstermektedir. Elde edilen tüm verilerin

tablolarda sunulduğu atomlara ait HF enerji değerleri oldukça hassas olarak elde edilmiştir. Bu tablolardaki veriler uzun yıllar referans kaynağı olarak hesaplamalarda kullanılmıştır.

Kullanılan yöntemler (*ab initio* yöntemleri) elektron sayısı arttıkça güçleşmektedir. Artan elektron sayısı, kuantum kimyasal hesaplamalarında karmaşık hale gelmesine neden olmaktadır. Bu karmaşık ve sorunlu hesaplamalardan kurtulmak için geliştirilen yöntemler üzerinde bazı yaklaşımlar ve ihmaller yapılmaktadır. Bu şekilde büyük moleküller üzerine çalışmalar yapmak deneysel verilerinde kullanılmasını gerektirmektedir. Bu durum yarı-deneysel ya da deneysel yöntemler olarak adlandırılır.

Kavram olarak “*ab initio*”, Schrödinger denkleminin çözümü için kullanılan varyasyonel veya pertürbativ yöntemlerde herhangi bir yaklaşım yapılmamasıdır. Bu durum bazı integrallerin ihmal edildiği veya yaklaşık değerlerinin alındığı yarı-deneysel yöntemlerden ve deneysel verilerin kullanıldığı ya da bazı parametrelerin deneyden elde edilerek uygulandığı deneysel yöntemlerden, Schrödinger denklemine tam ve nesnel bir çözüm getirmeye çalışmasıyla ayrılmaktadır.

Elektronik yapı hesaplamalarında sıkça karşılaşılan temel sabitler pratik açıdan aşağıdaki gibi kabul edilir:

$$\hbar = m_e = |e| = 4\pi\epsilon_0 = 1 . \quad (1.2.1)$$

Böylece enerji “Hartree atomik birimlerinde” hesaplanmış olur ve 1hartree = 27.21 eV. Bu durumda (1.1) ile verilen Schrödinger dalga denklemi

$$\left[-\sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{Z}{r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j(\neq i)=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (1.2.2)$$

şeklinde elde edilir. Yukarıdaki denklem zamandan bağımsız Schrödinger denklemi olarak adlandırılır ve elektronik yapı hesaplamaları çoğunlukla zamandan bağımsız denklemin çözülmesiyle ilgilidir.

1.3. Varyasyon Yöntemi

Atomik veya moleküler sistemlerin çözümünde varyasyon hesabı, sistemin temel enerji seviyesinin (enerjinin minimum değerine karşılık gelen en düşük enerji)

hesaplanmasında yaygın olarak kullanılır. Sistemin beklenen temel durum enerjisi E için yazılan integral ifadesi

$$E = \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \quad (1.3.1)$$

sistemin en düşük enerjiye sahip, yani temel enerji düzeyi olan W_0 için en üst (en yakın) sayısal değeridir. Bu integral hesabında ϕ varyasyonel fonksiyon olarak adlandırılır. ϕ fonksiyonu seçimi keyfidir fakat ne kadar hassas olarak gerçek dalga fonksiyonuna Ψ_0 yakın seçilirse, E enerji ifadesi de o ölçüde tam enerji ifadesine, W_0 , yaklaşır:

$$E = \int \Psi_0^* \hat{H} \Psi_0 d\tau = W_0 \quad (1.3.2)$$

ve

$$\hat{H} \Psi_0 = W_0 \Psi_0. \quad (1.3.3)$$

Eğer seçilen ϕ fonksiyonu tam olarak Ψ_0 gerçek fonksiyona eşit değilse, normalleştirilmiş ϕ fonksiyonu bilinen tam ortonormal fonksiyonların serisi olarak ifade edilebilir:

$$\phi = \sum_k a_k \phi_k, \quad (1.3.4)$$

ve burada açılım katsayıları $\sum_k a_k^* a_k = 1$ eşitliğini sağlar. (1.3.4) ifadesi (1.3.2)'de kullanılırsa, enerji için

$$E = \sum_k a_k^* a_k W_k \quad (1.3.5)$$

elde edilir. Bu durumda a_k için özdeğer denklemi aşağıdaki gibi elde edilir:

$$\hat{H}\phi_k = W_k\phi_k. \quad (1.3.6)$$

Bu denklemin her iki tarafından elde edilmesi istenen W_0 en düşük enerji değerini çıkarırsak

$$E - W_0 = \sum_k a_k^* a_k (W_k - W_0) \quad (1.3.7)$$

denklemini elde edilir. Bu denklem incelendiğinde, k indisinin tüm değerlerinde W_k değerleri W_0 değerinden büyük ya da eşit olabilir ve $a_k^* a_k$ katsayıları pozitif değerli ya da sıfır olabilir. Bu durumda (1.3.7) denkleminin sağ tarafı pozitif veya sıfır olabilir. Bu yüzden

$$E \geq W_0 \quad (1.3.8)$$

şeklinde gösterimle varyasyonel fonksiyonla hesaplanan enerjinin her zaman tam enerji değerinden farklı olduğu ve W_0 değerine en yakın şekilde hesaplanabileceğini ispatlar. Bu durumda varyasyonel fonksiyonda varyasyon parametrelerini artırarak tam çözüme yaklaşmaya çalışılır. Bu şekilde yukarıda tanımlanan varyasyon yöntemi, kuantum kimyasal hesaplamalarda yaklaşık enerji değeri ve yaklaşık dalga fonksiyonun elde edilmesi için çok sık olarak uygulanır.

Özellikle doğrusal (linear) varyasyon yöntemi, bu yöntemde seçilen deneme Φ fonksiyonu bilinen fonksiyonların birleşimlerinden (kombinasyonlarından) oluşturulur, elektronik yapı hesaplamalarında önemli yer tutar. Oluşturulan deneme fonksiyonu

$$\Phi = \sum_{k=1}^M C_k \phi_k \quad (1.3.9)$$

şeklinde bir sonlu toplamla ifade edilir. Bu durumda enerjinin minimumluğundan M tane lineer denklemden oluşan, homojen lineer denklem sistemi bulunur.

$$\sum_{j=1}^M C_j (H_{kj} - S_{kj} E) = 0, \quad 1 \leq k \leq M. \quad (1.3.10)$$

Buradaki nicelikler,

$$H_{kj} = H_{jk}^* = \int \phi_k^* \hat{H} \phi_j d\tau, \quad (1.3.11)$$

$$S_{kj} = S_{jk}^* = \int \phi_k^* \phi_j d\tau \quad (1.3.12)$$

şeklinde, \hat{H} Hamilton operatörü olmak üzere, enerji H_{kj} ve örtme S_{kj} matris elemanlarıdır. Bu denklem sistemlerinin aşikâr çözümü katsayılar matrisinin determinantının sıfıra eşitlenmesi ile yapılabilir. Bu durumda enerji için M tane kökü olan seküler denklem elde edilir,

$$\left| (H_{kj} - S_{kj}E) \right| = 0. \quad (1.3.13)$$

Tam özdeğer değerine yaklaşmak için (1.3.9)'daki M değeri daha fazla sayıda bağımsız bilinen ϕ fonksiyonu eklenecek şekilde artırılır.

Varyasyon yönteminin uygulanmasında önemli bir sorun ortaya çıkar. Uygulanan sistemin tam çözümüne yakın olacak şekilde bir sonuç elde edilmesine rağmen, elde edilen çözümün tam çözüme ne kadar yakın olduğu hakkında bilgi verilmez. Yinede enerji hesaplamalarında ilk yaklaşım olarak varyasyon ilkesinde faydalanıldıktan sonra tedirginlik (pertürbasyon) kuramı kullanılarak tam çözüme yaklaşılmaya çalışılır. Bu yüzden varyasyon yöntemi kuantum kimyasal hesaplamalarda yaklaşık olarak dalga fonksiyonunu elde etmek için yaygın olarak kullanılır.

Kuantum kimyasal hesaplamalar yaygın olarak varyasyonel bir yöntem olan HF ile başlamaktadır. Günümüzde bu yöntem, yine varyasyonel yöntemler olan elektron dizilim etkileşmesi (Configuration interaction) veya Couple Cluster olarak adlandırılan hesaplama teknikleriyle geliştirilmiş ve olağan (rutin) hesaplama çalışmaları olarak yapılmaktadır (Jensen 1999, Lewars, 2003). Elektron korelasyon hesaplarını içeren HF seviyesinden sonraki çalışmalar günümüz hesaplamalı kimyasının en önemli problemlerinden birini oluşturmaktadır. Değişik yol ve yöntemler üzerinde yapılan çalışmalar varyasyonel veya pertürbative olarak ayrı ayrı geliştirilmeye çalışılmaktadır.

Varyasyonel HF denklemlerinin sayısal çözümü yerine analitik çözümü, Roothaan (1951) ve Hall (1951) tarafından, birbirlerinden bağımsız olarak, geliştirilen moleküler

orbital yöntemi ya da atom orbitallerinin lineer kombinasyon yöntemi olarak adlandırılan yöntem ile yapılmaktadır. Günümüzde bu yöntem Hartree-Fock-Roothaan yöntemi olarak anılmaktadır ve atom orbitalleri olarak seçilecek baz fonksiyonlarına göre hesaplama sonuçları değişmektedir. Bu tez çalışmasında, Hartree-Fock-Roothaan yönteminde yeni önerilen denklemler kullanılarak açık kabuklu atomların temel durum enerjileri hesaplanmıştır. Açık kabuklu atomlar için yapılan hesaplamaların sonuçları literatürde kullanılan diğer yöntemler ile yapılan hesaplama sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

Hesaplama sonuçlarını iyileştirmek ve HF sayısal sonuçlarına daha yakın sonuç elde etmek için seçilen baz fonksiyonlarının kalitesinin artırılması için çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucu hiperbolik kosinüs fonksiyonu ve genelleştirilmiş üstel fonksiyonun birlikte kullanıldığı yeni baz fonksiyonları hesaplamalar için geliştirilmiştir. Yeni önerilen denklemlere göre atomların temel durum enerji hesaplamaları literatürde bulunan baz fonksiyonları olan Slater ve Gaussyan tipli fonksiyonlar ve yeni geliştirilen hiperbolik kosinüs fonksiyonları ile yapılarak karşılaştırılmıştır. Böylece yeni baz fonksiyonlarının etkinliği belirlenmiştir.

BÖLÜM II

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Yaklaşım Yöntemleri

Literatürden bilindiği gibi, çok elektronlu atomların özelliklerinin hesaplanmasında yaklaşım yöntemleri kullanılır. Bunun için, genellikle, Schrödinger'in hidrojene benzer atomlar için bulduğu dalga fonksiyonlarından yararlanır (Zener ve Guillemin, 1930). Yaklaşım yöntemleri arasında en kullanışlı ve deneylerle uyumu en iyi olan yöntem Hartree (1928a, 1957) tarafından önerilmiştir. Birbirinden bağımsız hareket ettiği varsayılan bağımsız elektronlar modelinde veya Hartree yöntemine göre, çok elektronlu atomun dalga fonksiyonu, serbest hareket eden tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımından oluşturulduğundan dolayı ayırt edilmezlik ilkesini (Pauli ilkesini) sağlamamaktadır. Ayırt edilmezlik ilkesini de sağlayacak şekilde bu yöntem, elektronların spin özelliği dikkate alınarak, Fock (1930) tarafından geliştirilmiştir ve literatürde HF yöntemi olarak adlandırılmıştır.

Öz uyumlu alan yöntemi olarak bilinen HF yöntemi, çok elektronlu atom, molekül ve katı cisim elektronik yapı dizgelerinin incelenmesinde basit fakat en önemli yöntemlerden biri olmuştur. Bu yöntem elektronlararası etkileşmeleri içermemekle beraber, çok elektronlu dizgenin özelliklerini incelemek için başlangıç noktası olarak kabul edilir. Bu temel yöntem, günümüz deneysel çalışmalarına göre yetersiz kalmalarına rağmen, çağdaş yöntemlerin temelini oluşturmaktadır.

Hartree tarafından önerilen öz uyumlu alan yönteminin amacı çok elektronlu atom ya da molekül dizgeleri için yazılan Schrödinger denklemini

$$\hat{H}\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = E\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (2.1)$$

tek elektronlu çözümü yapılan bir Schrödinger denklemine indirgemek olmuştur.

2.1.1 Atomik Hartree-Fock Kuramı

(1.2.2) ile verilen Schrödinger denkleminin tam çözümü karmaşık yapıdaki elektronlararası etkileşmeler nedeniyle yapılamamaktadır. Tam çözüm yerine yaklaşımlar kullanıldığında ise en iyi yöntem olarak istenilen Ψ fonksiyonu varyasyon ilkesinin

uygulanmasıyla elde edilir. Bu durumda elde edilen çözüm fonksiyonu yaklaşık olarak $\Psi \equiv \Phi$ olduğu kabul edilir.

HF kuramında çok elektronlu dizgenin dalga fonksiyonu, özdeş parçacıkların ayırt edilemezlik ilkesine dayalı olarak, Slater determinant dalga fonksiyonu ile verilir:

$$U = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_{n_1}(x_1) & u_{n_2}(x_1) & \cdot & \cdot & \cdot & u_{n_N}(x_1) \\ u_{n_1}(x_2) & u_{n_2}(x_2) & \cdot & \cdot & \cdot & u_{n_N}(x_2) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ u_{n_1}(x_N) & u_{n_2}(x_N) & \cdot & \cdot & \cdot & u_{n_N}(x_N) \end{vmatrix}. \quad (2.1.1)$$

Burada her bir elektron için dalga fonksiyonu, tek elektronlu $u_n(x)$ atom-spin orbitalleri olarak tanımlanır:

$$u_n(x) = u_i(\vec{r})u_{m_s}(\sigma), \quad (2.1.2)$$

ve koordinatlara bağlı $u_n(\vec{r})$ ve spin durumunu gösteren $u_{m_s}(\sigma)$ fonksiyonları

$$u_i(\vec{r}) = u_{nlm_l}(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (2.1.3)$$

$$u_{m_s}(\sigma) = \delta_{m_s, \sigma} \quad (2.1.4)$$

şeklinde tanımlanır. Burada, $n \equiv im_s$, $i \equiv nlm_l$, $x \equiv \vec{r}\sigma$ ve $\vec{r} \equiv xyz$ indisleri ile tek elektronlu dalga fonksiyonları uzay koordinatlarına ve spin koordinatlarına ayrılarak ifade edilmiş olur.

Burada x parçacığın uzay ve spin koordinatlarını göstermektedir. N parçacık sayısı olmak üzere, $\sqrt{N!}$ dalga fonksiyonunu normalleştirmek için olan katsayıdır. Determinant şeklinde yazılan dalga fonksiyonunun özelliği olarak iki elektronun kuantum sayısı aynı olduğu durumda ($n_1 \equiv n_2$), determinantın iki sütunu da aynı olacağı için determinantın değeri sıfırdır. Bu durum özel olarak Pauli dışarlama ilkesi olarak adlandırılır. Pauli

ilkesini koordinatlara göre de söyleyebiliriz. İki elektronun koordinatları aynı ($x_1 \equiv x_2$) olduğu durumda, determinantın iki satırı aynı olur ve determinant yine sıfıra eşit olur. Pauli dışarlama ilkesini içeren Slater determinanı, bağımsız elektron modeline ek olarak, bağımlı elektronlar durumunda da geçerlidir.

(2.1.1) ile verilen determinant dalga fonksiyonu kullanılarak, en küçük etki ilkesine göre $u_n(x)$ tek elektronlu dalga fonksiyonları için denklemler elde edilmeye çalışılır. Toplam enerjii minimum verecek şekilde

$$\delta E(u_n(x)) = 0 \quad (2.1.2)$$

şartından $u_n(x)$ tek elektronlu dalga fonksiyonları için Lagrange denklemleri bulunur. Bu denklemlere HF denklemleri denir.

HF denklemleri integro-diferansiyel denklemlerdir. Bu konuda detaylı bilgi ve çıkarımlar için, kapalı kabuklu HF yöntemleri için Pablo ve Alonso (2007) ve açık kabuklu HF yöntemleri Krebs (1999) derleme çalışmalarına bakılmalıdır. Kuramın temelleri ile ilgili detaylı bilgiler Hartree (1957), Slater (1960) ve F. Fischer (1977) çalışmalarında bulunabilir. Ayrıca ders kitabı olarak, Szabo-Oustlund (1996) ve Levine (2000) kaynaklarına detaylı matematiksel inceleme için bakılabilir.

Bu tez çalışmasında Roothaan (1951) tarafından önerilen analitik çözüm üzerinde durulmuş ve analitik çözüm için literatürde uygulanan yöntem sonraki bölümde verilmiştir.

2.1.2. Hartree-Fock Denklemleri

Hartree atomik birimlerde (a.u.) sadece elektriksel etkileşmeleri dikkate aldığımız durumda, spinden bağımsız, N elektronlu atomun Hamiltoniyeni tek ve iki elektronlu işlemcilerle bağı olarak Z atomun numarasını göstermek üzere:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{Z}{r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j(\neq i)=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.1.2.1)$$

olarak alınabilir. Burada atom çekirdeğinden olan uzaklığa göre, i . elektronun koordinatı r_i ile elektronlar arası mesafede $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ ile gösterilmiştir. $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ ile belirlenen iki elektronlu işlemci yüzünden N elektronlu atom için Schrödinger denklemi tam olarak

çözülemez. HF yaklaşım yöntemleri uygulanırken Hamiltoniyendeki iki elektronlu etkileşme potansiyel işlemcisi yaklaşık olarak alınan tek elektronlu potansiyel ile yer değiştirir ve N elektronlu atom için etkin Hamiltoniyen

$$\hat{H}^{etkin} = -\sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{Z}{r_i} - V_i^{etkin}(r_i) \right] \quad (2.1.2.2)$$

ile gösterilir. Bu Hamiltoniyen için öz fonksiyonlar $u_n(x)$ tek elektronlu ortonormal dalga fonksiyonlarının çarpımından oluşturulan (2.1.1) ile verilen Slater determinantlarıdır.

Genel olarak kapalı kabuklu atomlar veya onların iyonları ($Z \cong N$) için V_i^{etkin} potansiyeli merkezci potansiyel kabul edilir. Açık kabuklu atomlar için bu yaklaşım her zaman geçerli değildir ve atomun durumu tek bir Slater determinantı ile temsili kaba bir yaklaşım olarak kalır.

Kapalı kabuklu atomun enerji ifadesi için, pertürbasyon yönteminin sıfırncı yaklaşımında (2.1.1) ile verilen determinant dalga fonksiyonu kullanılır. Bu determinant dalga fonksiyonu çok elektronlu kapalı kabuklu atomlar için tekdir. Atomun enerjisini bulmak için determinant dalga fonksiyonlarına göre matris elemanları hesaplanmalıdır

$$E = \int U^* \hat{H} U d\tau. \quad (2.1.2.3)$$

Burada $d\tau$ uzay koordinatlarına bağlı integrallemeyi ve spin koordinatlarına göre toplamı göstermektedir. Bu işlemler yapıldığında, spine bağlı olmayan, HF enerji ifadesi kapalı kabuklu atomlar için

$$E(^1S) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} h_i + \sum_{i,k=1}^{N/2} (2J_{kk}^{ii} - K_{kk}^{ii}) \quad (2.1.2.4)$$

ile verilir (Szabo ve Oustlund, 1996; Levine 2000; Cramer (2004). Burada N elektron sayısı olmak üzere, h_i kinetik enerji ve nükleer çekim integralinden oluşan tek elektronlu integrali göstermektedir. J_{kk}^{ii} ve K_{kk}^{ii} ise sırasıyla Coulomb ve değiş-tokuş (exchange) integralleridir. Bu integrallerde bulunan işlemciler, (2.1.2.1) denklemindeki tek toplama ait

olan kısımdaki işlemciler tek elektronlu işlemci (\hat{h}) ve iki toplamlı kısma ait olan işlemciler de iki elektronlu işlemci olarak adlandırılır. Bu işlemciler cinsinden integraller aşağıdaki gibi tanımlanırlar:

$$h_i = \int u_i^*(\vec{r}_1) \hat{h} u_i(\vec{r}_1) dv_1, \quad (2.1.2.5)$$

$$J_{kk}^{ii} = \iint u_i^*(\vec{r}_1) u_k^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} u_i(\vec{r}_1) u_k(\vec{r}_2) dv_1 dv_2, \quad (2.1.2.6)$$

$$K_{kk}^{ii} = \iint u_i^*(\vec{r}_1) u_k^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} u_k(\vec{r}_1) u_i(\vec{r}_2) dv_1 dv_2. \quad (2.1.2.7)$$

Elde edilen (2.1.2.4) denkleminde (2.1.2.5), (2.1.2.6) ve (2.1.2.7) ifadeleri yerleştirildiğinde toplam enerjinin u_i ile gösterilen atom orbitallerine bağlı olduğu görülür. Bu atom orbitalleri de $\delta \int u_i^* u_k dv = \delta_{ik}$ diklik şartını sağlamalıdır. Bu özellik dikkate alınarak, varyasyon ilkesi toplam enerjinin (2.1.2.4) ile verilen ifadesine uygulandığında $\delta E = 0$, atom orbitalleri için HF denklemleri bulunur. Burada yapılacak işlemde yani bağımlı varyasyonları elemek için, Langrange'ın belirsiz çarpanlar yönteminden faydalanılarak (Szabo ve Oustlund, 1996) $\lambda_{ki} = 2\varepsilon_{ki}$ seçilir. Bu çarpan normalleştirilmiş orbitallerin bağımsızlığı için bu şekilde seçilebilir. Bu durumda HF denklemleri

$$\hat{F}u_i = \sum_s u_s \varepsilon_{si} \quad (2.1.2.8)$$

olarak bulunur. Bu denklemi özdeğer problemi olarak çözmek için üniter-birimsel dönüşümlerden faydalanılır $Q^\dagger Q = Q Q^\dagger = I$. Bu dönüşümler sonrası

$$\hat{F}' = \hat{F} \quad \text{ve} \quad \varepsilon' = Q^\dagger \varepsilon Q \quad (2.1.2.9)$$

olduğu görülerek, yani toplam enerji ve orbital enerji değeri bu dönüşümler altında değişmediğinden, integro-diferansiyel HF denklemleri

$$\hat{F}u_i = \varepsilon_i u_i \quad (2.1.2.10)$$

şeklinde orbitallere (i orbitali göstermektedir) bağlı olarak elde edilir. Burada \hat{F} Fock işlemcisi aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\hat{F} = \hat{h} + \hat{G}, \quad \hat{h} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} \quad \text{ve} \quad \hat{G} = \sum_k (2\hat{J}_{kk} - \hat{K}_{kk}). \quad (2.1.2.11)$$

Burada \hat{h} tek elektronlu işlemciyi gösterirken, \hat{G} iki elektronlu işlemcisi içindeki Coulomb ve değiş-tokuş işlemcileri sırasıyla:

$$\hat{J}_{kk}(\vec{r}_1)\varphi(\vec{r}_1) = \left(\int \frac{u_k^*(\vec{r}_2)u_k(\vec{r}_2)}{r_{12}} dv_2 \right) u_i(\vec{r}_1), \quad (2.1.2.12)$$

$$\hat{K}_{kk}(\vec{r}_1)\varphi(\vec{r}_1) = \left(\int \frac{u_k^*(\vec{r}_2)u_i(\vec{r}_2)}{r_{12}} dv_2 \right) u_k(\vec{r}_1) \quad (2.1.2.13)$$

şeklinde tanımlanırlar.

(2.1.2.10) ile verilen atom orbitalleri u_i için HF denklemleri enerjinin minimumluğu şartına göre yinelemeli (iterasyon) yöntem kullanılarak sayısal olarak çözülebilir.

Orbitallerin enerjileri (2.1.2.10) denklemi yardımı ile bulunabilir. Bu denklemin her iki tarafı u_i^* ile çarpılıp integrali alınarak

$$\varepsilon_i = \int u_i^* \hat{F}u_i dv = h_i + \sum_k^n (2J_{kk}^{ii} - K_{kk}^{ii}) \quad (2.1.2.14)$$

integrali alınarak bulunabilir ve toplam enerji ifadesi ile bağlantısı için bu denklemin her iki tarafından orbitallere kadar toplam alınıp 2 ile çarpılarak (2.1.2.4) denklemine benzetilmeye çalışılırsa aşağıdaki gibi bir fazla terimin ortaya çıktığı görülür:

$$2 \sum_{i=1}^n \varepsilon_i = 2 \sum_{i=1}^n h_i + 2 \sum_{ik}^n (2J_{kk}^{ii} - K_{kk}^{ii}) = 2 \sum_{i=1}^n h_i + \sum_{ik}^n (2J_{kk}^{ii} - K_{kk}^{ii}) + \sum_{ik}^n (2J_{kk}^{ii} - K_{kk}^{ii}). \quad (2.1.2.15)$$

Bu eşitlikten görüldüğü gibi

$$E = 2 \sum_{i=1}^n \varepsilon_i + \sum_{ik}^n (2J_{kk}^{ii} - K_{kk}^{ii}) \quad (2.1.2.16)$$

şeklinde elde edilir. Buradan açıkça görüleceği üzere toplam enerji, sadece orbitallerin enerjileri toplamına eşit değildir $\left(E \neq \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \right)$.

HF denklemlerinin çözümünden, Koopmans kuramına göre (1934), elektron bulunan en dıştaki orbitalin (HOMO) enerjisinin ε_i yani Fock işlemcisinin özdeğerlerinin negatif işaretli durumu yaklaşık olarak yine bu i numaralı orbitalin iyonlaşma enerjisine (İE) eşittir. İyonizasyon potansiyeli olarak adlandırılan $-\varepsilon_i$ aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$I = E(N-1) - E(N) \simeq -\varepsilon_i. \quad (2.1.2.17)$$

Yine kurama göre, elektron olmayan en düşük seviyedeki orbitalin (LUMO) enerjisinin negatif değeri (virtual orbital), elektron ilgisine (Eİ) (affinity) eşittir. Bu durumda hesaplama için aşağıdaki formülden yararlanılır:

$$A = E(N) - E(N+1) \simeq -\varepsilon_{i+1}. \quad (2.1.2.18)$$

Fakat bulunan İE ve Eİ değerleri korelasyon içermeyen hesaplamalardan dolayı oldukça kaba olarak elde edilmektedir. Bu yüzden kullanışlı değildir ve sadece detay gerektirmeyen durum için, genel duruma bakmak için, hesaplanabilir.

2.1.3. Hartree-Fock-Roothaan Yöntemi

HF denklemlerinin sayısal olarak çözülmesi, analitik dalga fonksiyonu ifadesi gerektiren, atom ve moleküllerin özelliklerinin hesaplanmasında kullanılamaz. Kuantum kimyasal hesaplamalarda en fazla kullanılan yöntem atom orbitallerinin doğrusal kombinasyonu olarak adlandırılan LCAO (Linear Combinations of Atomic orbitals, genel

olarak atom-molekül için MO-LCAO) (Roothaan, 1951) yöntemi olmaktadır. Atomlar için sayısal çözüm en hassas ve kesin çözüm olmakla birlikte moleküllere ait özelliklerde elverişsiz durumdadır. Dalga fonksiyonunun analitik ifadesi yerine bulunan sayısal ifadeler ile özelliklerin hesaplanması mümkün değildir. Dalga fonksiyonunun analitik ifadesini elde etmek için LCAO yöntemi HF kuramında kullanılarak, sayısal çözüm yerine analitik çözüm yapılır. Moleküllere ait özelliklerin hesaplanması analitik çözüm gerektirdiğinden, atomlar için hesaplamalara da bu yöntem kullanılarak başlanır. Bu yöntemin atomlar için elde edilen sonuçları moleküllerin hesabında veri olarak kullanılmaktadır.

Atomik-moleküler kuantum mekaniksel hesaplamalar, LCAO yönteminde olduğu gibi, u_i ile belirtilen atomik veya moleküler orbitallerin oluşturulmasıyla başlar. u_i orbitalleri önceden seçilen, analitik ifadesi olan temel-taban (baz) fonksiyonlarının doğrusal kombinasyonları olarak seri ile açılımı yapılarak başlatılır. Elektronik dizgeyi temsil eden ve Slater determinant dalga fonksiyonunu oluşturan tek elektronlu orbitaller u_i , bir lineer kombinasyon ile seçilen baz fonksiyonlarına açılımı yapılarak yaklaşımda bulunulur:

$$u_i = \sum_q^m \chi_q C_{qi} \cdot \quad (2.1.3.1)$$

Burada i atom orbitalini ve $q \equiv nlm$ kuantum sayılarını göstermek üzere, $1 \leq i \leq n$ ($n = N/2$, N elektron sayısı) ve $m \geq n$ sınır koşulları vardır. $m \geq n$ ifadesi de açılımın üst sınırının varolan orbital sayısına eşit veya büyük olmasını gerektirir. Eğer $m = n$ şeklinde üst sınır belirlenirse, yani her orbital için bir tane χ_q baz fonksiyonu seçilirse minimal baz yaklaşımı yapılmış olur. $m > n$ durumu böylece genişletilmiş baz yaklaşımını belirtmektedir. Burada, χ_q çözümü yapılacak probleme en uygun seçilen baz fonksiyonu ve C_{qi} ise açılım katsayılarıdır. Günümüzde atom ve moleküllerin elektronlarının özelliklerine bağlı olayların incelenmesinde kullanılan dalga fonksiyonları, (2.1.3.1) ile verilen atomik orbitallerin doğrusal kombinasyonlarından oluşturulur (LCAO).

Tek elektronlu fonksiyon için yazılan özdeğer denklemi

$$\hat{h}u_i = \varepsilon_i u_i, \quad (2.1.3.2)$$

(2.1.3.1) bağıntısı kullanılarak yazılan lineer kombinasyon ile matris özdeğer denklemi

$$hc_i = Sc\varepsilon_i \quad (2.1.3.3)$$

şeklini alır. Burada ε_i , i numaralı orbitalin enerjisini ve S ise örtme matrisini göstermektedir. Örtme matrisi integral olarak

$$S_{pq} = \int \chi_p^*(\vec{r})\chi_q(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (2.1.3.4)$$

ifadesiyle verilir. Örtme integralinin hesaplanması atom ve molekülün özelliklerinin incelenmesinde özel bir öneme sahiptir. Dolayısıyla seçilecek olan baz fonksiyonları da örtme integrali için önemli bir seçimdir.

(2.1.3.1) ile verilen ifadeye göre, baz fonksiyonlarından oluşturulan kümeye baz kümesi denir. Baz kümeleri oluşturulurken seçilmesi gereken baz fonksiyonlarında, χ_q , üç temel özellik aranır. Bu özellikler hesaplamanın duyarlılığını ve süresini belirlemektedir:

1) Elektronun davranışını atomik dizge içinde temsil edebilmesi; çekirdeğe çok yakın iken dalga fonksiyonunun türevinin süresiz olması (Kato, 1957) ve çok uzak durumlarda üstel fonksiyon şeklinde azalması (Agmon, 1982)

2) Serbestlik derecesi olarak belirlenmesi gereken varyasyonel parametre sayısı

3) İntegrallerin hesaplanabilirliği

Kuantum kimyasında klasikleşmiş (baskın ve yaygın olarak) şekilde Slater ($e^{-\zeta r}$) tipli ve Gauss tipli ($e^{-\zeta r^2}$) fonksiyonlar kullanılmakla beraber, problemin yapısına göre daha etkin başka fonksiyonlar da baz fonksiyonu olarak kullanılmaktadır (Bishop ve Leclerc, 1972). Bu yöntemde belirlenen baz fonksiyonları üzerinden integraller hesaplanabilirken, açılım katsayıları (C_{qi}) varyasyonel katsayılar olduklarından kendi kendine uyumlu alanın, yani enerjinin minimumluk şartına bağlı olarak çözülen HF denklemlerinin iterasyona dayalı çözümünde aranılan açılım katsayılarıdır.

LCAO yönteminde, (2.1.3.1) denkleminde görüldüğü gibi atom orbitalleri en azından bir baz fonksiyonu (χ_p) ile temsil edilmelidir. Bu şekilde en az bir tane baz fonksiyonunun kullanıldığı hesaplamalara minimal baz kümesi hesaplamaları denir.

Örneğin, minimal baz kümesi karbon atomu için lineer kombinasyonda 5 tane $(1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z)$ fonksiyon seçilerek gösterilir.

Bu şekilde (2.1.3.1) ile tanımlanan seri açılım yönteminde, açılımda kullanılan fonksiyon sayısı, yani varyasyonel parametreler, arttıkça atomik orbitalin temsil durumu iyileşecektir. Açılımda kullanılan baz fonksiyonu sayısı her bir orbital için iki tane olarak seçilirse baz kümesi çift perdelenme sabiti (double-zeta) kümesi olarak adlandırılır. Çift perdelenme sabiti kümesinde her bir orbital, iki tane farklı perdelenme sabitine sahip baz fonksiyonunun doğrusal kombinasyonundan oluşur.

Polarize (kutuplanmış) fonksiyonlar ise çift perdelenme sabitine ek olarak eklenen, HF enerji değerini etkilemeyen ama korelasyon hesapları için gerekli olan fonksiyonlardır. Örneğin karbon veya oksijen için polarize fonksiyonlar s ve p orbitallerine ek olarak elektron bulunmayan d orbitalleri ile tanımlanır ve böylece s ve p fonksiyonlarına ek olarak d fonksiyonları da hesaplamalarda kullanılır.

Bu şekilde, her bir atomik orbitalin iki veya daha fazla baz fonksiyonu ile temsil edildiği kümelere genişletilmiş baz kümeleri denir. Bu şekilde yapılan çalışmaların kapsamlı tüm atomlar için kaynağı olarak Clementi ve Roetti (1974) gösterilebilir. Bu çalışma baş kuantum sayısının pozitif tam değerli durumlarında yapılmıştır.

Çok elektronlu sistem için Roothaan (1951) tarafından önerilen, sayısal çözülmesi gereken HF denklemlerinin yerine LCAO olarak adlandırılan analitik yöntem kullanılarak yeni denklemler elde edilmiştir ve bu denklemler Hartree-Fock-Roothaan (HFR) denklemleri olarak adlandırılmıştır. Kapalı kabuklu atomlar için bu denklemler (2.1.2.10) denkleminde (2.1.3.1) ifadesi kullanılarak baz fonksiyonları, χ_q , ile aşağıdaki gibi elde edilir:

$$\sum_q C_{qi} \hat{F} \chi_q = \varepsilon_i \sum_q C_{qi} \chi_q, \quad (2.1.3.5)$$

$$\sum_q (F_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) C_{qi} = 0. \quad (2.1.3.6)$$

Burada S_{pq} örtme integrali (2.1.3.4) ile tanımlanmıştır. F_{pq} ile tanımlanan matris elemanı (2.1.2.11) ile verilen Fock \hat{F} işlemcisinin kullanılmasıyla aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$F_{pq} = H_{pq} + G_{pq}, \quad (2.1.3.7)$$

$$H_{pq} = \int \chi_p^* \hat{h} \chi_q dv, \quad (2.1.3.8)$$

$$G_{pq} = \sum_{krs} C_{rk}^* C_{sk} (2I_{pq}^{rs} - I_{ps}^{rq}) = \sum_{rs} \rho_{rs}^* (2I_{pq}^{rs} - I_{ps}^{rq}), \quad \rho = CC^\dagger \quad (\rho = \rho^\dagger). \quad (2.1.3.9)$$

Burada I_{pq}^{rs} ve I_{ps}^{rq} ile gösterilen iki elektronlu integraller aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$I_{pq}^{rs} = \iint \chi_p^*(x_1) \chi_r^*(x_2) \frac{1}{r_{21}} \chi_q(x_1) \chi_s(x_2) dv_1 dv_2, \quad (2.1.3.10)$$

$$I_{ps}^{rq} = \iint \chi_p^*(x_1) \chi_r^*(x_2) \frac{1}{r_{21}} \chi_s(x_1) \chi_q(x_2) dv_1 dv_2. \quad (2.1.3.11)$$

(2.1.3.7) ile verilen Fock (F_{pq}) matrisinin köşegenleştirilmesinden orbital enerjileri bulunur.

Açık kabuklu sistemler için Roothaan (1960) tarafından önerilen toplam enerji ifadesi (enerji fonksiyoneli) ise orbitallerin açık ve kapalı (elektronlarca dolu) olmasına göre ayrılmıştır:

$$E = 2 \sum_k H_k + \sum_{kl} (2J_{kl} - K_{kl}) + f \left[2 \sum_m H_m + f \sum_{mn} (2aJ_{mn} - bK_{mn}) + 2 \sum_{km} (2J_{km} - K_{km}) \right]. \quad (2.1.3.10)$$

Burada a ve b katsayıları vektör çiftlenim katsayıları ve f ise orbitallerin kesirsel doluluk oranıdır. Bu enerji ifadesinin kullanımı tek açık kabuklu durumla sınırlıdır. Birden fazla sayıda açık kabuğa sahip olan atomlar veya moleküller için bu denklem geçersiz olmaktadır (Guseinov 1998a; 2007 ve kaynakçası). Fock matrisinin köşegen dışındaki elemanlarının sıfırdan farklı olması, üniter dönüşümler altında değişmez kalması gereken orbitalleri etkilemekte ve yanlış sonuç vermektedir. Özellikle aynı simetriye sahip orbitallerin açık kabuklu olması durumunda problem genel olarak çözülememiştir.

2.2. Baz Fonksiyonları

Baz fonksiyonlarının seçiminde dalga fonksiyonunun açısal kısmı küresel harmoniklerle ifade edilirken, radyal kısmın belirlenmesi esas sorunu oluşturan kısımdır. Atomun veya molekülün LCAO yaklaşımında atomik veya moleküler orbitaller, kullanım amacına göre ilk tercih olarak Gauss tipli fonksiyonlar ve daha sonra Slater tipli fonksiyonlardan oluşturulur. Literatürdeki mevcut çoğu program Gauss tipli fonksiyonlar kullanılarak yapılmıştır. Bu nedenle Gauss tipli fonksiyonların seçimi ile bu programlarda daha kolay hesaplama yapılabilmektedir.

Çok elektronlu atom için seçilen bu fonksiyonların başlangıç noktası hidrojen benzeri atomun dalga fonksiyonudur:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = N_{nl} \left(\frac{2Zr}{n} \right)^l L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{n} \right) e^{-Zr/n} Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (2.2.1)$$

Burada N_{nl} normalleştirme sabiti, $L_{n+l}^{2l+1}(x)$ genelleştirilmiş (asosiy) Laguerre polinomları, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ ise küresel harmonikler olarak adlandırılır. nlm ise kuantum sayılarını göstermek üzere aşağıdaki gibi tanımlanırlar.

$$0 < n, \quad 0 \leq l \leq n-1, \quad -l \leq m \leq l. \quad (2.2.2)$$

$L_{n+l}^{2l+1}(x)$ genelleştirilmiş Laguerre polinomları ise aşağıdaki gibi tanımlanırlar:

$$L_{n+l}^{2l+1}(x) = \sum_{k=0}^{n-l-1} (-1)^{k+1} \frac{[(n+l)!]^2 x^k}{(n-l-1-k)!(2l+1+k)!k!}. \quad (2.2.3)$$

(2.2.1) ile verilen fonksiyonlar kümesi tam değildir fakat ortonormal fonksiyonlar kümesidir. Yani hidrojen atomunda enerjinin pozitif değerleri $E > 0$ durumunda elektronu temsil etmez. Ayrıca bu fonksiyonlar düğüm kürelerine, noktalarına ve düzlemlerine de (dalga fonksiyonunun işaretinin değişmesi, ya da radyal fonksiyonun sıfır olduğu nokta) sahiptirler. Bu düğüm noktaları, düzlemleri ya da küreleri elektronun bulunabileceği yerlere getirilen kısıtlamaları belirtmektedir.

Uygulamada, istenilen özelliklerin hesaplanmasında ortaya çıkan matematiksel güçlükler nedeniyle bu tip polinom içeren fonksiyonlar kullanılmamaktadır. Matris elemanlarının yani, integrallerin hesaplanmasındaki karışıklıklardan ve serilerde ortaya çıkan zorluklardan dolayı basit bir form halinde radyal kısım için öneriler yapılmıştır.

Zener (1930), toplam enerji dikkate alındığında dalga fonksiyonu için düğüm noktalarının öneminin çok fazla olmadığı ve ihmal edilebileceğini görmüştür. İlk olarak Zener tarafından önerilen bu düşünce Slater (1929, 1930b) tarafından dikkate alınarak yeni basit bir radyal fonksiyon önerilmiştir:

$$R_n(\zeta; r) = \frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\zeta r}. \quad (2.2.4)$$

Bu dalga fonksiyonu Slater tipli orbitaller-fonksiyonlar (STO) olarak adlandırılmıştır. Burada n ile gösterilen sembol, (2.2.1) formülünden farklı olarak etkin baş kuantum sayısı olarak adlandırılır. $\zeta > 0$ olacak şekilde seçilir ve perdelenme sabitidir. Perdelenme sabiti dikkate alındığında etkin atomik yük

$$\zeta_i = \frac{Z - s_i}{n_i} \quad (2.2.5)$$

şeklinde tanımlanır. Burada s_i , i numaralı elektronun perdelenme miktarı ve n baş kuantum sayısını gösterir. s_i değerinin hesaplanması için Slater tarafından kurallar önerilmiştir (Slater 1930b).

Perdelenme sabiti için analitik ifade önerileri N. Bessis ve G. Bessis (1981) tarafından da yapılmıştır. Bessis'in önerdiği yöntemle dayanılarak yapılan perdelenme sabitleri hesabı için yüksek lisans çalışması kapsamında (Ertürk, 2003) önceden programı yapılmıştır (en iyileme ilk başlangıç perdelenme sabitleri buradan elde edilebilir). Fakat SCF'den elde edilen verilere göre, gelişen bilgisayar teknolojisi ile birlikte, bu yöntemden bulunan parametrelerin değerleri yaklaşık olduğu için uygulamada yer bulamamıştır. Günümüzde bu şekilde analitik yaklaşım ile perdelenme sabitleri hesaplanmamaktadır. Perdelenme sabitinin en iyi değeri, HFR denklemlerinin SCF çözümünden, enerjinin minimumluğuyla belirlenir.

s_i perdelenme sabitleri ilk olarak, enerjinin minimumluğu şartına göre optimize edilerek Clementi ve Raimondi (1963) tarafından elde edilmiştir. Bundan sonraki tüm çalışmalar da optimize edilmiş perdelenme sabitleri kullanılarak yapılmıştır.

STO'nun çıkış noktası, Schrödinger dalga fonksiyonunun radyal kısmındaki polinomun en üst dereceli teriminin incelenmesidir:

$$R_{nl}(r) = N_{nl} e^{-x/2} x^l L_{n+l}^{2l+1}(x), \quad x = \frac{2Z}{n} r \quad (2.2.6)$$

olarak yazılırsa polinomun en üst dereceli terimi

$$x^l L_{n+l}^{2l+1}(x) = \sum_{k=0}^{n-l-1} a_k x^{l+k} \quad (2.2.7)$$

ifadesinde, toplamın en üst sınırı $n-l-1$ yerine konularak

$$R_{nl}(r) \approx r^{n-1} e^{-\frac{2Z}{n}r}, \quad \frac{2Z}{n} \rightarrow \zeta. \quad (2.2.8)$$

(2.2.4) ile verilen radyal dalga fonksiyonu bulunur. $S_{lm}(\theta, \varphi)$ reel küresel harmonikler olmak üzere baz fonksiyonu olarak STO'ler aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\chi_{nlm}(\zeta; \vec{r}) = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\zeta r} S_{lm}(\theta, \varphi). \quad (2.2.9)$$

STO'ların kullanıldığı atomlar için, rölativistik ve rölativistik olmayan durumlar için, hesaplama verileri yani doğrusal olmayan (nonlinear) parametreler literatürde oldukça fazladır. Fakat STO'ların moleküllere uygulanmasında ortaya çıkan çok merkezli integral problemi nedeniyle, moleküller için uygulamada çok baskın şekilde Gauss tipli fonksiyonlar tercih edilmiştir. Gauss tipli fonksiyonların kullanıldığı birçok program literatürde mevcuttur (Gaussian, Gamess, Turbomole, ...).

2.3. Baş Kuantum Sayısı Kesir Değerli Baz Fonksiyonları

Baş kuantum sayısı pozitif kesir değerli fonksiyonların kullanılması düşüncesi ilk olarak Parr ve Joy (1957) tarafından öne sürülmüştür. Helyum (He) ve hidrojen molekülü (H_2) için yaptıkları hesaplamalar ile baş kuantum sayısı pozitif kesir değerli fonksiyonların kullanımının etkinliğini göstermişlerdir. Hesaplamalarda ortaya çıkan bazı güçlüklerden dolayı az sayıda da olsa moleküllere ve korelasyon hesaplamalarına da uygulanan bu düşünce yapılan çalışmalara rağmen yaklaşık 30 yıllık bir duraklama veya durağanlık olarak adlandırılabilir bir dönem geçirmiştir. Koga ve ark. (1997) tarafından minimal baz olarak ele alınıp incelenen baş kuantum sayısı pozitif kesir değerli STO'lar bu konudaki çalışmalara tekrar dönülmesini sağlamıştır.

Koga ve ark. tarafından yapılan çalışmadan sonra, baş kuantum sayısı pozitif kesir değerli STO'lar kullanılarak, yine Koga ve ark. (2000) ile Miguel ve ark. (2000) tarafından çift perdelenme sabiti kullanılan baş kuantum sayısı pozitif kesir değerli STO'lar ile hesaplamalar yapılmıştır. Ancak, baş kuantum sayısı pozitif kesir değerli STO'ların genişletilmiş baz kümesi ile yapılmış hesaplamaları tüm atomlar için yoktur. Bunun nedeni bu baz kümesinin kullanılması için gereken varyasyonel parametrelerin elde edilmesindeki güçlüktür. Günümüzde, enerjinin minimumluğunu sağlayan genişletilmiş bazda baş kuantum sayısı pozitif kesir değerli STO'lar kümesi bulunmamaktadır.

(2.1.3.1) denkleminde de görüldüğü gibi açılımın bilgisayar hesaplamaları elverdiği ölçüde yapılabilen bir sınırı olacaktır. Sonsuz seri açılımı yapıldığı durumda ancak atomik orbital kesin olarak en uygun şekilde belirlenebilir. LCAO yönteminde, seri açılımda en fazla sayıda baz fonksiyonu kullanılarak elde edilen sayısal çözüme en yakın durum, HF limit olarak adlandırılır. Bu durumda atomik veya moleküler orbital daha fazla iyileştirilemez ve enerji daha düşük bir değerde bulunamaz. Enerji için bu limit değer HF limit olarak adlandırılır. Bu durum HF enerjisinin baz fonksiyonuna bağlılığını göstermektedir.

Yukarıda bahsedilen baz fonksiyonlarının seçimindeki, toplam enerjiyi daha minimum verecek olan, 3 temel özellikten ilki ve en önemlisi 1. özelliştir. Ele alınan problemin doğası gereği seçilecek olan baz fonksiyonları bazı şartları sağlanmalıdır. Dalga fonksiyonunun sağlaması gereken bu şartlar elektronun çekirdeğe yakın olan ve Kato cusp durumu (Kato 1957) olarak adlandırılan özelliği ve çekirdekten uzak olan durumda elektronun dalga fonksiyonunun üstel olarak azalması durumudur (Agmon 1982). Bu koşullar matematiksel olarak dalga fonksiyonunun asimptotik özellikleri ile ilgilidir ve

elektron-çekirdek “cusp” koşulu ortalama küresel elektron yoğunluğu olarak gösterilen $\rho(r)$ ile aşağıdaki gibi ifade edilebilir (Koga ve ark. 1995a):

$$C = -\frac{1}{2Z} \left(\frac{d\rho(r)}{dr} \right)_{r=0}. \quad (2.3.1)$$

C değeri kesin çözüm yani sayısal olarak elde edilmiş HF orbitali için tam olarak 1'e eşittir. Ortalama küresel elektron yoğunluğu r 'nin küçük değerlerinde yani elektronun çekirdeğe yakın olduğu durumda

$$\rho(r) \approx e^{-2Zr} \quad (2.3.2)$$

şeklinde olmalıdır.

Elektronun çekirdekten uzak olduğu durumda, yani ortalama küresel elektron yoğunluğu r 'nin büyük değerlerinde (Morrell ve ark. 1975)

$$\rho(r) \approx e^{-\sqrt{8I}r} \quad (2.3.3)$$

denklemi ifade edilebilir. Burada I iyonizasyon potansiyelini göstermektedir.

Bu koşulları baş kuantum sayısı tam olarak seçilen STO'den daha iyi sağlayacak, kesir indisli, yani baş kuantum sayısı pozitif kesir değerli olan STO'ler, enerjinin daha minimum değerini, yani HF sayısal değere yakın olarak, sağlayacak şekilde hesaplamalarda kullanılması etkili bir yöntem olmaktadır. Bu tez çalışmasında kullanılan kesir sayı indisli STO'lar (KİSTO) aşağıdaki gibi tanımlanmıştır:

$$\chi_{n^*lm}(\zeta; \vec{r}) = \frac{(2\zeta)^{n^*+1/2}}{[\Gamma(2n^*+1)]^{1/2}} r^{n^*-1} e^{-\zeta r} S_{lm}(\theta, \varphi). \quad (2.3.4)$$

Burada, $S_{lm}(\theta, \varphi)$ reel küresel harmonikler, $\Gamma(x)$ ise gamma fonksiyonudur.

2.4. Alternatif Üstel Tipli Baz Fonksiyonları

(2.2.4) ya da (2.3.4) ile verilen ve $r^{n^*-1}e^{-\zeta r}$ biçimdeki fonksiyonlar kuantum kimyasal hesaplamalar için üstel fonksiyonlar olarak adlandırılır. Üstel tipli (STO veya KİSTO) ve Gauss tipli orbitallerin (GTO) dışında da çok farklı üstel tipli orbitaller değişik yazarlar tarafından önerilmiştir (Bishop ve Leclerc, 1972; Leclerc, 1976). Bu çalışmalarda özellikle Slater ve Gaussian tipli orbitallerin birlikte kullanımından ortaya çıkan yeni fonksiyonlar detaylı olarak incelenmiştir. Bishop ve Leclerc'in belirttiği gibi, baş kuantum sayısı kesir sayı indisli olan KİSTO'lar kullanmak ile en iyi minimum enerji değeri elde edilerek, atom orbitallerinin temsili de oldukça iyileştirilmektedir.

Bu çalışmaların devamı ne yazık ki yapılamamıştır. Uygulamada ortaya çıkan integral problemleri ve analitik ifadelerin elde edilmesindeki zorluklar bunda başlıca rol oynamaktadır. İntegrallerin sayısal hesaplamaları da yeterince hızlı olmamaktadır ve hesaplamaların duyarlılığı problemi halen önemlidir.

Bu olumsuzluklara rağmen, Koga ve Kanayama (1997b) tarafından en etkili ve basit radyal baz fonksiyonu ifadesi, genelleştirilmiş üstel tipli orbitaller (GÜTO) kullanılarak aşağıdaki şekilde önerilmiştir:

$$R_{n^*}(\zeta, \mu; r) = \left\{ \frac{\mu(2\zeta)^{\frac{2n^*+1}{\mu}}}{\Gamma\left(\frac{2n^*+1}{\mu}\right)} \right\}^{1/2} r^{n^*-1} e^{-\zeta r^\mu}. \quad (2.4.1)$$

Bu fonksiyon $\mu=1$ durumu için KİSTO; $\mu=2$ ve $n^* \equiv n$ durumunda yani baş kuantum sayısı tam sayı değerli ise GTO için radyal kısma dönüşmektedir. Böylece daha genel bir fonksiyon kullanılarak özel durumlar için literatürdeki değerlerle karşılaştırma olanağı sağlanmış olmaktadır. Burada μ parametresinin değerinin belirlenmesi de, enerjinin minimum olması şartına göre olmaktadır. μ 'nün değeri Koga ve Kanayama (1997b) tarafından atomlar için 1'den küçük afakat 1'e çok yakın olarak bulunmuştur ve atom numarası arttıkça μ 'nün değeri 1'e yaklaşmaktadır. İlginç bir özellik olarak, GÜTO için en iyilenmiş baş kuantum sayıları değerleri her zaman 1'den büyük bulunmuştur. Bu durum, en iyilenmiş baş kuantum sayısı değeri 1s orbitali için 1'den küçük bulunan KİSTO'dan daha doğru olarak elektron-çekirdek "cusp" koşulunu yerine getirdiğini göstermektedir. Çünkü 1'den küçük bulunan baş kuantum sayısı değeri için $r \rightarrow 0$

durumunda yanlış sonuç (elektron yoğunluğu çekirdek olan noktada sonsuz olmaktadır) vermektedir.

Radyal dalga fonksiyonunu iyileştirmek için yapılan çalışmalardan en sonuncusu olarak, hiperbolik kosinüs fonksiyonlarının üstel fonksiyonlarla kullanılması yine Koga (1998a) tarafından önerilmiştir. Bu yeni radyal fonksiyonlar, literatürde O_s olarak adlandırılan fonksiyonların genelleştirilmesi düşüncesinden dolayı önerilmiştir. O_s fonksiyonu (Szalewicz ve Monkhorst, 1981; Koga 1998a ve kaynakçasına bakılmalıdır)

$$O_s(a, b; r) = \frac{\sqrt{ab(a+b)} e^{-ar} - e^{-br}}{\sqrt{2\pi}(a-b) r}, \quad (2.4.2)$$

şeklinde yazılabilir. Bu fonksiyondan yararlanılarak hiperbolik kosinüs ve üstel tipli KİSTO'ların birlikte kullanıldığı Slater tipli hiperbolik kosinüs radyal fonksiyonları aşağıdaki gibi tanımlanarak (KİSTOHK)

$$R_{n^*}(\zeta, \beta; r) = N_{n^*}(\zeta, \beta) r^{n^*-1} e^{-\zeta r} \cosh(\beta r) \quad (2.4.3)$$

atomların temel durum enerji hesaplamalarında baz fonksiyonlarının radyal kısmı olarak kullanılmıştır. Bu fonksiyonların minimal bazdaki hesaplama sonuçları, fonksiyonun radyal kısmının hiperbolik kosinüs fonksiyonlarının özelliğinden yararlanarak

$$e^{-\zeta r} \cosh(\beta r) = \frac{e^{-(\zeta+\beta)r} + e^{-(\zeta-\beta)r}}{2} \quad (2.4.5)$$

şeklinde ayrılmasıyla, sıradan çift perdelenme sabitli bazdaki enerji değerlerine (Koga ve ark., 1993) çok yaklaşmıştır. Minimal bazda (single-zeta), double-zeta olarak adlandırılan çift perdelenme sabiti yönteminden elde edilen enerji değerlerine yakın sonuçlar veren bu yeni radyal fonksiyonlar hiperbolik kosinüs fonksiyonlarının önemini göstermektedir. Bu durum hiperbolik kosinüs fonksiyonları kullanılarak baz fonksiyonunun etkinliğinin önemli oranda arttığını göstermektedir. Buradaki sorun ise radyal fonksiyonunda bulunan (2.4.5) eşitliğindeki gibi üstel ifadelerin katsayılarının dolayısıyla ağırlıklarının aynı olmasıdır. Bu yüzden tam olarak çift perdelenme sabiti kullanıldığında elde edilen enerji değerlerine ulaşamamıştır. Bu üstel kısımlardaki çarpanlar farklı olacak şekilde, yeni

önerilen başka bir radyal fonksiyon ise “değiştirilmiş-modifiye” hiperbolik kosinüs fonksiyonları (DKİSTOHK):

$$R_{n^*}(\zeta, \beta, \gamma, r) = N_{n^*}(\zeta, \beta, \gamma) r^{n^*-1} e^{-\zeta r} \cosh(\beta r + \gamma) \quad (2.4.6)$$

olmuştur (Koga, 1998b). Burada açıkça görüleceği gibi üstel fonksiyonlar gelen ek parametre γ ile farklı ağırlıklara sahip olmaktadır:

$$e^{-\zeta r} \cosh(\beta r + \gamma) = \frac{e^{-\gamma} e^{-(\zeta+\beta)r} + e^{\gamma} e^{-(\zeta-\beta)r}}{2}. \quad (2.4.7)$$

Buradan görüldüğü gibi minimal baz setinde, radyal kısımda ayrılan iki farklı ağırlıklı üstel fonksiyonla, çift perdelenme sabitli orbital benzeri yeni fonksiyon elde edilmiştir. Atomlar için yapılan Hartree-Fock-Roothaan hesaplamaları, bu fonksiyonların sıradan çift perdelenme sabiti kullanıldığında elde edilen sonuçlardan çok daha etkili olduğunu göstermektedir (Koga 1998b, Koga ve ark. 1999).

Bu tez çalışmasında (2.4.5) ve (2.4.7) ile verilen hiperbolik kosinüs fonksiyonları ve (2.4.1) ile verilen genelleştirilmiş üstel fonksiyonlar literatürde ilk defa olarak atomların ve iyonlarının enerji hesaplamalarında birlikte kullanıldı. Analitik ifadeler diğer bölümde verildi.

BÖLÜM III

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Yeni Hartree-Fock-Roothaan Denklemleri

Terim enerjilerinin ve diğer atomik özelliklerin analitik olarak hesaplanması için HFR denklemlerinin çözülmesi gerekir. (2.1.1) ile verilen Slater determinantlarının doğrusal kombinasyonlarından oluşan ortonormal terim dalga fonksiyonlarının analitik ifadeleri elde edilerek denklemlerin çözümüne başlanır. Fakat Roothaan tarafından açık kabuğa sahip atomlar için önerilen toplam enerji fonksiyoneli (2.1.3.10) elektronların ayırt edilemezlik ilkesini içermemektedir. Roothaan'ın yöntemi özdeş ve ayırt edilemez olan elektronları kapalı ve açık kabuğa ait olacak şekilde ayırmaktadır. Ayırt edilemezlik ilkesine uyan ve birimsel (üniter) dönüşümler altında değişmez (invariant) olan, toplam enerji fonksiyoneli için, n orbital sayısını ve f_i i numaralı orbitalin kesirsel doluluk oranını göstermek üzere Hartree-Fock enerji fonksiyoneli (Guseinov (1998a; 2007), orbitallere bağlı ifade)

$$E = 2 \sum_{i=1}^n f_i h_i + \sum_{ij,kl} (2A_{kl}^{ij} J_{kl}^{ij} - B_{kl}^{ij} K_{kl}^{ij}) \quad (3.1.1)$$

ön doğru (postulat) şeklinde önerilmiştir. (3.1.1) denklemindeki A_{kl}^{ij} ve B_{kl}^{ij} çiftlenim-izdüşüm katsayılarını bulmak için atomik dizgenin elektron dizilişinden bulunan ve denklem (2.1.1)'deki “ U ” Slater determinantlarının doğrusal kombinasyonlarından oluşan $\Psi_{M_L M_S}^{LS} \equiv U$ dalga fonksiyonlarına göre enerjinin beklenen değerinin aşağıdaki ifadesi kullanılır:

$$E_{LS} = \frac{1}{(2L+1)(2S+1)} \sum_{M_L=-L}^L \sum_{M_S=-S}^S \int \Psi_{M_L M_S}^{LS\dagger} \hat{H} \Psi_{M_L M_S}^{LS} d\tau. \quad (3.1.2)$$

Bu katsayılar, kapalı-kapalı ve kapalı-açık kabukların etkileşmeleri durumunda

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

ile ifade edilir ve burada

$$f_i = f_k = \frac{N_{0i}}{N_i} \quad (3.1.4)$$

şeklinde basit bir analitik ifadeye sahip olmaktadır. Burada N_{0i} kabuğun alabileceği elektron sayısını, N_i ise kabuktaki elektron sayısını göstermek üzere f_i ile gösterilen her bir orbital için katılım katsayısıdır. Katılım katsayısı elektronların orbitallere kesirsel dolum oranı olarak ifade edilir.

(3.1.1) ile verilen enerji ifadesinden Hartree-Fock denklemleri varyasyon ilkesi uygulanarak bulunur. LCAO yönteminde ise varyasyon ilkesi C_{qi} doğrusal kombinasyon katsayılarına uygulanarak HFR denklemleri bulunur. Analitik çözüm olan HFR yaklaşımında genel şekilde (istenilen sayıda açık kabuğa sahip) atomun elektronik dizgesi için

$$\sum_q (\hat{F}_{pq}^i - \varepsilon_i S_{pq}) C_{qi} = 0 \quad (3.1.5)$$

denklemleri elde edilir. Burada \hat{F}_{pq}^i Fock işlemcisi

$$\hat{F}_{pq}^i = f_i \hat{H}_{pq} + \hat{G}_{pq}^i \quad (3.1.6)$$

ve f_i (3.1.4) ile verilen katılım katsayısı yada i numaralı kabuğun elektronlarca kesirsel dolum oranı, \hat{H}_{pq} tek elektronlu işlemci ve \hat{G}_{pq}^i ise iki elektronlu işlemci olarak adlandırılır.

(3.1.1) ile verilen enerji ifadesine, Roothaan tarafından önerilen enerji ifadesinin elde edilmesi için (2.1.3.1) denklemini yerleştirirsek, toplam enerji için yeni Hartree-Fock-Roothaan enerji denklemini elde ederiz. Bu durum aşağıdaki denklemlerle çıkarılmıştır:

Toplam enerji (HF enerji) ifadesi atom orbitalleri u_i 'ler ile

$$E = 2 \sum_i f_i \int u_i^*(1) \hat{H} u_i(1) dv_1 + \sum_{ijkl} \left(2A_{kl}^{ij} \iint \frac{u_i^*(1) u_k^*(2) u_j(1) u_l(2)}{r_{21}} dv_1 dv_2 - B_{kl}^{ij} \iint \frac{u_i^*(1) u_k^*(2) u_l(1) u_j(2)}{r_{21}} dv_1 dv_2 \right) \quad (3.1.7)$$

şeklinde gösterilebilir.

Toplam enerji ifadesi baz fonksiyonları cinsinden (HFR enerji ifadesi)

$$E = 2 \sum_i f_i \int \left(\sum_p \chi_p^*(x_1) C_{pi}^* \right) \hat{H} \left(\sum_q \chi_q(x_1) C_{qi} \right) dv_1 + \sum_{ijkl} \left(2A_{kl}^{ij} \iint \frac{\left(\sum_p \chi_p^*(x_1) C_{pi}^* \right) \left(\sum_r \chi_r^*(x_2) C_{rk}^* \right) \left(\sum_q \chi_q^*(x_1) C_{qj}^* \right) \left(\sum_s \chi_s^*(x_2) C_{sl}^* \right)}{r_{21}} dv_1 dv_2 - B_{kl}^{ij} \iint \frac{\left(\sum_p \chi_p^*(x_1) C_{pi}^* \right) \left(\sum_r \chi_r^*(x_2) C_{rk}^* \right) \left(\sum_s \chi_s^*(x_1) C_{sl}^* \right) \left(\sum_q \chi_q^*(x_2) C_{qj}^* \right)}{r_{21}} dv_1 dv_2 \right) \quad (3.1.8)$$

ile ifade edilir. Bu iki enerji ifadesini sadeleştirmek için Coulomb ve Değiş-Tokuş integralleri aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$J_{kl}^{ij} = \iint u_i^*(x_1) u_k^*(x_2) \frac{1}{r_{21}} u_j(x_1) u_l(x_2) dv_1 dv_2 \quad (3.1.9a)$$

$$J_{rs}^{pq} = \iint \chi_p^*(x_1) \chi_r^*(x_2) \frac{1}{r_{21}} \chi_q(x_1) \chi_s(x_2) dv_1 dv_2, \quad (3.1.9b)$$

$$K_{kl}^{ij} = \iint u_i^*(x_1) u_k^*(x_2) \frac{1}{r_{21}} u_l(x_1) u_j(x_2) dv_1 dv_2 = J_{kj}^{il} \quad (3.1.10a)$$

$$K_{rs}^{pq} = \iint \chi_p^*(x_1) \chi_r^*(x_2) \frac{1}{r_{21}} \chi_s(x_1) \chi_q(x_2) dv_1 dv_2 = J_{rq}^{ps} . \quad (3.1.10b)$$

Fock matrisinin oluşturulması için Coulomb ve Değiş-Tokuş işlemcileri tanımlanır:

$$\hat{I}_{rs}(x_1)\mathcal{X}_q(x_1) = \left(\int \frac{\mathcal{X}_r^*(x_2)\mathcal{X}_s(x_2)}{r_{21}} dv_2 \right) \mathcal{X}_q(x_1), \quad (3.1.11)$$

$$\hat{K}_{rs}(x_1)\mathcal{X}_q(x_1) = \left(\int \frac{\mathcal{X}_r^*(x_2)\mathcal{X}_q(x_2)}{r_{21}} dv_2 \right) \mathcal{X}_s(x_1). \quad (3.1.12)$$

Toplam enerjinin lineer kombinasyon katsayıları ile ifadesini elde etmek için $f_{ij} = f_i \delta_{ij}$ katsayısı tanımlanarak, Coulomb ve Değiş-Tokuş integralleriyle beraber (3.1.8) denkleminde yerlerine konulursa

$$E = 2 \sum_{ij}^n f_{ij} \sum_{pq}^m C_{pi}^* C_{qj} H_{pq} + \sum_{ijkl}^n \sum_{pqrs}^m C_{pi}^* C_{rk}^* C_{qj} C_{sl} (2A_{kl}^{ij} J_{rs}^{pq} - B_{kl}^{ij} K_{rs}^{pq}) \quad (3.1.13)$$

şeklinde elde edilir. Burada C katsayıları reel (gerçel) $C^* \equiv C$ sayılardır. (3.1.13) ile verilen eşitlik aşağıdaki gibi toplamlar alınarak sadeleştirilir:

Tek elektronlu ifade için işlemler,

$$\sum_{ij} f_{ij} C_{pi} C_{qj} = \sum_{ij} C_{pi} f_{ij} C_{jq}^\dagger = (CfC^\dagger)_{pq}, \quad (3.1.14)$$

ve iki elektronlu kısım için işlemler

$$\sum_{ijkl} C_{pi} C_{rk} C_{qj} C_{sl} A_{kl}^{ij} = \sum_{ij} C_{pi} \left(\sum_{kl} C_{rk} A_{kl}^{ij} C_{ls}^\dagger \right) C_{jq}^\dagger = A_{rs}''^{pq}. \quad (3.1.15)$$

Benzer şekilde B'' ifadesi de

$$\sum_{ijkl} C_{pi} C_{rk} C_{qj} C_{sl} B_{kl}^{ij} = \sum_{ij} C_{pi} \left(\sum_{kl} C_{rk} B_{kl}^{ij} C_{ls}^\dagger \right) C_{jq}^\dagger = B_{rs}''^{pq} \quad (3.1.16)$$

şeklinindedir. Bu denklemlerde A' ve B' ise aşağıdaki gibi tanımlanırlar:

$$A_{rs}'^{ij} = \sum_{kl} C_{rk} A_{kl}^{ij} C_{ls}^\dagger \quad (3.1.17)$$

$$B'_{rs}{}^{ij} = \sum_{kl} C_{rk} B_{kl}{}^{ij} C_{ls}^\dagger . \quad (3.1.18)$$

Yapılan ara işlemlerden sonra denklemler matris gösterimi ile yazılarak (3.1.13)'de yerine yazılıp sadeleştirilmiş olur:

$$A'' = C(CAC^\dagger)C^\dagger , \quad (3.1.19)$$

$$B'' = C(CBC^\dagger)C^\dagger , \quad (3.1.20)$$

$$f' = CfC^\dagger . \quad (3.1.21)$$

Böylece, (3.1.13) ile verilen toplam enerjinin lineer kombinasyon katsayıları ile sadeleşmiş ifadesi

$$E = 2 \sum_{pq}^m f'_{pq} H_{pq} + \sum_{pqrs}^m (2A''_{rs}{}^{pq} J_{rs}{}^{pq} - B''_{rs}{}^{pq} K_{rs}{}^{pq}) \quad (3.1.22)$$

olarak elde edilir. (3.1.22) denklemi istenilen sayıda açık ve kapalı kabuğa sahip atomlar için geçerli olan toplam enerjiyi göstermektedir. Özel olarak Roothaan (1951) tarafından elde edilen kapalı kabuklu atom ve moleküller ve ek olarak açık kabuğunda tek elektron bulunan elektronik dizgeler (Roothaan, 1960) için aşağıdaki tanımlamalar yapılarak enerji ifadesi (3.1.22) denkleminde türetilir:

Kesirsel dolun oranı kapalı kabuklar için (3.1.4) denkleminde 1 olarak bulunur ve

$$f_{ij} = f_i \delta_{ij} = \delta_{ij} , \quad (3.1.23)$$

ile ifade edilebilir.

$$A_{kl}{}^{ij} = B_{kl}{}^{ij} = \delta_{ji} \delta_{lk} , \quad (3.1.24)$$

$$f'_{pq} = (CfC^\dagger)_{pq} = (CC^\dagger)_{pq} = \rho_{pq} , \quad (3.1.25)$$

$$A''_{rs}{}^{pq} = (CC^\dagger)_{pq} (CC^\dagger)_{rs} = \rho_{pq} \rho_{rs}, \quad (3.1.26)$$

$$B''_{rs}{}^{pq} = (CC^\dagger)_{pq} (CC^\dagger)_{rs} = \rho_{pq} \rho_{rs}, \quad (3.1.27)$$

denklemleri kullanılarak ve $\rho^\dagger = \rho$ özelliği dikkate alınarak (3.1.22) denklemi

$$E = 2 \sum_{pq}^m H_{pq} \rho_{qp} + \sum_{pqrs}^m \rho_{qp} (2J_{rs}{}^{pq} - K_{rs}{}^{pq}) \rho_{sr} \quad (3.1.28)$$

elde edilir.

3.2. Çiftlenim-İzdüşüm Katsayıları

Literatürde kullanılan, Roothaan tarafından önerilen iki indisli çiftlenim-izdüşüm katsayıları (Roothaan, 1960; Clementi 1991) genel olarak açık kabuklu ve simetrik olmayan katsayılar durumunda geçerli değildir. Roothaan yönteminde bulunan bu katsayılar N elektron sayısını göstermek üzere s^N , s^2p^N , d^1 , d^5 ve d^9 gibi elektronik dizilimleri durumunda geçerli olduğu bilinmektedir. Özellikle sorun, d elektronlarındaki açık kabukta ve bu açık olan d orbitalinin simetrisi ile ilgili olduğu görülmektedir. Bu d elektronları durumunda simetrik olmayan vektör çiftlenim-izdüşüm katsayıları ortaya çıktığı bilinmektedir (Plakhutin, 1997). Daha yüksek yörünge orbital sayısı ($l \geq 2$) değerlerinde ortaya çıkan bu simetrik olmayan katsayı problemi “non-Roothaan” durumları olarak adlandırılmıştır. Bu simetrik olmayan katsayılar ile ilgili olarak Plakhutin (1997) çalışması ve kaynakçasına bakılmalıdır.

Burada HFR kuramının yeni denklemlerinin çözülmesi için gerekli çiftlenim-izdüşüm katsayıları (3.1.1) ve (3.1.2) denklemlerinin karşılaştırılmasından bulunabilir. Yeni önerilen denklemlerin çözümünde ortaya çıkan bu katsayılar literatürde bulunan 2 indisli katsayılardan farklı olarak 4 indislidir. Literatürde bulunan 2 indisli katsayılar iki elektronlu integralde bulunan 4 indisli durumla uyumlu değildir. Yeni 4 indisli çiftlenim-izdüşüm katsayıları 4 indisli iki elektronlu integrallerin indisleriyle uyumludur. Bu katsayıların hesaplanması için detaylı yöntem Ertürk (2003-tez) verilmiştir. Katsayıların hesaplanmasına örnek olarak Flor atomu için Ek-1’de detaylı açıklama verilmiştir. Bu tez

çalışmasında ele alınan tüm atom ve iyonların temel durum toplam enerji hesaplamaları için gerekli çiftlenim-izdüşüm katsayıları Ek-1’de sunulmuştur. Kapalı-kapalı ve kapalı-açık kabukların etkileşmeleri durumunda (3.1.3) ifadesinden katsayılar kolaylıkla belirlenebileceği için sadece açık-açık kabuklar için çiftlenim-izdüşüm katsayıları verilmiştir. Açık-açık kabuklar için katsayılar (3.1.1) ve (3.1.2) denklemlerinden faydalanılarak bulunmuştur.

3.3. Matris Elemanları

Determinant dalga fonksiyonlarıyla belirlenen atomik dizgenin tek ve iki elektronlu matris elemanları Slater-Condon kurallarına (Slater, 1929; Condon, 1930) göre hesaplanır. Bu kurallar Guseinov (1998b) tarafından çok elektronlu operatörler dikkate alınarak genelleştirilmiştir.

Hartree-Fock-Roothaan denklemlerinde ortaya çıkan matris elemanları tek ve iki elektronlu olarak ayrılabilir. Tek elektronlu matris elemanları kinetik enerji ve potansiyel enerji matris elemanlarından oluşur. İki elektron arasındaki etkileşmeyi gösteren $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ terim, $1/r_{ij}$ ile ifade edilir, elektronlararası Coulomb öteleme etkileşmesine karşılık gelir. (2.1.2.1) ile belirlenen atomik Hamiltoniyen

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{Z}{r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.3.1)$$

şeklinde yazılırsa, tek ve iki elektronlu hesaplanması gereken matris elemanları aşağıdaki denklemlerle ifade edilir:

Tek elektronlu integraller:

$$h_i = \int u_i^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} \right) u_i dv \quad (3.3.2)$$

ifadesi LCAO yönteminde baz fonksiyonları cinsinden

$$h_i = \sum_{pq} C_{pi}^* C_{qi} \int \chi_p^* (\zeta, \vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} \right) \chi_q (\zeta, \vec{r}) dv \quad (3.3.3)$$

ile yazılır ve bu formüldeki, LCAO yöntemine göre, hesaplanması gereken integraller

$$h_{pq} = \int \chi_p^*(\zeta, \vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} \right) \chi_q(\zeta, \vec{r}) dv \quad (3.3.4)$$

kinetik ve çekirdeğe çekim potansiyel operatörlerini içerecek şekilde tanımlanır. Bu durumda (3.3.3) denklemi

$$h_i = \sum_{pq} C_{pi}^* C_{qi} h_{pq} \quad (3.3.5)$$

şeklinde elde edilir.

Matris şeklinde yazılım ifadeleri sadeleştirmek için daha uygun bir yaklaşımdır. Tek elektronlu matris elemanlarını, (3.1.13)'deki toplamları dikkate alarak, aşağıdaki şekilde elde edebiliriz:

$$\sum_{i=1}^n f_i h_i = \sum_{ij,pq} f_{ij} C_{pi}^* C_{qi} h_{pq} = \sum_{pq} \sum_{ij} C_{qi} f_{ij} C_{jp}^+ h_{pq} \quad (3.3.6)$$

$f_{ij} = f_i \delta_{ji}$ ile verilen (3.1.23)'ü kullanarak, yeni yoğunluk matrisi aşağıdaki gibi tanımlanırsa,

$$\rho = CfC^+ \quad (3.3.7)$$

(3.3.6) ifadesindeki i ve j üzerinden toplamların yapılmasıyla elde edilen ρ_{qp} matrisi p üzerinden toplamın yapılması ile

$$\sum_{i=1}^n f_i h_i = \sum_q (\rho h)_{qq} \quad (3.3.8)$$

eşitliği verir. Bu son ifade kullanılarak tek elektronlu açık kabuklu durumdan özel olarak kapalı kabuklu durum için sadeleştirme yapılarak,

$$\sum_i h_i = \sum_i \sum_{pq} C_{pi}^* C_{qi} h_{pq} = \sum_{i,pq} C_{qi} C_{ip}^+ h_{pq} = \sum_{pq} (CC^+)_{qp} h_{pq} \quad (3.3.9)$$

elde edilir. Burada, (3.1.23) kapalı kabuk durumunda birim matrisi vereceğinden, $\rho = CC^\dagger$ şeklinde yoğunluk matrisi tanımlanır ve son olarak p üzerinden toplam açılırsa kapalı kabuklu durum için

$$\sum_i h_i = \sum_q \left[(CC^\dagger) h \right]_{qq} = \sum_q (\rho h)_{qq} \quad (3.3.10)$$

elde edilir.

İki elektronlu integral ise (3.1.9b) ve (3.1.10b) integrallerinin yerine tanımlanan aşağıdaki I_{rs}^{pq} integrali

$$I_{rs}^{pq} = \iint \frac{\chi_p^*(\zeta_1, \vec{r}_1) \chi_r^*(\zeta_2, \vec{r}_2) \chi_q(\zeta'_1, \vec{r}_1) \chi_s(\zeta'_2, \vec{r}_2)}{r_{21}} dv_1 dv_2 \quad (3.3.11)$$

ile χ baz fonksiyonları cinsinden yazılırsa, (3.1.9a) bu integral yardımı ile aşağıdaki gibi elde edilir:

$$J_{kl}^{ij} = \sum_{pq,rs} C_{ip}^+ (C_{kr}^+ I_{rs}^{pq} C_{sl}) C_{qj}, \quad (3.3.12)$$

$$J_{kl}^{ij} = \sum_{pq} C_{ip}^+ D_{kl}^{pq} C_{qj}. \quad (3.3.13)$$

Burada

$$D_{kl}^{pq} = \sum_{rs} C_{kr}^+ I_{rs}^{pq} C_{sl} = (C^+ I^{pq} C)_{kl} \quad (3.3.14)$$

ve son olarak iki elektronlu Coulomb integrali için aşağıdaki ifade elde edilir

$$J_{kl}^{ij} = \sum_{pq} C_{ip}^+ D_{kl}^{pq} C_{qj} = (C^+ D_{kl} C)^{ij}. \quad (3.3.15)$$

(3.1.10a) ile verilen değiş-tokuş integrali durumunda ise aynı işlemler aşağıdaki bağını yardımı ile yapılır:

$$K_{rs}^{pq} = \iint \frac{\chi_p^*(x_1)\chi_r^*(x_2)\chi_s(x_1)\chi_q(x_2)}{r_{21}} dv_1 dv_2 = I_{rq}^{ps} . \quad (3.3.16)$$

Burada (3.3.14) ifadesinin benzeri de

$$D'_{kl}{}^{pq} = \sum_{rs} C_{kr}^+ K_{rs}^{pq} C_{sl} = (C^+ K^{pq} C)_{kl} , \quad (3.3.17)$$

ve genel olarak

$$K_{kl}^{ij} = \sum_{pq} C_{ip}^+ D'_{kl}{}^{pq} C_{qj} = (C^+ D'_{kl} C)^{ij} \quad (3.3.18)$$

elde edilir. Bu ifadeler yardımı ile toplam enerjinin (3.1.22) ifadesi

$$E = 2 \sum_q (\rho h)_{qq} + \sum_{ij,kl} (2A_{kl}^{ij} (C^+ D_{kl} C)^{ij} - B_{kl}^{ij} (C^+ D'_{kl} C)^{ij}) \quad (3.3.19)$$

şeklinde yeniden yazılabilir. Toplam enerjinin (3.1.22) ve (3.3.19) ile verilen bu iki formülü de aynı olarak farklı tanımlamalar ile gösterilmiş olur.

3.3.1. Genelleştirilmiş Üstel Fonksiyonlar İçin Analitik Matris Elemanları

HFR yönteminin yeni denklemlerinin çözümü için, LCAO yönteminde baz fonksiyonları olarak baş kuantum sayısı pozitif kesir değerli sayı olan GÜTO fonksiyonları baz fonksiyonları olarak kullanılmıştır. Böylece, LCAO yöntemi ile atom özelliklerinin belirlenmesinde, seçilecek baz fonksiyonları ve bu baz fonksiyonlarının “en uygun, optimum” parametrelerinin elde edilmesi hesaplama sonuçlarını etkileyen en önemli etkenler olmaktadır.

Bu tez çalışmasında, (2.4.1) ile tanımlanan GÜTO radyal fonksiyonları hesaplama sonuçlarının sayısal HF hesaplama sonuçlarına yakın olması için seçildi ve HFR yönteminde yeni denklemlerin çözümünde kullanıldı. Baş kuantum sayısı pozitif kesir

değerli sayı olan GÜTO fonksiyonlarının analitik ifadesi ise radyal kısmı (2.4.1) olmak üzere küresel kısmı ile

$$G_{n^*lm}(\zeta, \mu, \vec{r}) = \left\{ \frac{\mu (2\zeta)^{\frac{2n^*+1}{\mu}}}{\Gamma\left(\frac{2n^*+1}{\mu}\right)} \right\}^{1/2} r^{n^*-1} e^{-\zeta r^\mu} S_{lm}(\theta, \varphi) \quad (3.3.1.1)$$

şeklinindedir. Burada n^* , l ve m sırasıyla (etkin-effective) pozitif tam sayı veya pozitif kesir değerli sayı olabilen baş kuantum sayısı, açısal momentum kuantum sayısı ve magnetik kuantum sayısıdır. ζ sembolü perdelenme sabiti ve μ ise doğrusal olmayan parametredir. Dolayısıyla bu fonksiyondaki n^* , ζ ve μ sıfırdan büyük olarak toplam enerjinin minimum olması şartına göre yapılacak “en iyileme, optimizasyon” yönteminden bulunur. Ayrıca, bu bölümde GÜTO fonksiyonlarına ait verilecek matris elemanlarından faydalanılarak KİSTO, STO ve GTO fonksiyonları da elde edilebilir. Baş kuantum sayısının tam değerli olduğu durumda ($n^* = n = 1, 2, 3, \dots$), özel olarak μ parametresine 1 değeri verilirse STO ve 2 değeri verilirse GTO fonksiyonları elde edilir. (3.3.1.1) ifadesinde, baş kuantum sayısı pozitif kesir değerli sayı olarak en iyileme parametresi olarak kabul edildiğinde, özel olarak sadece μ değeri 1’e eşit alınırsa KİSTO fonksiyonları bulunur. n^* baş kuantum sayısını pozitif kesir değerli sayı olarak ve n ise baş kuantum sayısını pozitif tam sayı değerli sayı olarak göstermek üzere, bu fonksiyonlar sırasıyla aşağıda verilmiştir.

KİSTO

$$\chi_{n^*lm}(\zeta, \vec{r}) = \frac{(2\zeta)^{n^*+1/2}}{[\Gamma(2n^*+1)]^{1/2}} r^{n^*-1} e^{-\zeta r} S_{lm}(\theta, \varphi) \quad (3.3.1.2)$$

STO

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}) = \frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\zeta r} S_{lm}(\theta, \varphi) \quad (3.3.1.3)$$

GTO

$$\Omega_{nlm}(\zeta, \vec{r}) = \frac{2^{n+1} \zeta^{(2n+1)/4}}{[(2n-1)!!]^{1/2} (2\pi)^{1/4}} r^{n-1} e^{-\zeta r^2} S_{lm}(\theta, \varphi). \quad (3.3.1.4)$$

KİSTO, STO ve GTO fonksiyonlarının radyal kısımları değişiklik gösterir. Bu durum, fonksiyonların başındaki katsayı olan normalleştirme çarpanını da her fonksiyon için farklı değerlerde elde edilmesine neden olur.

(3.3.4) ve (3.3.8) ifadelerinde ortaya çıkan matris elemanları için analitik ifadelerin elde edilmesi gerekir. Bu ifadeler GÜTO fonksiyonları için aşağıda sırasıyla: örtme matris elemanı, elektron-çekirdek Coulomb etkileşme potansiyeli için matris elemanı, kinetik enerji matris elemanı ve elektronlararası etkileşme için matris elemanları olacak şekilde elde edilmiştir. Burada en önemli integral olarak örtme integralinin (tüm kuantum kimyasal hesaplamalarda olduğu gibi) hesaplanmasının merkezi bir rolü vardır. Elektronlararası etkileşme matris elemanı hariç diğer matris elemanları örtme matris elemanları ile ifade edildi. Bu yüzden örtme matris elemanının hesaplanması, öncelikli olarak verilmiştir.

Analitik ifadelerin elde edilmesinde kolaylık sağlaması açısından küresel fonksiyonların ortogonallik özelliği kullanılır:

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} S_{lm}^*(\theta, \varphi) S_{l'm'}(\theta, \varphi) d\Omega = \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \quad (3.3.1.5)$$

ve burada $d\Omega = \sin\theta d\varphi d\theta$ şeklinde küresel koordinatlar üzerinden integrallenme yapılacağını gösterir. Bu ifadeden faydalanılarak analitik ifadeler, sadece radyal kısma bağlı olarak, aşağıda verilmiştir.

GÜTO fonksiyonları için normalizasyon sabitini

$$N_{n^*\zeta}(\mu) = \left\{ \frac{\mu (2\zeta)^{\frac{2n^*+1}{\mu}}}{\Gamma\left(\frac{2n^*+1}{\mu}\right)} \right\}^{1/2} \quad (3.3.1.6)$$

şeklinde ayırırsak ifadeler daha da sadeleşecektir. Burada matris elemanları, μ parametresi tüm GÜTO fonksiyonlarda aynı kabul edilerek hesaplanmıştır. Bu kabul analitik ifadelerin elde edilmesi için yapılmaktadır. Aksi takdirde, her bir baz fonksiyonuna ait μ parametresi durumunda, sayısal integrallerin hesaplanması gerekir. Bu durum ayrıca diğer bölümde incelenmiştir.

Örtme integralinin analitik ifadesi, (3.3.1.1) ile verilen GÜTO fonksiyonları ile

$$S_{n^*lm, n'^*l'm'}(\zeta, \zeta', \vec{r}) = N_{n^*\zeta}(\mu) N_{n'^*\zeta'}(\mu) \int_0^\pi \int_0^{2\pi} S_{lm}^*(\theta, \varphi) S_{l'm'}^*(\theta, \varphi) d\Omega \quad (3.3.1.7)$$

$$\times \int_0^\infty r^{n^*-1} e^{-\zeta r^\mu} r^{n'^*-1} e^{-\zeta' r^\mu} r^2 dr$$

tanımlanır. Bu integralin ve diğer tek elektronlu operatörlere ait integrallerin analitik ifadesi için (Koga 1997)

$$\int_0^\infty r^{n^*} e^{-\zeta r^\mu} dr = \frac{1}{\mu} \frac{1}{\zeta^{(n^*+1)/\mu}} \Gamma\left(\frac{n^*+1}{\mu}\right) \quad (3.3.1.8)$$

yardımcı integral ifadesinden yararlanılarak

$$S_{n^*lm, n'^*l'm'}(\zeta, \zeta', \vec{r}) = N_{n^*\zeta}(\mu) N_{n'^*\zeta'}(\mu) \frac{1}{\mu} (\zeta + \zeta')^{-\frac{(n^*+n'^*+1)}{\mu}} \Gamma\left(\frac{n^*+n'^*+1}{\mu}\right) \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (3.3.1.9)$$

ifadesi elde edilir. Elektron-çekirdek Coulomb etkileşme integralinin analitik ifadesi için öncelikle denklem (3.3.1.1) ile tanımlanan GÜTO fonksiyonları için Coulomb işlemcisi ile

çarpımı olan $\frac{1}{r} G_{n^*lm}(\zeta, \mu, \vec{r})$ ifadesini açık şekilde tanımlayalım:

$$\frac{1}{r} G_{n^*lm}(\zeta, \mu, \vec{r}) = \frac{1}{r} \left[\frac{\mu(2\zeta)^{\frac{2n^*+1}{\mu}}}{\Gamma\left(\frac{2n^*+1}{\mu}\right)} \right]^{\frac{1}{2}} r^{n^*-1} e^{-\zeta r^\mu} S_{lm}(\theta, \varphi) = \left[\frac{\mu(2\zeta)^{\frac{2n^*+1}{\mu}}}{\Gamma\left(\frac{2n^*+1}{\mu}\right)} \right]^{\frac{1}{2}} r^{n^*-2} e^{-\zeta r^\mu} S_{lm}(\theta, \varphi) \quad (3.3.1.10)$$

ve bu eşitliğin sağ tarafını $\left[\frac{\mu(2\zeta)^{\frac{2n^*-1}{\mu}}}{\Gamma\left(\frac{2n^*-1}{\mu}\right)} \right]^{\frac{1}{2}}$ katsayısı ile çarpıp böldükten sonra

sadeleştirilerek

$$\frac{1}{r} G_{n^*lm}(\zeta, \mu, \vec{r}) = \left[\frac{\Gamma\left(\frac{2n^*-1}{\mu}\right)}{\Gamma\left(\frac{2n^*+1}{\mu}\right)} \right]^{\frac{1}{2}} \sqrt{(2\zeta)^{\frac{2}{\mu}}} G_{n^*-1lm}(\zeta, \mu, \vec{r}) \quad (3.3.1.11)$$

analitik ifadesi elde edilir. Böylece Coulomb etkileşme integralinin GÜTO fonksiyonları ile ifadesi

$$U_{n^*lm, n'^*l'm'}(\zeta, \zeta', \mu, \vec{r}) = \int G_{n^*lm}^*(\zeta, \mu, \vec{r}) \frac{1}{r} G_{n'^*l'm'}(\zeta', \mu, \vec{r}) dv, \quad (3.3.1.12)$$

(3.3.1.9) örtme integrali yardımı ile aşağıdaki gibi elde edilir

$$U_{n^*lm, n'^*l'm'}(\zeta, \zeta', \mu, \vec{r}) = \left[\frac{\Gamma\left(\frac{2n'^*-1}{\mu}\right)}{\Gamma\left(\frac{2n'^*+1}{\mu}\right)} \right]^{\frac{1}{2}} \sqrt{(2\zeta')^{\frac{2}{\mu}}} S_{n'^*lm, n'^*-1lm'}(\zeta, \zeta', \mu, \vec{r}). \quad (3.3.1.13)$$

Kinetik enerji integrali aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$T_{n^*lm,n^*l'm'}(\zeta, \zeta', \mu, \vec{r}) = \int G_{n^*lm}^*(\zeta, \mu, \vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) G_{n^*l'm'}(\zeta', \mu, \vec{r}) dv. \quad (3.3.1.14)$$

Analitik formülün elde edilmesi için öncelikle ∇^2 işlemcisi sağ tarafındaki fonksiyona uygulanır ve elde edilen ifade daha sonra integralde yerine konulur. İşlemcinin fonksiyona etkisinden sonra elde edilen ifade:

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 G_{n^*l'm'}(\zeta', \mu, \vec{r}) = -\frac{1}{2} \left[\left(\frac{\mu (2\zeta')^{\frac{2n'+1}{\mu}}}{\Gamma\left(\frac{2n'+1}{\mu}\right)} \right)^{\frac{1}{2}} r^{n'-3} e^{-\zeta' r^\mu} \right. \\ \left. \times \left\{ -l'(l'+1) + n'(n'-1) + \zeta'^2 \mu^2 r^{2\mu} - \zeta' \mu r^\mu (2n' + \mu - 1) \right\} S_{lm}(\theta, \varphi) \right]. \quad (3.3.1.15)$$

Bu ifadenin GÜTO fonksiyonları cinsinden yazılmasıyla matris elemanları örtme integrallerine indirgenebilir.

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 G_{n^*l'm'}(\zeta', \mu, \vec{r}) = \\ -\frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{4} \left[4(n'+l')(n'-l'-1) \left(16^{\frac{1}{\mu}} \zeta'^{\frac{4}{\mu}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\Gamma\left(\frac{2n'-3}{\mu}\right)}{\Gamma\left(\frac{2n'+1}{\mu}\right)} \right)^{\frac{1}{2}} G_{n^*-2l'm'}(\zeta', \mu, \vec{r}) \right. \right. \\ \left. \left. + (\zeta' \mu) \left[-2(\mu + 2n' - 1) \left(16^{\frac{1}{\mu}} \zeta'^{\frac{4-2\mu}{\mu}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\Gamma\left(\frac{2n'+2\mu-3}{\mu}\right)}{\Gamma\left(\frac{2n'+1}{\mu}\right)} \right)^{\frac{1}{2}} G_{n^*+\mu-2l'm'}(\zeta', \mu, \vec{r}) \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + (\zeta' \mu) \left(16^{\frac{1}{\mu}} \zeta'^{\frac{4-4\mu}{\mu}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\Gamma\left(\frac{2n'+4\mu-3}{\mu}\right)}{\Gamma\left(\frac{2n'+1}{\mu}\right)} \right)^{\frac{1}{2}} G_{n^*+2\mu-2l'm'}(\zeta', \mu, \vec{r}) \right] \right] \right\}. \quad (3.3.1.16)$$

Eşitlik (3.3.1.16) yardımı ile (3.3.1.14) ile verilen kinetik enerjinin örtme integralleri aşağıdaki gibi

$$\begin{aligned}
T_{n^*lm,n^*l'm^*}(\zeta, \zeta', \mu, \vec{r}) = & \\
& -\frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{4} \left[4(n'+l')(n'-l'-1) \left(16^{\frac{1}{\mu}} \zeta'^{\frac{4}{\mu}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\Gamma\left(\frac{2n'-3}{\mu}\right)}{\Gamma\left(\frac{2n'+1}{\mu}\right)} \right)^{\frac{1}{2}} S_{nlm,n^*-2l'm^*}(\zeta, \zeta', \mu, \vec{r}) \right. \right. \\
& + (\zeta'\mu) \left[-2(\mu+2n'-1) \left(16^{\frac{1}{\mu}} \zeta'^{\frac{4-2\mu}{\mu}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\Gamma\left(\frac{2n'+2\mu-3}{\mu}\right)}{\Gamma\left(\frac{2n'+1}{\mu}\right)} \right)^{\frac{1}{2}} S_{nlm,n^*+\mu-2l'm^*}(\zeta, \zeta', \mu, \vec{r}) \right. \\
& \left. \left. + (\zeta'\mu) \left(16^{\frac{1}{\mu}} \zeta'^{\frac{4-4\mu}{\mu}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\Gamma\left(\frac{2n'+4\mu-3}{\mu}\right)}{\Gamma\left(\frac{2n'+1}{\mu}\right)} \right)^{\frac{1}{2}} S_{nlm,n^*+2\mu-2l'm^*}(\zeta, \zeta', \mu, \vec{r}) \right] \right\}, \tag{3.3.1.17}
\end{aligned}$$

analitik ifadesi elde edilir.

Elektronlararası etkileşme integralinin analitik ifadesi için önce radyal bileşenin integralinin analitik ifadesinden başlanabilir. (3.3.11) ile verilen I_{rs}^{pq} integralinin radyal kısmı aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\begin{aligned}
R_{n_1l_1, n_1'l_1'; n_2l_2, n_2'l_2'}(\mu) = & \int_0^\infty \int_0^\infty P_{n_1\zeta_1; n_1'\zeta_1'}(\mu) r_1^{n_1-1} e^{-\zeta_1 r_1^\mu} r_1^{n_1'-1} e^{-\zeta_1' r_1^\mu} \frac{r_1^k}{r_1^{k+1}} \\
& \times P_{n_2\zeta_2; n_2'\zeta_2'}(\mu) r_2^{n_2-1} e^{-\zeta_2 r_2^\mu} r_2^{n_2'-1} e^{-\zeta_2' r_2^\mu} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2, \tag{3.3.1.18}
\end{aligned}$$

ve buradan sadeleştirmeler yapılarak

$$\begin{aligned}
R_{n_1l_1, n_1'l_1'; n_2l_2, n_2'l_2'}^k(\mu) = & P_{n_1\zeta_1; n_1'\zeta_1'}(\mu) P_{n_2\zeta_2; n_2'\zeta_2'}(\mu) \\
& \times \int_0^\infty \int_0^\infty r_1^{n_1+n_1'} e^{-(\zeta_1+\zeta_1')r_1^\mu} \frac{r_1^k}{r_1^{k+1}} r_2^{n_2+n_2'} e^{-(\zeta_2+\zeta_2')r_2^\mu} dr_1 dr_2 \tag{3.3.1.19}
\end{aligned}$$

ifadesi elde edilir. Buradaki radyal kısmın içinde bulunan katsayılar aşağıdaki gibi (3.3.1.6) ile verilen normalleştirme sabitleri ile tanımlanır:

$$P_{n_1\zeta_1;n_1'\zeta_1'}(\mu) = N_{n_1\zeta_1}(\mu)N_{n_1'\zeta_1'}(\mu), \quad (3.3.1.20)$$

$$P_{n_2\zeta_2;n_2'\zeta_2'}(\mu) = N_{n_2\zeta_2}(\mu)N_{n_2'\zeta_2'}(\mu). \quad (3.3.1.21)$$

(3.3.1.19) için

$$\begin{aligned} \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} \quad \text{için} \quad r_1 < r_2 \\ \frac{r_2^k}{r_1^{k+1}} \quad \text{için} \quad r_1 > r_2 \end{aligned}, \quad (3.3.1.22)$$

koşullarının dikkate alınması gerektiği için integral iki bölgeye ayrılarak hesaplanabilir. Bu integrali, hipergeometrik fonksiyonlar yardımı ile aşağıdaki gibi analitik olarak hesaplayabiliriz:

$$\begin{aligned} R_{n_1l_1;n_1'l_1';n_2l_2;n_2'l_2'}^k(\mu) &= P_{n_1\zeta_1;n_1'\zeta_1'}(\mu)P_{n_2\zeta_2;n_2'\zeta_2'}(\mu)\left(\frac{1}{\mu}\right)\frac{\Gamma\left(\frac{n_1+n_1'+n_2+n_2'+1}{\mu}\right)}{(\zeta_1+\zeta_1'+\zeta_2+\zeta_2')\frac{n_1+n_1'+n_2+n_2'+1}{\mu}} \\ &\times \left[\frac{1}{n_1+n_1'+k+1} {}_2F_1\left(1, \frac{n_1+n_1'+n_2+n_2'+1}{\mu}, \frac{\mu+n_1+n_1'+k+1}{\mu}; \frac{(\zeta_1+\zeta_1')}{(\zeta_1+\zeta_1'+\zeta_2+\zeta_2')}\right) \right. \\ &\left. + \frac{1}{n_2+n_2'+k+1} {}_2F_1\left(1, \frac{n_1+n_1'+n_2+n_2'+1}{\mu}, \frac{\mu+n_2+n_2'+k+1}{\mu}; \frac{(\zeta_2+\zeta_2')}{(\zeta_1+\zeta_1'+\zeta_2+\zeta_2')}\right) \right]. \end{aligned} \quad (3.3.1.23)$$

(3.3.1.23) eşitliğinde n ve l kuantum sayılarını (l sıfırdan büyük tam sayı olmak zorundadır), ζ perdelenme sabitini göstermek üzere, $\Gamma(x)$ gamma fonksiyonunu ve ${}_2F_1(a,b,c;x)$ ise hipergeometrik fonksiyonu (Gauss hipergeometrik fonksiyonu) belirtmektedir.

GÜTO baz fonksiyonları için elde edilen analitik ifadeler μ parametresinin tüm bu fonksiyonlarda dolayısıyla lineer kombinasyonda aynı olduğu kabul edilmiştir. Eğer bu

katsayı her bir baz fonksiyonu için ayrı olarak belirlenmeye çalışılırsa analitik ifade yerine sayısal integrallerin hesaplanması gerekmektedir. Sayısal integralleme ile ilgili kısa bir çalışma da sonraki bölümde verilmiştir.

Radyal integralin analitik ifadesinden sonra, açılara bağlı küresel kısmın integrallenmesi reel, $S_{lm}(\theta, \varphi)$, veya kompleks, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, küresel harmoniklerin kullanılması ile yapılır. Bunun için küresel fonksiyonların özelliklerinin bilinmesi önemlidir.

Reel küresel harmonikler $S_{lm}(\theta, \varphi)$ aşağıdaki gibi tanımlanırlar:

$$S_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[Y_{l|m|}(\theta, \varphi) + Y_{l-|m|}(\theta, \varphi) \right], \quad (3.3.1.24)$$

$$S_{l-m}(\theta, \varphi) = \frac{1}{i\sqrt{2}} \left[Y_{l|m|}(\theta, \varphi) - Y_{l-|m|}(\theta, \varphi) \right], \quad (3.3.1.25)$$

$$S_{l0}(\theta, \varphi) = Y_{l0}(\theta, \varphi). \quad (3.3.1.26)$$

Burada kompleks küresel harmonikler $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ ise

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} P_{lm}(\cos\theta) e^{im\varphi}, \quad Y_{l-m}(\theta, \varphi) = Y_{lm}^*(\theta, \varphi) \quad (3.3.1.27)$$

eşitlikleri ile tanımlanırlar ve $P_{lm}(x)$ ile gösterilen normalleştirilmiş asosiye Legendre fonksiyonları ise

$$P_{lm}(x) = \frac{1}{2^l l!} \left[\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{l+|m|}}{dx^{l+|m|}} (x^2-1)^l \quad (3.3.1.28)$$

şeklinde gösterilir. Ayrıca denklem (3.3.1.24) aşağıdaki şekilde

$$S_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi(1+\delta_{m0})}} P_{l|m|}(\cos\theta) \begin{cases} \cos|m|\varphi & \text{for } m \geq 0 \\ \sin|m|\varphi & \text{for } m < 0 \end{cases} \quad (3.3.1.29)$$

asosiy Legendre fonksiyonları cinsinden yazılabilir. Küresel fonksiyonların önemli bir özelliği de (3.3.1.5) ile gösterilen ortonormallik bağıntısıdır. Buradaki m kuantum sayısı sınırları $-l \leq m \leq l$ ile belirlenir.

Elektronlararası etkileşme integralinde (I_{rs}^{pq}) ortaya çıkan simgeler için denkliklerini şu şekilde yazarak sadeleştirmek avantajlı olacaktır:

$$p \equiv p_1 \equiv n_1 l_1 m_1, \quad q \equiv p'_1 \equiv n'_1 l'_1 m'_1, \quad r \equiv p_2 \equiv n_2 l_2 m_2, \quad s \equiv p'_2 \equiv n'_2 l'_2 m'_2.$$

Elektronlararası etkileşme integrali I_{rs}^{pq} 'nin hesaplanması için 1. elektron üzerinden integrallenme 2. elektron için etkileşme potansiyeli görevini yapar. Bu durum, 1 numaralı elektronun 2 numaralı elektronun bulunduğu noktada oluşturduğu potansiyelle karşılık gelir ve aşağıdaki etkileşme potansiyeli integrali tanımlanabilir:

$$U_{p_1 p'_1}(\zeta_1, \zeta'_1, \vec{r}_2) = \int G_{p_1}^*(\zeta_1, \vec{r}_1) G_{p'_1}(\zeta'_1, \vec{r}_1) \frac{1}{r_{21}} dv_1. \quad (3.3.1.30)$$

ve elektronlararası etkileşme integrali bu integral ile aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$I_{p_1 p'_1 p_2 p'_2}(\zeta_1, \zeta'_1, \zeta_2, \zeta'_2) = \int U_{p_1 p'_1}(\zeta_1, \zeta'_1, \vec{r}_2) G_{p_2}(\zeta_2, \vec{r}_2) G_{p'_2}(\zeta'_2, \vec{r}_2) dv_2. \quad (3.3.1.31)$$

(3.3.1.30) integralini küresel koordinatlarda ($1/r_{21}$)'nin Laplace açılımından yada eliptik koordinatlarda Neumann açılımından faydalanarak hesaplayabiliriz. Küresel koordinatlarda Laplace açılımını kullanırsak

$$\frac{1}{r_{21}} = \sum_{v=0}^{\infty} \sum_{\sigma=-v}^v \frac{4\pi}{2v+1} \frac{r_{<}^v}{r_{>}^{v+1}} S_{v\sigma}(\theta_1, \varphi_1) S_{v\sigma}^*(\theta_2, \varphi_2), \quad (3.3.1.32)$$

uzay iki bölgeye ayrılır ve buna iki bölgeli toplam teoremi (two-range addition theorem) denir. Dolayısıyla (3.3.1.30) denklemi (3.3.1.32) denklemi ile aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$U_{p_1 p_1'}(\zeta_1, \zeta_1', \vec{r}_2) = \int G_{p_1}^*(\zeta_1, \vec{r}_1) G_{p_1'}(\zeta_1', \vec{r}_1) \sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} \frac{4\pi}{2\nu+1} \frac{r_{<}^{\nu}}{r_{>}^{\nu+1}} S_{\nu\sigma}(\theta_1, \varphi_1) S_{\nu\sigma}^*(\theta_2, \varphi_2) d\nu_1. \quad (3.3.1.33)$$

Bu integralde çarpım şeklinde bulunan $(G_{p_1}^*(\zeta_1, \vec{r}_1) G_{p_1'}(\zeta_1', \vec{r}_1))$ iki küresel harmonik fonksiyonun (GÜTO fonksiyonunun içerdiği küresel harmonikler) çarpımı için Gaunt (1929) açılımından faydalanılır. Gaunt açılımı kompleks küresel harmonikler ve reel küresel harmonikler için ayrı olarak yazılabilir.

Kompleks küresel harmonikler için açılım aşağıdaki gibi gösterilir:

$$Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) = \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^L g^{LM}(lm, l'm') Y_{LM}^*(\theta, \varphi). \quad (3.3.1.34)$$

Burada $g^{LM}(lm, l'm')$ ile gösterilen açılım katsayısı

$$g^{LM}(lm, l'm') = \oint Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) Y_{LM}(\theta, \varphi) d\Omega \quad (3.3.1.35)$$

integrali ile belirlenir ve $d\Omega = \sin\theta d\varphi d\theta$ olduğundan

$$\int_0^{2\pi} e^{i(-m+m'+M)} d\varphi = 2\pi \delta_{M, m-m'} \quad (3.3.1.36)$$

integrali yardımı ile $g^{LM}(lm, l'm')$ katsayısı

$$g^{LM}(lm, l'm') = \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}} C^L(lm, l'm') \delta_{M, m-m'}, \quad (3.3.1.37)$$

denklemindeki gibi $C^L(lm, l'm')$ ile gösterilen Gaunt katsayıları cinsinden elde edilir. Gaunt katsayılarının ifadesi ise aşağıdaki gibidir:

$$C^L(lm, l'm') = \sqrt{\frac{2}{2L+1}} \int_{-1}^1 P_{|l||m|}(x) P_{|l||m'|}(x) P_{L|l-m'|}(x) dx. \quad (3.3.1.38)$$

$C^L(lm, l'm')$ katsayılarının faktöriyeller ile analitik ifadesi

$$\begin{aligned}
C^L(lm, l'm') &= \delta_{M, m-m'} \frac{(-1)^{g-(l'-m')+\frac{1}{2}(|m|+|m'|+|m-m'|)}}{(g-l)!(g-l')!(g-L)!(2g+1)!} (2g-2L)! g! \\
&\times \left\{ \frac{(2l+1)(2l'+1)(l-m)!(l'+m')![L-(m-m')]![L+(m-m')]!}{(l+m')!(l'-m')!} \right\}^{1/2} \\
&\times \sum_t \frac{(-1)^t (l+m+t)! [(l'-m') + L - (m-m') - t]!}{(l-m-t)! [(l'+m') - L + (m-m') + t]! [L - (m-m') - t]! t!}
\end{aligned} \tag{3.3.1.39}$$

şeklinde. Burada g ile işaretlenen nicelik $g = (l+l'+L)/2$ şeklinde tanımlanmıştır ve t ile gösterilen toplamın indisi için $\max(0, L-m-l') \leq t \leq \min(l-|m|, L-M, L-m+l')$ şeklinde alt ve üst sınırlar tanımlanır. Literatürde (Condon ve Shortley, 1935) kompleks küresel harmonikler için Gaunt katsayıları Condon-Shortley fazında, yani $Y_{lm}^* = (-1)^m Y_{l-m}$, tanımlanmıştır. Bu çalışmada ise Guseinov (1970) tarafından önerilen faz, yani $Y_{lm}^* = Y_{l-m}$, kullanılmıştır. m , m' ve $m-m'$ değerlerinin pozitif tek sayıları durumlarına göre $(-1)^m$ faz farkından dolayı literatürle karşılaştırmalarda işaret farkı ortaya çıkacaktır. (3.3.1.39) ifadesi faktöriyeller içermektedir. Fakat uygulamada faktöriyeller ile çalışmak hesaplama açısından kullanışlı (avantajlı) olmamaktadır. Binomial katsayılar ile çalışmak daha kullanışlı olduğu için Gaunt katsayısı Guseinov (1995) tarafından aşağıdaki şekilde binomial katsayıları ile verilmiştir:

$$\begin{aligned}
C^L(lm, l'm') &= \delta_{M, m-m'} (-1)^{g-(l'-m')+(|m|+|m'|+|M|)/2} \frac{F_{g-l}(2g-l-l') F_L(g)}{(2g+1) F_{2L}(2g)} \\
&\times \left[\frac{(2l+1)(2l'+1) F_{l+m}(l+l'+M) F_{l+l'+M}(2L+l+l'+M)}{F_{l-m}(l+l'-M) F_{l+l'-M}(l+l'+2L+M) F_{L-M}(2L) F_{L+M}(2L+2M)} \right]^{1/2} \\
&\times \sum_t (-1)^t \frac{F_t(l+m+t) F_{l-m-t}(l+l'-L) F_{l+l'-L}(l+l'+M) F_{L-M-t}(l'-m'+L-M-t)}{F_{l+m}(l+l'+M)}.
\end{aligned} \tag{3.3.1.40}$$

Burada g katsayısı ve t 'nin toplamdaki sınırları (3.3.1.39) eşitliğindeki gibidir. Binomial katsayısı ise

$$F_k(n) = \begin{cases} \frac{n!}{k!(n-k)!} & 0 \leq k \leq n \text{ için} \\ 0 & k < 0 \text{ ve } k > n \text{ için} \end{cases} \quad (3.3.1.41)$$

ile ifade edilir. Guseinov ve Mamedov (2005) tarafından yapılan düzenleme ile yalnızca sıfırdan farklı Gaunt katsayılarının hesaplanması için kuantum sayılarının üzerine kısıtlamalar getirilmiştir:

$$l = 0, 1, 2, \dots, \quad 0 \leq m \leq l, \quad 0 \leq l' \leq l, \quad -l' \leq m' \leq l'. \quad (3.3.1.42)$$

ve bu kuantum sayılarındaki kısıtlamalara ek olarak açıl momentumun vektör toplam kuralından aşağıdaki şartlar dikkate alınmalıdır:

$$|l - l'| \leq L \leq l + l' \quad l + l' + L = \text{tam ve çift sayı olmalıdır}, \quad |m - m'| \leq L. \quad (3.3.1.43)$$

Hesaplamalarda Gaunt katsayısının simetri özelliklerini dikkate almak hesaplama zamanı ve bilgisayar hafıza kapasitesi için oldukça önemlidir. Bu simetri özellikleri aşağıdaki gibi gösterilebilir:

$$C^L(lm, l'm') = C^L(l'm', lm), \quad (3.3.1.44)$$

$$C^L(lm, l'm') = C^L(l-m, l'-m'). \quad (3.3.1.45)$$

Yukarıdaki kısıtlamalar ve simetri özellikleri dikkate alındığında programlama aşamasında hesaplama için aşağıdaki gibi bağıntılar çıkarılmıştır:

$$C^L(lm, l'm') = \begin{cases} l \geq l', m \geq 0, m' \geq 0 & \text{ise } C^L(lm, l'm') \\ l \geq l', m \geq 0, m' < 0 & \text{ise } \sqrt{\frac{2l+1}{2L+1}} C^l(Lm-m', l'-m') \\ l \geq l', m < 0, m' \geq 0 & \text{ise } C^L(l'm', lm) \\ l \geq l', m < 0, m' < 0 & \text{ise } C^L(l-m, l'-m') \\ l < l', m \geq 0, m' \geq 0 & \text{ise } C^L(l'm', lm) \\ l < l', m \geq 0, m' < 0 & \text{ise } \sqrt{\frac{2l+1}{2L+1}} C^l(Lm-m', l'-m') \\ l < l', m < 0, m' \geq 0 & \text{ise } C^L(l'm', lm) \\ l < l', m < 0, m' < 0 & \text{ise } C^L(l-m, l'-m') \end{cases} \quad (3.3.1.46)$$

Bu formüller Gaunt katsayısının simetri ve kısıtlamalar içeren sıfırdan farklı değerleri için elde edilmiştir. Dolayısıyla Gaunt katsayılarının tüm indislerine göre ve aynı değerlerinin tekrar ederek hesaplanmasına gerek kalmadan, indislerin yer değiştirmesiyle hesaplama açısından kullanışlı formüllerdir. Hafızada sadece sıfırdan farklı ve bir defa hesaplanmış değer (tekrar hesaplanmadan) kaydedilmektedir.

(3.3.1.33) formülünde, integralde çarpım şeklinde bulunan $G_{p_1}^*(\zeta_1, \vec{r}_1) G_{p'}(\zeta_1', \vec{r}_1')$ ifadesinin iki reel küresel fonksiyon içerdiği durumda (GÜTO fonksiyonunun içerdiği küresel harmonikler) çarpımı için Guseinov (1970) tarafından genelleştirilmiş Gaunt katsayıları önerilmiştir. Bu katsayıların türetilmesi içinde, yine kompleks küresel harmoniklerdeki gibi, iki reel küresel harmonik fonksiyonun çarpımından başlanır:

Reel küresel harmonikler için açılım $S_{lm}^*(\theta, \varphi) = S_{lm}(\theta, \varphi)$:

$$S_{lm}^*(\theta, \varphi) S_{l'm'}(\theta, \varphi) = \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^L d^{LM}(lm, l'm') S_{LM}^*(\theta, \varphi). \quad (3.3.1.47)$$

Burada $d^{LM}(lm, l'm')$ ile gösterilen açılım katsayısı reel küresel harmonikler ile

$$d^{LM}(lm, l'm') = \oint S_{lm}^*(\theta, \varphi) S_{l'm'}(\theta, \varphi) S_{LM}(\theta, \varphi) d\Omega \quad (3.3.1.48)$$

integrali ile belirlenir. $d^{LM}(lm, l'm')$ katsayısı aşağıdaki şekilde bulunabilir:

$$d^{LM}(lm, l'm') = \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}} C^{L|M|}(lm, l'm') \times \frac{\sqrt{2}}{\pi} \int_0^{2\pi} \begin{Bmatrix} \cos|m|\varphi \\ \sin|m|\varphi \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \cos|m'|\varphi \\ \sin|m'|\varphi \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \cos|M|\varphi \\ \sin|M|\varphi \end{Bmatrix} d\varphi \quad (3.3.1.49)$$

Burada $C^{L|M|}(lm, l'm')$ ile gösterilen genelleştirilmiş Gaunt katsayılarının (GGK) ifadesi ise aşağıdaki gibidir:

$$C^{L|M|}(lm, l'm') = \sqrt{\frac{2}{2L+1}} \int_{-1}^1 P_{|m|}(x) P_{|m'|}(x) P_{L|M|}(x) dx \quad (3.3.1.50)$$

Aşağıdaki bağıntılar yardımıyla hem kompleks hem de reel küresel harmonikler için ifade birleşik olarak yazılmıştır:

$p, q \neq 0$ ise

$$\frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \cos p\varphi \cos q\varphi d\varphi = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \sin p\varphi \sin q\varphi d\varphi = \delta_{pq} \quad (3.3.1.51)$$

p ve q keyfi değer aldığı durumlarda ise

$$\frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \cos p\varphi \sin q\varphi d\varphi = 0 \quad (3.3.1.52)$$

Bu formüller aracılığıyla 3 indisli $A_{mm'}^M$ katsayısı önerilmiştir. Bu katsayı aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$A_{mm'}^M = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(2 - |\eta_{mm'}^{m-m'}| \right)^{1/2} \delta_{M, \varepsilon|m-m'|} + \frac{1}{\sqrt{2}} \eta_{mm'}^{m+m'} \delta_{M, \varepsilon|m+m'|} \quad (3.3.1.53)$$

$A_{mm'}^M$ katsayısının belirlenmesi için aşağıdaki özellikler dikkate alınmalıdır:

$$\varepsilon \equiv \begin{cases} \pm 1 & m \times m' \text{ çarpımını pozitif ise } +, \text{ negatif ise } - \text{ işaretidir} \\ +1 & m \times m' \text{ sıfır ise} \end{cases} \quad (3.3.1.54a)$$

$$\eta_{mm'}^{m \pm m'} \equiv \begin{cases} 0 & \text{Eğer } m, m' \text{ veya } m \pm m' \text{ indislerinden biri sıfır ise} \\ \pm 1 & \text{Eğer } m, m' \text{ ve } m \pm m' \text{ indisleri sıfırdan farklı ise} \end{cases}, \quad (3.3.1.54b)$$

ve $\eta_{mm'}^{m \pm m'}$ sembolünün sıfırdan farklı olan işareti m, m' ve $m \pm m'$ indislerinin çarpımının işaretini alır. Örneğin $l = 2, m = 1, l' = 2, m' = -1$ durumunda

$$\varepsilon_{mm'} = \varepsilon_{1-1} = -1, \quad \eta_{mm'}^{m-m'} = \eta_{1-1}^2 = -1, \quad \eta_{mm'}^{m+m'} = \eta_{1-1}^0 = 0. \quad (3.3.1.55)$$

$$\begin{aligned} A_{mm'}^M &= A_{1-1}^M = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(2 - |\eta_{1-1}^2| \right)^{1/2} \delta_{M,-2} + \frac{1}{\sqrt{2}} \eta_{1-1}^0 \delta_{M,-1 \times (0)} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \delta_{M,-2} \end{aligned} \quad (3.3.1.56)$$

şeklinde belirlenebilir ve burada $|M| = |m - m'|$. $C^{L|M|}(lm, l'm')$ katsayısı ise

$$C^{L|M|}(lm, l'm') = C^L(21, 2-1) = \begin{cases} 0 & L = 0 \\ \frac{\sqrt{6}}{7} & L = 2. \\ \frac{\sqrt{40}}{21} & L = 4 \end{cases} \quad (3.3.1.57)$$

L ile ilgili 0, 2 ve 4 değerleri toplamın çift olarak artmasından, yani (3.3.1.43) şartından kaynaklanmaktadır. Tüm şartlar ve $A_{mm'}^M$ katsayısının özellikleri dikkate alındığında kompleks ve reel harmonikler için formüller birleştirilerek aşağıdaki gibi tek bir formül önerilmiştir (Guseinov, 1970):

$$S_{lm}^*(\theta, \varphi) S_{l'm'}(\theta, \varphi) = \sum_{L=|l-l'|}^{l+l'} \sum_{M=-L}^L \left(\frac{2L+1}{4\pi} \right) C^{L|M|}(lm, l'm') A_{mm'}^M S_{LM}^*(\theta, \varphi). \quad (3.3.1.58)$$

Burada L üzerinden olan toplamdaki (') işareti toplamın çift olarak yapılacağını belirtmektedir. $A_{mm'}^M$ katsayısı aşağıdaki gibi hem kompleks hem de reel küresel harmonikler için geçerli olan katsayıdır:

$$A_{mm'}^M = \begin{cases} \delta_{M,m-m'} & \text{kompleks küresel fonksiyon} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (2 - |\eta_{mm'}^{m-m'}|)^{1/2} \delta_{M,\varepsilon(m-m')} + \frac{\eta_{mm'}^{m+m'}}{\sqrt{2}} \delta_{M,\varepsilon(m+m')} & \text{reel küresel fonksiyon} \end{cases} \quad (3.3.1.59)$$

$C^{L|M|}(lm, l'm')$ ile gösterilen GGK'ların ifadesi literatürdeki (3.3.1.39) veya (3.3.1.40) ile verilen Gaunt katsayıları cinsinden yazılabilir:

$$C^{L|M|}(lm, l'm') = \begin{cases} C^L(lm, l'm') & |M| = |m - m'| \text{ ise} \\ C^L(lm, l' - m') & |M| = |m + m'| \text{ ise} \end{cases} \quad (3.3.1.60)$$

Böylece I_{rs}^{pq} elektronlararası etkileşme integralini (3.3.1.31) formunda verildiği şekli ile radyal ve küresel integrallemeler sonucunda aşağıdaki gibi yazabiliriz:

$$I_{p_1 p_1' p_2 p_2'}(\zeta_1 \zeta_1' \zeta_2 \zeta_2') = \sum_L \sum_{M=-L}^L C^{L|M|}(l_1 m_1, l_1' m_1') A_{m_1 m_1'}^M C^{L|M|}(l_2 m_2, l_2' m_2') A_{m_2 m_2'}^M \times R_{n_1 l_1, n_1' l_1'; n_2 l_2, n_2' l_2'}^k(\mu) \quad (3.3.1.61)$$

Bu eşitlikte L indisi yine (') işaretinden dolayı çift olarak artacaktır. Alt ve üst sınırları ise $\max[|l_1 - l_1'|, |l_2 - l_2'|] \leq L \leq \min[l_1 + l_1', l_2 + l_2']$ şeklinde belirlenmiştir. (3.3.1.61) formülü ile

GÜTO için iki elektronlu operatörü içeren $\left(\frac{1}{r_{21}}\right)$ elektronlararası etkileşme için matris

elemanının ifadesi elde edilmiş olur. Görüldüğü gibi açılmal kısmın integrallenmesi GÜTO, KİSTO, STO ve GTO için değişmez ve (3.3.1.58) formülü hem kompleks hem de reel küresel harmonik fonksiyonlar için genel bir ifade olur. $R_{n_1 l_1, n_1' l_1'; n_2 l_2, n_2' l_2'}^k(\mu)$ ile gösterilen radyal kısmın integrallenmesi ise en genel şekilde GÜTO baz fonksiyonları için (3.3.1.23) ile verildiği için diğer baz fonksiyonları durumu özel olarak bu matris elemanı yardımı ile kolayca elde edilebilir. Bu durumlar: $\mu = 1$ için KİSTO, $\mu = 1$ ve $n^* \equiv n$ (tam sayı) STO ve $\mu = 2$ ve $n^* \equiv n$ (tam sayı) için GTO elde edilir.

μ için özel bir durum bir sonraki bölümde ayrıca incelenmiştir.

3.3.2. Genelleştirilmiş Üstel Tipli Fonksiyonlar İçin Sayısal Matris Elemanları

GÜTO baz fonksiyonlarında μ parametresi eğer lineer kombinasyondaki her bir orbital için farklı seçilirse, bu durumda sayısal integrallerin hesaplanması gerekir. Lineer kombinasyona giren her bir orbitalin kendi μ parametresinin bulunması enerjinin daha minimum değerine karşılık gelecektir ve seçilen orbitallerin elektron davranışını daha iyi temsil etmesini sağlayacaktır. Bu çalışmada, sayısal integralleme gerektiren üstel fonksiyonlar SGÜTO olarak kısaltılarak adlandırılmıştır.

Bölüm 3.3.1’de vurgulandığı gibi en önemli integral olan örtme integralinin sayısal hesaplama için ifadesi elde edildikten sonra kinetik ve potansiyel enerji işlemcilerinin integral ifadeleri de örtme integrali cinsinden elde edilebilir. Örtme integralinin sayısal hesaplama için aşağıdaki gibi gösterilir:

$$S_{n^*l_m, n^*l'_m}(\zeta, \zeta', \vec{r}) = N_{n^*\zeta}(\mu) N_{n^*\zeta'}(\mu') \delta_{ll'} \delta_{mm'} \int_0^{\infty} r^{n^*+n^*} e^{-(\zeta r^{\mu} + \zeta' r^{\mu'})} dr. \quad (3.3.2.1)$$

Bu yeni örtme integralinin (3.3.1.9) ifadesinden tek farkı hesaplanması gereken sayısal integraldir. Dolayısıyla kinetik ve potansiyel enerji ifadeleri bölüm (3.3.1)’de ifade edildiği gibi hesaplanacaktır. Bu ifadelerde ortaya çıkan örtme integralleri (3.3.2.1) ile verilen ifade olmaktadır.

Yine benzer şekilde elektronlararası etkileşme sayısal integralinin ifadesi için önce radyal bileşenin integralinin ifadesinden başlanır. Küresel kısmın hesaplanması ise bölüm (3.3.1)’deki gibidir. Sayısal integralin radyal kısmı aşağıdaki gibi yazılabilir:

(3.3.1.19) ile verilen $R_{n_1l_1, n_1l'_1; n_2l_2, n_2l'_2}^k(\mu)$ integrali her bir orbital için ayrı olarak seçilen μ parametresi nedeniyle $R_{n_1l_1, n_1l'_1; n_2l_2, n_2l'_2}^k(\mu_1, \mu'_1, \mu_2, \mu'_2)$ ile gösterilerek

$$R_{n_1l_1, n_1l'_1; n_2l_2, n_2l'_2}^k(\mu_1, \mu'_1, \mu_2, \mu'_2) = P_{n_1\zeta_1, n_1\zeta'_1}(\mu_1, \mu'_1) P_{n_2\zeta_2, n_2\zeta'_2}(\mu_2, \mu'_2) \times \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} r_1^{n_1+n_1'} e^{-(\zeta_1 r_1^{\mu_1} + \zeta'_1 r_1^{\mu'_1})} \frac{r_{<}^k}{r_{<}^{k+1}} r_2^{n_2+n_2'} e^{-(\zeta_2 r_2^{\mu_2} + \zeta'_2 r_2^{\mu'_2})} dr_1 dr_2, \quad (3.3.2.2)$$

ve ara işlemlerde $x = \frac{r_1}{r_2}$ dönüşümü yapılarak

$$R_{n_1 l_1, n_1' l_1'; n_2 l_2, n_2' l_2'}^k(\mu_1, \mu_1', \mu_2, \mu_2') = P_{n_1 \zeta_1; n_1' \zeta_1'}(\mu_1, \mu_1') P_{n_2 \zeta_2; n_2' \zeta_2'}(\mu_2, \mu_2') \left\{ \int_0^1 \int_0^1 r_2^{n_1+n_1'+n_2+n_2'} e^{-(\zeta_2 r_2^{\mu_2} + \zeta_2' r_2^{\mu_2'})} \left(x^{n_1+n_1'+k} e^{-(\zeta_1 x^{\mu_1} r_2^{\mu_1} + \zeta_1' x^{\mu_1'} r_2^{\mu_1'})} \right) dx dr_2 + \int_0^1 \int_1^\infty r_2^{n_1+n_1'+n_2+n_2'} e^{-(\zeta_2 r_2^{\mu_2} + \zeta_2' r_2^{\mu_2'})} \left(x^{n_1+n_1'-k-1} e^{-(\zeta_1 x^{\mu_1} r_2^{\mu_1} + \zeta_1' x^{\mu_1'} r_2^{\mu_1'})} \right) dx dr_2 \right\} \quad (3.3.2.3)$$

elde edilir. Bu ifadeyi sadeleştirmek için $r_2 = x$ ve $x = y$ yazılarak aşağıdaki gibi iki fonksiyon tanımlamak kullanışlıdır:

$$f_1(x, y) = x^{n_1+n_1'+n_2+n_2'} e^{-(\zeta_2 x^{\mu_2} + \zeta_2' x^{\mu_2'})} \left(y^{n_1+n_1'+k} e^{-(\zeta_1 y^{\mu_1} x^{\mu_1} + \zeta_1' y^{\mu_1'} x^{\mu_1'})} \right), \quad (3.3.2.4)$$

$$f_2(x, y) = x^{n_1+n_1'+n_2+n_2'} e^{-(\zeta_2 x^{\mu_2} + \zeta_2' x^{\mu_2'})} \left(y^{n_1+n_1'-k-1} e^{-(\zeta_1 y^{\mu_1} x^{\mu_1} + \zeta_1' y^{\mu_1'} x^{\mu_1'})} \right). \quad (3.3.2.5)$$

Böylece, (3.3.2.2) elektronlararası etkileşme sayısal integralinin ifadesi f_1 ve f_2 fonksiyonlarının toplamından oluşacak şekilde sayısal integrallere dönüştürülebilir. Burada f_1 (3.3.2.3) ifadesindeki büyük parantezin içindeki toplamın birinci terimine ve f_2 ise ikinci terimine karşılık gelir. f_1 ve f_2 integrallerinin sayısal hesaplanmasında değişik yöntemler sayısal hesap için seçilmelidir. Özellikle hesaplama zamanı ve hesaplamının hassasiyeti birlikte ele alınarak uygun sayısal integrasyon yöntemi aranmalıdır.

3.3.3. Programlama ve Parametrelerin Elde Edilmesi

HFR için yeni denklemler doğrusal olmayan cebirsel denklemlerdir. Bilindiği gibi bu tür denklemler, öz uyumlu alan yöntemi ile çözülmektedir. Çok elektronlu herhangi bir atomun terim enerjilerini LCAO yöntemi ile baz fonksiyonları kullanarak hesaplamak yani (3.1.5) denkleminin çözümü için, eniyileme (iterasyon) yöntemine dayanan program yapıldı. Atomun elektronik yapısını incelemek ve temel durumdaki toplam enerjisini hesaplayabilmek için hazırlanan bu programda ilk olarak analitik ifadeler için genel bir akış şeması oluşturulur ve tüm atomik integraller hesaplanarak bilgisayarın hafızasına kaydedilir. Daha sonra, eniyileme yöntemi ile matris elemanları oluşturulmuştur.

HFR denklemlerinin çözümü sırasında programa ilk olarak aşağıdaki verilerin girilmesi gerekir:

- Dolu atom orbitallerinin sayısı
- Kullanılan baz fonksiyonlarının sayısı (bu çalışmada incelenen baz fonksiyonları: GÜTO, KİSTO, STO, GTO, KİSTOHK, GÜTOHK, DKİSTOHK ve DGÜTOHK için)
- Atom çekirdeğinin yükü
- Atomun ya da iyonun elektron dizilişindeki kuantum sayıları ve her bir kabuğa ait perdelenme sabitleri (baz fonksiyonunda istenilen üstel parametreler)

Programda iki elektronlu integrallerin aşağıdaki simetri özelliği de dikkate alınmıştır:

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

Bu şekilde n baz fonksiyonu sayısını göstermek üzere n^4 adet hesaplanması gereken iki elektronlu integral sayısı $n^4/8$ integrale indirilir.

Program çalıştırıldığında, atom orbitallerinin doğrusal toplam katsayıları (C_{qi}) ve orbital enerjileri (ε_i) bulunur. Daha sonra atomun toplam enerjisi (E) hesaplanır. Bulunan tüm enerji değerleri atomik birim (Hartree) sistemindedir. Ayrıca, kinetik (T) ve potansiyel enerji (V) ile virial katsayısının değerleri de elde edilmektedir. Bilindiği gibi virial teoremine göre, Coulomb alanında hareket eden elektronlar sisteminin potansiyel ve kinetik enerjileri ortalama değerlerinin oranı -2 olmalıdır.

Kullanılan baz fonksiyonlarının sayısının artırılması ile, yani genişletilmiş baz kullanılması durumunda daha minimum toplam enerji değeri ve buna bağlı olarak da virial katsayısının daha uyumlu hale getirilmiş sonucu elde edilebilmektedir. Burada baz fonksiyonunda belirlenmesi gereken μ , n^* , ζ , β veya γ gibi değerler için enerjinin minimumluğu şartı dikkate alınır. Toplam enerjinin (3.1.22) formülü enerjiyi minimum verecek şekilde

$$C^\dagger SC = I \quad (3.3.3.1)$$

diklik (ortogonalite) şartı dikkate alınarak minimum enerji değeri aranır. Bu durumda lineer kombinasyon katsayıları yerine

$$C \equiv S^{-1/2} \quad (3.3.3.2)$$

şeklinde örtme matrisinin $-1/2$. kuvvetinden yararlanılarak (3.3.3.1) şartı dikkate alınır. Bu durumda toplam enerji ifadesi sadece enerjiyi minimum verecek parametreler olan baz fonksiyonundaki parametrelerle ifade edilmiş olur.

HFR denklemlerinin çözümünde işlemleri hızlandırmak için bilgisayara önceden gerekli integrallerin değerleri de hesaplanarak kaydedilmelidir. Böylece zaman açısında avantajlı hesaplama yapılabilir.

Yeni yapılan HFR programı yukarıda bahsedilen KİSTO, STO, GTO ve GÜTO baz fonksiyonlarının yanında bölüm 2.4 ile belirtilen alternatif bazı baz fonksiyonları ile de çalıştırılabilmektedir. Literatürde önerilen yeni baz fonksiyonları olan hiperbolik kosinüs fonksiyonları (Koga, 1998a,b) Slater tipli orbitalin radyal kısmına çarpan olarak eklenerek oluşturulmuştur. Hiperbolik kosinüs fonksiyonları KİSTO'lar ile kullanılarak (KİSTOHK), yeni elde edilen baz fonksiyonları bu şekilde atomik HFR hesaplamalarında kullanılmıştır. İstenilen hedef ise çift perdelenme sabiti ile elde edilen sonuçların tek perdelenme sabiti, yani double-zeta olarak adlandırılan yöntemin sonuçlarının single-zeta olarak adlandırılan yöntemle elde edilmeye çalışılmasıdır. (2.4.3) ve (2.4.6) ile verilen radyal dalga fonksiyonlarının etkinlikleri incelendiğinde, üstel parametredeki kısıtlamanın da kolayca kaldırılarak daha iyi bir baz fonksiyonu tanımlanabilir.

Radyal dalga fonksiyonu (2.4.1) şeklinde GÜTO radyal kısmından oluşturulursa, yeni baz fonksiyonu GÜTO ve hiperbolik kosinüsler (GÜTOHK) ile ifade edilebilir. Yeni GÜTOHK baz fonksiyonu hesaplamaları literatürde ilk defa bu çalışmada yapılmıştır. GÜTOHK baz fonksiyonları için tanımlar ve matris elemanlarının ifadesi sonraki bölümde verildi.

Ayrıca DKİSTOHK fonksiyonlarına benzer şekilde, eklenen yeni bir parametre ile geliştirilen “değiştirilmiş” GÜTOHK baz fonksiyonları (DGÜTOHK) yine ilk olarak atomlar için bu çalışmada uygulanmıştır. Sonraki bölümde GÜTOHK fonksiyonlarından sonra DGÜTOHK için tanımlar ve matris elemanları verilmiştir. Bu iki yeni baz fonksiyonunun temel durumdaki atomlar için toplam enerji hesaplamaları yapıldı. Bölüm-IV'de ise bu hesaplama sonuçları literatürdeki baz toplamları ile karşılaştırılarak hesaplamadaki etkinlikleri ve diğer baz fonksiyonlarında olan üstünlükleri gösterilmiştir.

3.3.4. Genelleştirilmiş Üstel Fonksiyonlar ve Hiperbolik Kosinüs Fonksiyonları

LCAO yönteminde, STO ve GTO kullanımı gelenekselleşmiştir. Bununla beraber literatürde baz fonksiyonunun seçiminde alternatif fonksiyonlar arayışı her zaman olmuştur (Bishop-Leclerc-1972). Daha etkili baz fonksiyonları için son yıllarda önerilen en iyi fonksiyon hiperbolik kosinüs fonksiyonlarının birlikte kullanıldığı üstel fonksiyonlar olmuştur (Koga, 1998a,b). Hiperbolik kosinüs fonksiyonları STO'lar (STOHK) ile beraber kullanılarak elde edilen sonuçlar literatürde şimdiye kadar ki en etkili baz fonksiyonları olarak belirlenmiştir (1998a).

LCAO yönteminde baz fonksiyonundaki parametre sayısı, yani serbestlik derecesi sayısı arttıkça SHF enerji değerine yaklaşılabileceği bilinmektedir. Genelleştirilmiş üstel tipli fonksiyonlar ile beraber hiperbolik kosinüs fonksiyonlarının kullanılması, atomik özelliklerin hesaplanmasında literatürde buna benzer fonksiyonlar olan STOHK fonksiyonları kullanmaktan daha avantajlı olacaktır. Genelleştirilmiş üstel tipli hiperbolik kosinüs (GÜTOHK) fonksiyonları aşağıdaki gibi tanımlanmıştır (Ertürk, QSCP-XV-poster, 2010):

$$H_{n^*m}(\zeta, \beta, \mu, \bar{r}) = R_{n^*}(\zeta, \beta, \mu; r) S_{lm}(\theta, \varphi). \quad (3.3.4.1)$$

Burada $S_{lm}(\theta, \varphi)$ reel küresel fonksiyonları göstermekte ve radyal kısmın ifadesi ise

$$R_{n^*}(\zeta, \beta, \mu; r) = N_{n^*}(\zeta, \beta, \mu) r^{n^*-1} e^{-\zeta r^\mu} \cosh(\beta r^\mu) \quad (3.3.4.2)$$

şeklinde dir. Normalleştirme çarpanı ise

$$A_\mu(n^*, \zeta) = \int_0^\infty r^{n^*} e^{-\zeta r^\mu} dr = \frac{1}{\mu} \frac{1}{\zeta^{(n^*+1)/\mu}} \Gamma\left(\frac{n^*+1}{\mu}\right) \quad (3.3.4.3)$$

yardımcı integrali ile aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$N_{n^*}(\zeta, \beta, \mu) = 2 \left[A_\mu(2n^*, 2\zeta + 2\beta) + A_\mu(2n^*, 2\zeta - 2\beta) + 2A_\mu(2n^*, 2\zeta) \right]^{-1/2}. \quad (3.3.4.4)$$

Burada n^* , l ve m kuantum sayılarıdır. n^* , ζ , β ve μ ise varyasyonel parametrelerdir ($\zeta > \beta \geq 0$). Bu katsayılar, toplam enerjinin minimum olması şartına göre yapılacak “en iyileme” yönteminden bulunur. GÜTOHK fonksiyonlarının özel değerlerinde literatürde kullanılan fonksiyonlar da elde edilir. Örneğin: $\mu = 1$ için KİSTOHK ve $\mu = 1$, $\beta = 0$ için GÜTO fonksiyonlarına indirildiği görülür.

3.3.5. GÜTOHK Fonksiyonlarının Matris Elemanları

Analitik ifadelerin elde edilmesinde kolaylık sağlaması açısından küresel fonksiyonların (3.3.2.1) ile verilen ortogonalite özelliği kullanılır. Bu şekilde radyal kısımların ayrılmasıyla integrallerin analitik ifadeleri aşağıdaki gibi elde edilir:

Örtme matris elemanı:

$$S_{n^*l m, n'^*l' m'}(\zeta, \zeta', \beta, \beta', \mu; \vec{r}) = N_{n^*}(\zeta, \beta, \mu) N_{n'^*}(\zeta', \beta', \mu) \times \int_0^\pi \int_0^{2\pi} S_{lm}^*(\theta, \varphi) S_{l'm'}(\theta, \varphi) d\Omega \quad (3.3.5.1) \\ \times \int_0^\infty r^{n^*-1} e^{-\zeta r^\mu} r^{n'^*-1} e^{-\zeta' r^\mu} \cosh(\beta r^\mu) \cosh(\beta' r^\mu) r^2 dr.$$

İntegral altında bulunan hiperbolik kosinüs fonksiyonları, üstel fonksiyonla ifade edilerek hesaplamalarda kolaylık sağlanır:

$$\cosh(\beta r^\mu) = \frac{1}{2} (e^{\beta r^\mu} + e^{-\beta r^\mu}). \quad (3.3.5.2)$$

(3.3.5.2) ifadesi (3.3.5.1)'de kullanılarak örtme matris elemanı için analitik ifade

$$S_{n^*l m, n'^*l' m'}(\zeta, \zeta', \beta, \beta', \mu; \vec{r}) = \delta_{l'l'} \delta_{m m'} N_{n^*}(\zeta, \beta, \mu) N_{n'^*}(\zeta', \beta', \mu) \frac{1}{4} \times \left[A_\mu(n + n^*, \zeta + \zeta' + \beta + \beta') + A_\mu(n + n^*, \zeta + \zeta' + \beta - \beta') \right] \quad (3.3.5.3) \\ \left[+ A_\mu(n + n^*, \zeta + \zeta' - \beta + \beta') + A_\mu(n + n^*, \zeta + \zeta' - \beta - \beta') \right]$$

şeklinde elde edilir.

Elektron-çekirdek Coulomb etkileşme matris elemanı:

$$\frac{1}{r} H_{n^*lm}(\zeta, \beta, \mu; \vec{r}) = \frac{N_{n^*}(\zeta, \beta, \mu)}{N_{n^*-1}(\zeta, \beta, \mu)} H_{n^*-1lm}(\zeta, \beta, \mu; \vec{r}), \quad (3.3.5.4)$$

eşitliğinden yararlanılarak elektron-çekirdek Coulomb matris elemanı olan

$$U_{n^*lm, n'^*l'm'}(\zeta, \zeta', \beta, \beta', \mu; \vec{r}) = \int H_{n^*lm}(\zeta, \beta, \mu; \vec{r}) \frac{1}{r} H_{n'^*l'm'}(\zeta', \beta', \mu; \vec{r}) dv \quad (3.3.5.5)$$

ifadesini aşağıdaki gibi örtme matris elemanı cinsinden bulunmuş olur

$$U_{n^*lm, n'^*l'm'}(\zeta, \zeta', \beta, \beta', \mu; \vec{r}) = \frac{N_{n'^*}(\zeta', \beta', \mu)}{N_{n'^*-1}(\zeta', \beta', \mu)} S_{n^*lm, n'^*l'm'}(\zeta, \zeta', \beta, \beta', \mu; \vec{r}). \quad (3.3.5.6)$$

Kinetik enerji için matris elemanı:

$$T_{n^*lm, n'^*l'm'}(\zeta, \zeta', \beta, \beta', \mu; \vec{r}) = \int H_{n^*lm}(\zeta, \beta, \mu; \vec{r}) - \left(\frac{1}{2} \nabla^2 \right) H_{n'^*l'm'}(\zeta', \beta', \mu; \vec{r}) dv \quad (3.3.5.7)$$

şeklindeki gibi GÜTOHK fonksiyonları ile tanımlanarak aşağıdaki şekilde yine örtme matris elemanları cinsinden analitik olarak elde edilir:

$$\begin{aligned}
& T_{n^*lm,n^*l'm'}(\zeta, \zeta', \beta, \beta', \mu; \bar{r}) \\
&= -\frac{1}{2} \left\{ \left[n^* (n^* - 1) - l'(l' + 1) \right] \frac{N_{n^*}(\zeta', \beta', \mu)}{N_{n^*-2}(\zeta', \beta', \mu)} S_{n^*lm,n^*-2l'm'}(\zeta, \zeta', \beta, \beta', \mu; \bar{r}) \right. \\
&+ \mu \left[(\zeta' - \beta')(-2n^* + 1 - \mu) \right] \frac{N_{n^*}(\zeta', \beta', \mu)}{N_{n^*+\mu-2}(\zeta', \beta', \mu)} S_{n^*lm,n^*+\mu-2l'm'}(\zeta, \zeta', \beta, \beta', \mu; \bar{r}) \\
&+ \beta' \mu (1 - \mu - 2n^*) \frac{N_{n^*}(\zeta', \beta', \mu)}{N_{n^*+\mu-2}(\zeta' + \beta', 0, \mu)} S_{n^*lm,n^*+\mu-2l'm'}(\zeta, \zeta' + \beta', \beta, 0, \mu; \bar{r}) \\
&+ \mu^2 (\zeta' - \beta')^2 \frac{N_{n^*}(\zeta', \beta', \mu)}{N_{n^*+2\mu-2}(\zeta', \beta', \mu)} S_{n^*lm,n^*+2\mu-2l'm'}(\zeta, \zeta', \beta, \beta', \mu; \bar{r}) \\
&\left. + 2\zeta' \beta' \mu^2 \frac{N_{n^*}(\zeta', \beta', \mu)}{N_{n^*+2\mu-2}(\zeta' + \beta', 0, \mu)} S_{n^*lm,n^*+2\mu-2l'm'}(\zeta, \zeta' + \beta', \beta, 0, \mu; \bar{r}) \right\}. \quad (3.3.5.8)
\end{aligned}$$

Elektronlararası etkileşme integralinin analitik ifadesi küresel kısım için bölüm III'de verildiği gibidir. Radyal bileşenin integralinin analitik ifadesi aşağıdaki yardımcı fonksiyon ile elde edilebilir:

$$\begin{aligned}
& B_l^\mu(n^*, \zeta, n^*, \zeta') = \int_0^\infty \int_0^\infty \left[r_1^{n^*} e^{-\zeta r_1^\mu} \right] \left[\frac{r_1^l}{r_1^{l+1}} \right] \left[r_2^{n^*} e^{-\zeta' r_2^\mu} \right] dr_1 dr_2 \\
&= \frac{1}{\mu} \frac{\Gamma\left(\frac{n^* + n^* + 1}{\mu}\right)}{(\zeta + \zeta')^{(n^* + n^* + 1)/\mu}} \left[\frac{1}{n^* + l + 1} {}_2F_1\left(1, \frac{n^* + n^* + 1}{\mu}, \frac{\mu + n^* + l + 1}{\mu}; \frac{\zeta}{\zeta + \zeta'}\right) \right. \\
&\left. + \frac{1}{n^* + l + 1} {}_2F_1\left(1, \frac{n^* + n^* + 1}{\mu}, \frac{\mu + n^* + l + 1}{\mu}; \frac{\zeta'}{\zeta + \zeta'}\right) \right]. \quad (3.3.5.9)
\end{aligned}$$

Bu fonksiyon yardımı ile elektronlararası etkileşme için aşağıdaki gibi matris elemanı hesaplanabilir. Tüm ortaya çıkan integraller (3.3.5.9) ifadesine indirgenebilir. Böylece (3.3.1.18) ile verilen iki elektronlu radyal integral ifadesi GÜTOHK fonksiyonları ile aşağıdaki gibi analitik olarak elde edilir:

$$\begin{aligned}
& R_{n_1^* l_1, n_1^{*'} l_1'; n_2^* l_2, n_2^{*'} l_2'}^L (\zeta_1, \zeta_1', \zeta_2, \zeta_2', \beta_1, \beta_1', \beta_2, \beta_2', \mu) \\
&= \frac{N_{n_1^*} (\zeta_1, \beta_1, \mu) N_{n_1^{*'}} (\zeta_1', \beta_1', \mu) N_{n_2^*} (\zeta_2, \beta_2, \mu) N_{n_2^{*'}} (\zeta_2', \beta_2', \mu)}{16} \\
&\times \left\{ B_L^\mu (n_1^* + n_1^{*'}, \zeta_1 - \beta_1 + \zeta_1' - \beta_1', n_2^* + n_2^{*'}, \zeta_2 - \beta_2 + \zeta_2' - \beta_2') \right. \\
&+ B_L^\mu (n_1^* + n_1^{*'}, \zeta_1 - \beta_1 + \zeta_1' - \beta_1', n_2^* + n_2^{*'}, \zeta_2 - \beta_2 + \zeta_2' + \beta_2') \\
&+ B_L^\mu (n_1^* + n_1^{*'}, \zeta_1 - \beta_1 + \zeta_1' - \beta_1', n_2^* + n_2^{*'}, \zeta_2 + \beta_2 + \zeta_2' - \beta_2') \\
&+ B_L^\mu (n_1^* + n_1^{*'}, \zeta_1 - \beta_1 + \zeta_1' - \beta_1', n_2^* + n_2^{*'}, \zeta_2 + \beta_2 + \zeta_2' + \beta_2') \\
&+ B_L^\mu (n_1^* + n_1^{*'}, \zeta_1 - \beta_1 + \zeta_1' + \beta_1', n_2^* + n_2^{*'}, \zeta_2 - \beta_2 + \zeta_2' - \beta_2') \\
&+ B_L^\mu (n_1^* + n_1^{*'}, \zeta_1 - \beta_1 + \zeta_1' + \beta_1', n_2^* + n_2^{*'}, \zeta_2 - \beta_2 + \zeta_2' + \beta_2') \\
&+ B_L^\mu (n_1^* + n_1^{*'}, \zeta_1 - \beta_1 + \zeta_1' + \beta_1', n_2^* + n_2^{*'}, \zeta_2 + \beta_2 + \zeta_2' - \beta_2') \\
&+ B_L^\mu (n_1^* + n_1^{*'}, \zeta_1 - \beta_1 + \zeta_1' + \beta_1', n_2^* + n_2^{*'}, \zeta_2 + \beta_2 + \zeta_2' + \beta_2') \\
&+ B_L^\mu (n_1^* + n_1^{*'}, \zeta_1 + \beta_1 + \zeta_1' - \beta_1', n_2^* + n_2^{*'}, \zeta_2 - \beta_2 + \zeta_2' - \beta_2') \\
&+ B_L^\mu (n_1^* + n_1^{*'}, \zeta_1 + \beta_1 + \zeta_1' - \beta_1', n_2^* + n_2^{*'}, \zeta_2 - \beta_2 + \zeta_2' + \beta_2') \\
&+ B_L^\mu (n_1^* + n_1^{*'}, \zeta_1 + \beta_1 + \zeta_1' - \beta_1', n_2^* + n_2^{*'}, \zeta_2 + \beta_2 + \zeta_2' - \beta_2') \\
&+ B_L^\mu (n_1^* + n_1^{*'}, \zeta_1 + \beta_1 + \zeta_1' - \beta_1', n_2^* + n_2^{*'}, \zeta_2 + \beta_2 + \zeta_2' + \beta_2') \\
&+ B_L^\mu (n_1^* + n_1^{*'}, \zeta_1 + \beta_1 + \zeta_1' + \beta_1', n_2^* + n_2^{*'}, \zeta_2 - \beta_2 + \zeta_2' - \beta_2') \\
&+ B_L^\mu (n_1^* + n_1^{*'}, \zeta_1 + \beta_1 + \zeta_1' + \beta_1', n_2^* + n_2^{*'}, \zeta_2 - \beta_2 + \zeta_2' + \beta_2') \\
&+ B_L^\mu (n_1^* + n_1^{*'}, \zeta_1 + \beta_1 + \zeta_1' + \beta_1', n_2^* + n_2^{*'}, \zeta_2 + \beta_2 + \zeta_2' - \beta_2') \\
&+ B_L^\mu (n_1^* + n_1^{*'}, \zeta_1 + \beta_1 + \zeta_1' + \beta_1', n_2^* + n_2^{*'}, \zeta_2 + \beta_2 + \zeta_2' + \beta_2') \left. \right\}. \tag{3.3.5.10}
\end{aligned}$$

3.3.6. Değiştirilmiş-Genelleştirilmiş Üstel Fonksiyonlar ve Hiperbolik Kosinüs Fonksiyonları

Bir önceki bölümde tanımlanan GÜTOHK baz fonksiyonlarının etkinliği, hesaplama sonuçlarına göre çift perdelene sabiti (Double-Zeta) yönteminin sonuçlarına ulaşmamaktadır. Bu durum üstel fonksiyonların (3.3.5.2) ile verilen bağıntısında ağırlıklarının aynı olmasıdır. Radyal fonksiyon çift perdelene sabiti yaklaşımında olduğu gibi iki farklı üstel kısma ayrılmakta fakat bu iki kısmın da ağırlıkları aynıdır. Farklı ağırlıklı üstel fonksiyonlar elde etmek için (2.4.6) ile verilen DKİSTOHK baz

fonksiyonunda olduğu gibi yeni GÜTOHK baz fonksiyonunda da eklenen bir parametre ile Değiştirilmiş GÜTOHK (DGÜTOHK) fonksiyonları tanımlanabilir:

$$H_{n^*lm}(\zeta, \beta, \gamma, \mu, \bar{r}) = R_{n^*}(\zeta, \beta, \gamma, \mu; r) S_{lm}(\theta, \varphi). \quad (3.3.6.1)$$

Burada $S_{lm}(\theta, \varphi)$ reel küresel fonksiyonları göstermekte ve radyal kısmın ifadesi ise

$$R_{n^*}(\zeta, \beta, \gamma, \mu; r) = N_{n^*}(\zeta, \beta, \gamma, \mu) r^{n^*-1} e^{-\zeta r^\mu} \cosh(\beta r^\mu + \gamma) \quad (3.3.6.2)$$

şeklinindedir. Normalleştirme çarpanı ise

$$A_\mu(n^*, \zeta, \gamma) = \int_0^\infty r^{n^*} e^{-\zeta r^\mu \pm \gamma} dr = \frac{1}{\mu} \frac{e^{\pm \gamma}}{\zeta^{(n^*+1)/\mu}} \Gamma\left(\frac{n^*+1}{\mu}\right) \quad (3.3.6.3)$$

yardımcı integrali kullanılarak analitik olarak elde edilir:

$$N_{n^*}(\zeta, \beta, \gamma, \mu) = 2 \left[A_\mu(2n^*, 2\zeta + 2\beta, -2\gamma) + A_\mu(2n^*, 2\zeta - 2\beta, 2\gamma) + 2A_\mu(2n^*, 2\zeta, 0) \right]^{-1/2}. \quad (3.3.6.4)$$

Burada, 5 tane nicelik: n^* , ζ , β , γ ve μ ise varyasyonel parametrelerdir ($\zeta > \beta \geq 0$). Bu katsayılar, toplam enerjinin minimum olması şartına göre yapılacak “en iyileme” yönteminden bulunur. DGÜTOHK fonksiyonlarının özel değerlerinde literatürde kullanılan fonksiyonlar da kolayca elde edilir. Örneğin: $\mu = 1$ için DKİSTOHK ve $\mu = 1$, $\gamma = 0$ durumunda KİSTOHK fonksiyonlarına indirgendiği görülür.

3.3.7. DGÜTOHK Fonksiyonlarının Matris Elemanları

DGÜTOHK için analitik olarak matris elemanlarının elde edilmesinde kolaylık sağlaması açısından bir önceki bölümde GÜTOHK için olduğu gibi küresel fonksiyonların (3.3.2.1) ile verilen ortogonalite özelliği kullanılır. Bu şekilde radyal kısımların ayrılmasıyla matris elemanlarının analitik ifadeleri aşağıdaki gibi elde edilir:

Örtme matris elemanı:

$$\begin{aligned}
 S_{n^*lm,n^*l'm'}(\zeta, \zeta', \beta, \beta', \gamma, \gamma', \mu; \bar{r}) &= N_{n^*}(\zeta, \beta, \gamma, \mu) N_{n^*}(\zeta', \beta', \gamma', \mu) \\
 &\times \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} S_{lm}^*(\theta, \varphi) S_{l'm'}(\theta, \varphi) d\Omega \\
 &\times \int_0^{\infty} r^{n^*-1} e^{-\zeta r^\mu} r^{n'^*-1} e^{-\zeta' r'^\mu} \cosh(\beta r^\mu + \gamma) \cosh(\beta' r'^\mu + \gamma') r^2 dr.
 \end{aligned} \tag{3.3.7.1}$$

İntegral altında bulunan hiperbolik kosinüs fonksiyonlarının tanımından, üstel fonksiyonlarla ifade edilerek hesaplamalarda kolaylık sağlanır:

$$\cosh(\beta r^\mu + \gamma) = \frac{1}{2} (e^{\beta r^\mu + \gamma} + e^{-\beta r^\mu - \gamma}). \tag{3.3.7.2}$$

(3.3.7.2) ifadesi (3.3.7.1)'de kullanılarak örtme matris elemanı için analitik ifade aşağıdaki gibi

$$\begin{aligned}
 S_{n^*lm,n^*l'm'}(\zeta, \zeta', \beta, \beta', \gamma, \gamma', \mu; \bar{r}) &= \delta_{ll'} \delta_{mm'} N_{n^*}(\zeta, \beta, \gamma, \mu) N_{n^*}(\zeta', \beta', \gamma', \mu) \frac{1}{4} \\
 &\times \left[A_\mu(n+n^*, \zeta + \zeta' + \beta + \beta', -(\gamma + \gamma')) + A_\mu(n+n^*, \zeta + \zeta' + \beta - \beta', -(\gamma - \gamma')) \right] \\
 &\left[+ A_\mu(n+n^*, \zeta + \zeta' - \beta + \beta', (\gamma - \gamma')) + A_\mu(n+n^*, \zeta + \zeta' - \beta - \beta', (\gamma + \gamma')) \right]
 \end{aligned} \tag{3.3.7.3}$$

elde edilir.

Elektron-çekirdek Coulomb etkileşme integrali:

$$\frac{1}{r} H_{n^*lm}(\zeta, \beta, \gamma, \mu; \bar{r}) = \frac{N_{n^*}(\zeta, \beta, \gamma, \mu)}{N_{n^*-1}(\zeta, \beta, \gamma, \mu)} H_{n^*-1lm}(\zeta, \beta, \gamma, \mu; \bar{r}), \tag{3.3.7.4}$$

eşitliğinden yararlanılarak aşağıda tanımı verilen elektron-çekirdek Coulomb matris elemanı

$$U_{n^*lm,n^*l'm'}(\zeta, \zeta', \beta, \beta', \gamma, \gamma', \mu; \bar{r}) = \int H_{n^*lm}(\zeta, \beta, \gamma, \mu; \bar{r}) \frac{1}{r} H_{n^*l'm'}(\zeta', \beta', \gamma', \mu; \bar{r}) dv, \tag{3.3.7.5}$$

analitik olarak örtme matris elemanları cinsinden elde edilir:

$$U_{n^*lm,n^*l'm'}(\zeta, \zeta', \beta, \beta', \gamma, \gamma', \mu; \bar{r}) = \frac{N_{n^*}(\zeta', \beta', \gamma', \mu)}{N_{n^*-1}(\zeta', \beta', \gamma', \mu)} \times S_{n^*lm,n^*-1l'm'}(\zeta, \zeta', \beta, \beta', \gamma, \gamma', \mu; \bar{r}). \quad (3.3.7.6)$$

Kinetik enerji için matris elemanı:

$$T_{n^*lm,n^*l'm'}(\zeta, \zeta', \beta, \beta', \gamma, \gamma', \mu; \bar{r}) = \int H_{n^*lm}(\zeta, \beta, \gamma, \mu; \bar{r}) - \left(\frac{1}{2}\nabla^2\right) H_{n^*l'm'}(\zeta', \beta', \gamma', \mu; \bar{r}) dv, \quad (3.3.7.7)$$

ile tanımlanan matris elemanı, $(\nabla^2)H_{n^*l'm'}$ işlemi uygulandıktan sonra örtme matris elemanlarına indirgenerek aşağıdaki şekilde analitik olarak elde edilir:

$$\begin{aligned} T_{n^*lm,n^*l'm'}(\zeta, \zeta', \beta, \beta', \gamma, \gamma', \mu; \bar{r}) &= -\frac{1}{2} \left\{ \left[n^* (n^* - 1) - l'(l' + 1) \right] \frac{N_{n^*}(\zeta', \beta', \gamma', \mu)}{N_{n^*-2}(\zeta', \beta', \gamma', \mu)} S_{n^*lm,n^*-2l'm'}(\zeta, \zeta', \beta, \beta', \gamma, \gamma', \mu; \bar{r}) \right. \\ &+ \mu \left[(\zeta' - \beta')(-2n^* + 1 - \mu) \right] \frac{N_{n^*}(\zeta', \beta', \gamma', \mu)}{N_{n^*+\mu-2}(\zeta', \beta', \gamma', \mu)} S_{n^*lm,n^*+\mu-2l'm'}(\zeta, \zeta', \beta, \beta', \gamma, \gamma', \mu; \bar{r}) \\ &+ \beta' \mu (1 - \mu - 2n^*) \frac{e^{-\gamma} N_{n^*}(\zeta', \beta', \gamma', \mu)}{N_{n^*+\mu-2}(\zeta' + \beta', 0, 0, \mu)} S_{n^*lm,n^*+\mu-2l'm'}(\zeta, \zeta' + \beta', \beta, 0, \gamma, 0, \mu; \bar{r}) \\ &+ \mu^2 (\zeta' - \beta')^2 \frac{N_{n^*}(\zeta', \beta', \gamma', \mu)}{N_{n^*+2\mu-2}(\zeta', \beta', \gamma', \mu)} S_{n^*lm,n^*+2\mu-2l'm'}(\zeta, \zeta', \beta, \beta', \gamma, \gamma', \mu; \bar{r}) \\ &\left. + 2\zeta' \beta' \mu^2 \frac{e^{-\gamma} N_{n^*}(\zeta', \beta', \gamma', \mu)}{N_{n^*+2\mu-2}(\zeta' + \beta', 0, 0, \mu)} S_{n^*lm,n^*+2\mu-2l'm'}(\zeta, \zeta' + \beta', \beta, 0, \gamma, 0, \mu; \bar{r}) \right\}. \quad (3.3.7.8) \end{aligned}$$

Elektronlararası etkileşme radyal integralinin analitik ifadesinin elde edilmesinde tüm ortaya çıkan integraller yine (3.3.5.9) ifadesine indirgenebilir. Böylece elektronlararası etkileşme için matris elemanı analitik olarak hesaplanabilir. Böylece (3.3.5.10)'a benzer şekilde iki elektronlu radyal integralin ifadesi DGÜTOHK fonksiyonları ile aşağıdaki gibi elde edilir:

$$\begin{aligned}
& R_{n_1^*, n_1^{*'}, l_1'; n_2^*, n_2^{*'}, l_2'}^L(\zeta_1, \zeta_1', \zeta_2, \zeta_2', \beta_1, \beta_1', \beta_2, \beta_2', \gamma_1, \gamma_1', \gamma_2, \gamma_2', \mu) \\
&= \frac{N_{n_1^*}(\zeta_1, \beta_1, \gamma_1, \mu) N_{n_1^{*'}}(\zeta_1', \beta_1', \gamma_1', \mu) N_{n_2^*}(\zeta_2, \beta_2, \gamma_2, \mu) N_{n_2^{*'}}(\zeta_2', \beta_2', \gamma_2', \mu)}{16} \\
& \times \left\{ e^{\gamma_1 + \gamma_1' + \gamma_2 + \gamma_2'} B_L^\mu(n_1^* + n_1^{*'}, \zeta_1 - \beta_1 + \zeta_1' - \beta_1', n_2^* + n_2^{*'}, \zeta_2 - \beta_2 + \zeta_2' - \beta_2') \right. \\
& + e^{\gamma_1 + \gamma_1' + \gamma_2 - \gamma_2'} B_L^\mu(n_1^* + n_1^{*'}, \zeta_1 - \beta_1 + \zeta_1' - \beta_1', n_2^* + n_2^{*'}, \zeta_2 - \beta_2 + \zeta_2' + \beta_2') \\
& + e^{\gamma_1 + \gamma_1' - \gamma_2 + \gamma_2'} B_L^\mu(n_1^* + n_1^{*'}, \zeta_1 - \beta_1 + \zeta_1' - \beta_1', n_2^* + n_2^{*'}, \zeta_2 + \beta_2 + \zeta_2' - \beta_2') \\
& + e^{\gamma_1 + \gamma_1' - \gamma_2 - \gamma_2'} B_L^\mu(n_1^* + n_1^{*'}, \zeta_1 - \beta_1 + \zeta_1' - \beta_1', n_2^* + n_2^{*'}, \zeta_2 + \beta_2 + \zeta_2' + \beta_2') \\
& + e^{\gamma_1 - \gamma_1' + \gamma_2 + \gamma_2'} B_L^\mu(n_1^* + n_1^{*'}, \zeta_1 - \beta_1 + \zeta_1' + \beta_1', n_2^* + n_2^{*'}, \zeta_2 - \beta_2 + \zeta_2' - \beta_2') \\
& + e^{\gamma_1 - \gamma_1' + \gamma_2 - \gamma_2'} B_L^\mu(n_1^* + n_1^{*'}, \zeta_1 - \beta_1 + \zeta_1' + \beta_1', n_2^* + n_2^{*'}, \zeta_2 - \beta_2 + \zeta_2' + \beta_2') \\
& + e^{\gamma_1 - \gamma_1' - \gamma_2 + \gamma_2'} B_L^\mu(n_1^* + n_1^{*'}, \zeta_1 - \beta_1 + \zeta_1' + \beta_1', n_2^* + n_2^{*'}, \zeta_2 + \beta_2 + \zeta_2' - \beta_2') \\
& + e^{\gamma_1 - \gamma_1' - \gamma_2 - \gamma_2'} B_L^\mu(n_1^* + n_1^{*'}, \zeta_1 - \beta_1 + \zeta_1' + \beta_1', n_2^* + n_2^{*'}, \zeta_2 + \beta_2 + \zeta_2' + \beta_2') \\
& + e^{-\gamma_1 + \gamma_1' + \gamma_2 + \gamma_2'} B_L^\mu(n_1^* + n_1^{*'}, \zeta_1 + \beta_1 + \zeta_1' - \beta_1', n_2^* + n_2^{*'}, \zeta_2 - \beta_2 + \zeta_2' - \beta_2') \\
& + e^{-\gamma_1 + \gamma_1' + \gamma_2 - \gamma_2'} B_L^\mu(n_1^* + n_1^{*'}, \zeta_1 + \beta_1 + \zeta_1' - \beta_1', n_2^* + n_2^{*'}, \zeta_2 - \beta_2 + \zeta_2' + \beta_2') \\
& + e^{-\gamma_1 + \gamma_1' - \gamma_2 + \gamma_2'} B_L^\mu(n_1^* + n_1^{*'}, \zeta_1 + \beta_1 + \zeta_1' - \beta_1', n_2^* + n_2^{*'}, \zeta_2 + \beta_2 + \zeta_2' - \beta_2') \\
& + e^{-\gamma_1 + \gamma_1' - \gamma_2 - \gamma_2'} B_L^\mu(n_1^* + n_1^{*'}, \zeta_1 + \beta_1 + \zeta_1' - \beta_1', n_2^* + n_2^{*'}, \zeta_2 + \beta_2 + \zeta_2' + \beta_2') \\
& + e^{-\gamma_1 - \gamma_1' + \gamma_2 + \gamma_2'} B_L^\mu(n_1^* + n_1^{*'}, \zeta_1 + \beta_1 + \zeta_1' + \beta_1', n_2^* + n_2^{*'}, \zeta_2 - \beta_2 + \zeta_2' - \beta_2') \\
& + e^{-\gamma_1 - \gamma_1' + \gamma_2 - \gamma_2'} B_L^\mu(n_1^* + n_1^{*'}, \zeta_1 + \beta_1 + \zeta_1' + \beta_1', n_2^* + n_2^{*'}, \zeta_2 - \beta_2 + \zeta_2' + \beta_2') \\
& + e^{-\gamma_1 - \gamma_1' - \gamma_2 + \gamma_2'} B_L^\mu(n_1^* + n_1^{*'}, \zeta_1 + \beta_1 + \zeta_1' + \beta_1', n_2^* + n_2^{*'}, \zeta_2 + \beta_2 + \zeta_2' - \beta_2') \\
& \left. + e^{-\gamma_1 - \gamma_1' - \gamma_2 - \gamma_2'} B_L^\mu(n_1^* + n_1^{*'}, \zeta_1 + \beta_1 + \zeta_1' + \beta_1', n_2^* + n_2^{*'}, \zeta_2 + \beta_2 + \zeta_2' + \beta_2') \right\}. \tag{3.3.7.9}
\end{aligned}$$

DGÜTOHK fonksiyonları, yukarıda elde edilen analitik ifadelerinin HFR kuramındaki yeni önerilen denklemlerin çözümünde kullanılmasıyla, diğer incelenen baz fonksiyonlarına göre daha iyi sonuçlar vereceği çok açıktır. Çünkü n^* , ζ , β , γ ve μ olarak 5 tane parametreye sahip olmasından dolayı bu tezde incelenen diğer baz fonksiyonlarından daha fazla sayıda en iyileme parametresine sahiptir.

BÖLÜM IV**ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA****4.1. Yeni Hartree-Fock-Roothaan Kuramının Sonuçları**

Bu çalışmada kullanılan temel yöntem Hartree-Fock-Roothaan denklemlerinin yeni önerilen matematiksel ifadesine dayanmaktadır (Guseinov, 1998-2007). Bu denklemlerin literatürde bulunan ifadelerden ayrılan en önemli özelliği hesaplama açısından büyük kolaylık sağlamasıdır. Hesaplamaları yapılan tüm atomlar için oluşturulan Fock matrisi tek bir Fock matrisi olması dolayısıyla, literatürde açık kabuklu atom ve iyon dizgeleri için alternatif bir yol veya yöntem olarak önerilmiştir. HFR denklemlerinin çözümünde ortaya çıkan başlıca güçlük bölüm 3.2’de incelenen, çiftlenim-izdüşüm olarak adlandırılan katsayıların belirlenmesi olmuştur. Bu katsayıların hesaplanması için bilgisayar programı yapılması, hesaplamaların ağır atom ve çok sayıda açık kabuğa sahip elektronik dizgeler için genelleştirilmesi ve incelenmesi için önem taşımaktadır.

Temel durum enerji seviyeleri için Berilyum’dan Neon atomuna kadar olan ve 2 indisli ($i = j$ ve $k = l$) çiftlenim izdüşüm katsayılarına sahip atomlar için hesaplamalar literatürde bulunan açık kabuklu atom hesaplama sonuçlarıyla tam olarak uyumlu olduğu görülmüştür (Guseinov ve ark. 2007; 2008a,b; 2009a,b). Ancak uyarılmış terimlerin enerjileri elde edilen çiftlenim izdüşüm katsayıları ile yanlış olarak hesaplandığı gözlenmiştir. Uyarılmış terimler için genişletilmiş baz fonksiyonları kullanıldığında da sorunun giderilemediği görülmüştür.

Baz fonksiyonları ilk olarak STO’lar için, yani baş kuantum sayısı pozitif tam sayı olan durumda, Clementi ve Roetti (1974) kaynağından elde edilmiştir. Minimal baz fonksiyonları hesabı uyarılmış durumlar için literatürde yapılmadığından, literatürle karşılaştırabilmek için bu kaynağın genişletilmiş baz fonksiyonları kullanılmıştır. Ama sonuçların farklı olması açıkça çiftlenim izdüşüm katsayılarının hesaplanmasında bu durumlar için halen bir problem olduğunu göstermiştir. Bu çalışmada temel durumdaki enerji hesaplamaları için yapılan incelemelerden dolayı uyarılmış terim durumları tez kapsamında incelenmemiştir.

Temel durum hesaplamalarından elde edilen sonuçlar, literatür ile tam bir uyum içinde olduğu için yeni önerilen denklemlerin literatürde bulunan yöntemlerle ilişkisi olduğu görülmektedir. Ayrıca açık kabuklu atomlar için (3.3.3.1) ile ifade edilen orbitallerin diklik şartı da sağlanmaktadır. Özellikle aynı simetriye sahip orbitallerin açık

kabuklu olmaları durumunda ya da en azından biri açık kabuk içeriyorsa yeni önerilen HFR denklemlerinin çözümünden, yani tek bir Fock matrisinin köşegenleştirilmesinden, bulunan özvektörlerin (C katsayıları) diklik bağıntısını sağlaması çok önemli bir sonuçtur. Bu diklik eşitlikleri Guseinov ve ark. (2007) tarafından bazı atomlar için Ek-2’de detaylı olarak verilmiştir. Buradan da görüldüğü gibi köşegen dışındaki ve farklı simetrlili orbitallerin tam olarak sıfır ($1s$ ile $2p$ yada $2s$ ile $2p$ orbitalleri farklı simetrideki orbitallerdir) ama aynı simetriye sahip orbitallerin ise sıfıra çok yakın olarak (3.3.3.1) bağıntısını sağlamaktadır.

Sodyum atomunun Na: ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1, {}^2S$) temel durum terimi için yapılan hesaplamalarda da bu ekte görüldüğü gibi aynı simetrlili $1s$, $2s$ ve $3s$ orbitallerinden $3s$ kabuğu tek elektron içererek açık kabuk olmuştur. Bu durumda yapılan hesaplama literatürle oldukça uyumludur. Virial oranı da hesaplamanın hassasiyetini göstermesi bakımından hesaplanmıştır.

Fakat yeni HFR denklemlerinin çiftlenim-izdüşüm katsayıları literatürle tamamen farklıdır. Özellikle açık kabuklu atomlardan d elektronları olan K $[Ar]4s^03d^1 ({}^2D)$ ve $Cr^+ [Ar]4s^03d^5 ({}^6S)$ için bu katsayılar belirgin şekilde farklılaşmaktadır (Guseinov ve Ertürk, 2009b,c). Bu hesaplama sonuçları iki indisli (3.1.3) formülünün doğruluğunu kanıtlar niteliktedir.

Sonuç olarak tek açık kabuğa sahip elektronik sistem için d elektronlarına kadar olan hesaplamalar yeni yöntemin literatürle uyumlu ve daha iyi çalışan bir formül olduğunu göstermektedir. Bazı hesaplama sorunları, orbitallerin diklik şartını sağlaması gibi, simetrisi aynı olan iki ve daha fazla açık kabuğa sahip ($1s^1 2s^1, 1s^1 3s^1, 2p^1 3p^1, 3d^2 4d^1$ gibi durumlar için) elektronik sistem için giderilememiştir. Bu sorunlar hermityen olması gereken Fock matrisinin oluşturulmasından kaynaklanmaktadır. Fock matrisi oluşturulduğunda hermityenlik özelliğini sağlamıyorsa, köşegenleştirme sonucu elde edilen orbital enerjilerinin dejenere olarak bulunması mümkün olmamaktadır. Bu durum dejenere olarak beklenen orbital enerjilerinin yanlış hesaplanmasına neden olmaktadır. Ayrıca, Fock matrisinde köşegen dışında halen sıfırdan farklı sayı değerleri gözlenmekte ama nedeni anlaşılammıştır. 4 indisli olarak formüle edilen Fock matrisi, 2 indisli olarak oluşturulmaya çalışıldığından indislerin karışıklık yaratmış olduğu düşünülebilir. Fakat asıl sorun, çiftlenim-izdüşüm katsayılarının “Roothaan-dışı, non-Roothaan” olarak adlandırılan durumlarında ortaya çıkan 3 ve 4 indisli katsayılar bulunmaktadır. Bu 3 ve 4 indisli

katsayıların ve HFR kuramının yeni denklemlerinde kullanılmasının daha detaylı incelenmesi gerekmektedir.

3 ve 4 indisli katsayıların kullanıldığı açık kabuklu hesaplamalar literatürde bulunmadığından Titanyum atomu için yapılan çalışma “Roothaan-dışı, non-Roothaan” durumları için test çalışması niteliğinde olmuştur. Açık kabuk olarak seçilen Ti atomu son kabuğu olan d orbitalinde iki elektron bulundurmaktadır $Ti:1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$. 3 ve 4 indisli katsayılar, temel durum enerjisi ele alındığında, ilk olarak Ti atomundaki d² elektronlarında karşılaşılmaktadır.

Bu çalışma sırasında elde edilen ve hesaplamalarda kullanılan Ti atomu temel durum çiftlenim-izdüşüm katsayıları hesaplanan diğer atomların tüm katsayıları ile birlikte Ek-1’de verilmiştir.

4.1.1. Tam ve Kesir Sayı Değerli Slater Tipli Orbitaler

Tüm hesaplamalar, Mathematica (Mathematica 7.0, 2010) yazılımı kullanılarak oluşturulan, öz uyumlu alan yöntemine (SCF-self consistent field) göre yapılan program ile yapılmıştır. Literatürde kullanılan (Pitzer-atomsfcf) programlardan en önemli farkı sayısal hesaplamalardaki duyarlılığının çok daha iyi olmasıdır. Özellikle integrallerin hesaplanması ve enerji için en uygun değer (minimum) aranması sırasında ortaya çıkan duyarlılık problemi istenilen duyarlılıkta hesap yapabilen Mathematica yazılımında ortaya çıkmamaktadır.

İlk hesaplamalar Helyum atomu ve izoelektronik serisi için yapılmıştır (Guseinov ve ark, 2008a). Bu hesaplamaların sonuçları Çizelge-1 ile verilmiştir. Bu hesaplamalar yapılırken baz fonksiyonu olarak en uygun hale getirilen (optimum) tekli-zeta baz kümeleri kullanılmıştır.

Çizelge 1 Tekli-zeta yaklaşımında Helyum atomu izoelektronik serisi için temel durum enerjileri (E), virial oranları (V. O.) ve sayısal HF (SHF) sonuçlarından olan fark ($\Delta E_{\text{NSTO-SHF}}$) değerleri (Hartree atomik birimlerinde)

Atom	-E _{STO}	-V.O. _{STO}	-E _{KISTO}	-V.O. _{KISTO}	-E _{SHF} ^a	$\Delta E_{\text{KISTO-SHF}}$
He	2.847 656 250	1.999 999 999	2.854 208 497	1.999 999 478	2.861 679 996	0.007 471 499
Li ⁺	7.222 656 250	1.999 999 999	7.229 294 738	1.999 998 083	7.236 415 201	0.007 120 463
Be ²⁺	13.597 656 250	1.999 999 999	13.604 334 135	1.999 997 575	13.611 299 43	0.006 965 295
B ³⁺	21.972 656 250	1.999 999 999	21.979 356 685	1.999 999 820	21.986 234 47	0.006 877 785
C ⁴⁺	32.347 656 250	1.999 999 999	32.354 371 287	2.000 000 565	32.361 192 88	0.006 821 593
N ⁵⁺	44.722 656 250	1.999 999 999	44.729 381 509	1.999 998 629	44.736 163 96	0.006 782 451
O ⁶⁺	59.097 656 250	1.999 999 999	59.104 389 067	2.000 000 825	59.111 142 70	0.006 753 633
F ⁷⁺	75.472 656 250	1.999 999 999	75.479 394 880	1.999 999 031	75.486 126 41	0.006 731 530
Ne ⁸⁺	93.847 656 250	1.999 999 999	93.854 399 500	2.000 000 172	93.861 113 52	0.006 714 020

^aSHF değerleri Koga ve ark. (1995b)'den alınmıştır.

Çizelge 1'deki sonuçlardan görüldüğü üzere, sayısal sonuçlardaki iyileşme ondalık basamakta, virgülden sonraki ikinci basamakta olmaktadır. Bu durum baş kuantum sayısı kesir değerli olan STO kullanılması durumunda enerjinin iyileştirilmesi ve sayısal sonuçlara daha yakın değerler elde edilmesi için önemli bir gösterge olmuştur.

En uygun (optimum) çift perdelenme sabiti kullanılarak yapılan Helyum atomu temel durum enerji hesaplamalarına ait sonuçlar Çizelge-2'de verilmiştir. Çift perdelenme sabiti kullanılan hesaplamalar, literatürde "Standart Double-zeta" (CDZ) yaklaşımı olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Çift perdelenme sabitli, kesir değerli baş kuantum sayılı STO'ların kullanılması ile elde edilen enerji değerleri, sayısal değerler ile ortalama 7 basamak kadar aynı olduğu ve tam sayı değerli STO'lara göre 1 basamak daha iyi sonuç verdiği Çizelge-2'den görülmektedir.

Yinede bu hesaplamaların gösterdiği en önemli sonuç minimal baz kümesi olarak adlandırılan tek perdelenme sabitli STO'ların kesir değerli baş kuantum sayıları kullanılarak etkinliklerini oldukça arttırdıkları açıkça görülmüştür. Bu sonuç literatürdeki çalışmalarında benzeri olmasına rağmen elde edilen integrallerin analitik ifadelerinin ilk test çalışması olarak yapılmıştır. Kesir değerli baş kuantum sayılı STO'lar kullanıldığında, minimal olarak adlandırılan baz kümesinde orbital enerjilerinin tümü pozitif olarak elde edilmiştir (koga ve ark., 1997a). Bu durum, minimal baz kümesinde seçilen fonksiyonların ve ayrıca kesir değerli baş kuantum sayılı orbitallerin önemini arttırmaktadır.

Çizelge 2 Double-zeta yaklaşımında Helyum atomu izoelektronik serisi için temel durum enerjileri (E), virial oranları (V. O.) ve sayısal HF (SHF) sonuçlarından olan fark ($\Delta E_{\text{NSTO-SHF}}$) değerleri (Hartree atomik birimlerinde)

Atom	-E _{STO}	-V.O. STO	-E _{KISTO}	-V.O. KISTO	^a E _{SHF}	$\Delta E_{\text{E}_{\text{KISTO}} - \text{E}_{\text{SHF}}}$
He	2.861 672 626	2.000 000 689	2.861 673 561	2.000 000 204	2.861 679 996	0.000 006 435
Li ⁺	7.236 412 450	1.999 999 827	7.236 412 652	1.999 999 331	7.236 415 201	0.000 002 549
Be ²⁺	13.611 297 302	2.000 000 470	13.611 297 633	1.999 999 612	13.611 299 43	0.000 001 797
B ³⁺	21.986 232 338	2.000 000 346	21.986 233 014	1.999 999 703	21.986 234 47	0.000 001 456
C ⁴⁺	32.361 190 620	2.000 000 142	32.361 191 518	2.000 000 273	32.361 192 88	0.000 001 362
N ⁵⁺	44.736 161 562	2.000 000 261	44.736 161 976	1.999 999 715	44.736 163 96	0.000 001 984
O ⁶⁺	59.111 140 162	2.000 000 028	59.111 140 946	2.000 000 227	59.111 142 70	0.000 001 754
F ⁷⁺	75.486 123 744	1.999 999 823	75.486 125 169	2.000 000 195	75.486 126 41	0.000 001 241
Ne ⁸⁺	93.861 110 750	2.000 000 170	93.861 111 831	1.999 999 820	93.861 113 52	0.000 001 689

^aSHF değerleri Koga ve ark. (1995b)'den alınmıştır.

Elde edilen parametreler ise çizelge-3 de verilmiştir. Tekli perdelenme sabiti kullanıldığındaki elde edilen verilerden, baş kuantum sayısının atom numarası arttıkça sabitlenen (1s) “1” değerine yaklaştığı görülmektedir.

Çizelge 3 Helyum izoelektronik serisi için optimal parametreler: Tek perdelenme sabiti (SZ) ve çift perdelenme sabiti (DZ) yaklaşımlarında baş kuantun sayısı (n^*) (Hartree atomik birimlerinde)

Atom	SZ		DZ	
	n_{1s}^*	ζ_{1s}	$n_{1s,1s'}^*$	$\zeta_{1s,1s'}$
He	0.95506	1.61173	0.98207	2.85100
			1.01316	1.45434
Li ⁺	0.97091	2.60935	0.98393	4.51797
			1.00735	2.45011
Be ²⁺	0.97849	3.60820	1.00854	6.31803
			0.99806	3.44652
B ³⁺	0.98294	4.60754	1.01686	8.08313
			0.99703	4.44558
C ⁴⁺	0.98587	5.60714	1.00564	9.67733
			0.99934	5.44449
N ⁵⁺	0.98793	6.60679	0.97801	11.0890
			1.00405	6.44519
O ⁶⁺	0.98947	7.60655	0.99354	12.9008
			1.00112	7.44343
F ⁷⁺	0.99068	8.60654	1.00815	14.7809
			0.99935	8.44316
Ne ⁸⁺	0.99162	9.60632	0.99753	16.3010
			1.00047	9.44275

Helyum ve izoelektronik serisi üzerine yapılan bu çalışma, periyodik çizelgedeki diğer atomlar için de yapılmıştır. Berilyumdan Neona kadar olan ikinci periyottaki atomlar ve onların izoelektronik serileri için atom numarası arttıkça baş kuantum sayısının

sabitlenen değerlerinden olan farkları ($n_{1s} = 1$, $n_{2s} = 2$, $n_{2p} = 2$), bu farkın enerji hesaplamasına olan etkileri ve optimal perdelene sabitleri için analitik bir formül ile ifadeleri arayışı incelemeleri yapılmıştır.

Bu hesaplamalar Helyum, Berilyum, Bor, Karbon, Azot, Oksijen, Flor, Neon atomları ve ilk 20 izoelektronik serileri için yapılmıştır. Elde edilen veriler aşağıdaki çizelgelerde Be atomundan başlamak üzere gösterilmiştir. Hesaplamaların hassasiyetini gösteren virial oranları (V. O) enerji değerinin altında parantez içinde belirtilmiştir.

Çizelge 4. Temel durumdaki (1S) Berilyum atomu izoelektronik serisi için tam (E_{STO}) ve kesir değerli baş kuantum sayılı orbitaller ile elde edilen toplam enerji (E_{KISTO}), virial oranı (V.O.) ve sayısal hesaplama sonuçlarından olan fark $\Delta E_{E_{STO}-E_{SHF}}$ ve $\Delta E_{E_{KISTO}-E_{SHF}}$ (Hartree atomik birimlerinde)

Atom	$-E_{STO}$ (-V.O.)	$-E_{KISTO}$ (-V.O.)	$\Delta E_{E_{STO}-E_{SHF}}$	$\Delta E_{E_{KISTO}-E_{SHF}}$
Be	14.556739859 (1.999999984)	14.564251723 (1.999999963)	0.016283287	0.008771423
B ⁺	24.213571151 (1.999999996)	24.228978035 (1.999999864)	0.024004025	0.008597141
C ⁺²	36.370326680 (2.000000009)	36.399775227 (2.000000106)	0.038168638	0.008720091
N ⁺³	51.023947966 (1.999999999)	51.0733054654 (2.000000110)	0.058368988	0.009011489
O ⁺⁴	68.173210015 (2.000000017)	68.248286480 (2.000000077)	0.084500548	0.009424083
F ⁺⁵	87.817521525 (2.000000041)	87.924117132 (2.000000060)	0.116531528	0.009935921
Ne ⁺⁶	109.956560908 (2.000000002)	110.100477471 (2.000000041)	0.154451858	0.010535295
Na ⁺⁷	134.590137903 (2.000000009)	134.777181340 (1.999999972)	0.198258787	0.011215351
Mg ⁺⁸	161.718132622 (2.000000003)	161.954112989 (2.000000018)	0.247952159	0.011971792
Al ⁺⁹	191.340465719 (1.999999987)	191.631196643 (2.000000018)	0.303532708	0.012801784
Si ⁺¹⁰	223.457082564 (1.999999989)	223.808380601 (2.000000160)	0.365001415	0.013703378
P ⁺¹¹	258.067944303 (2.000000009)	258.485628376 (1.999999999)	0.432359260	0.014675187
S ⁺¹²	295.173022542 (2.000000019)	295.662913480 (2.000000069)	0.505607136	0.015716198
Cl ⁺¹³	334.772296045 (2.000000027)	335.340216215 (2.000000060)	0.584745821	0.016825651
Ar ⁺¹⁴	376.865748611 (2.000000001)	377.517521630 (2.000000508)	0.669775987	0.018002968
K ⁺¹⁵	421.453367662 (1.999999984)	422.194818172 (2.000000253)	0.760698205	0.019247696
Ca ⁺¹⁶	468.535143286 (2.000000003)	469.372096760 (2.000001537)	0.857512961	0.020559487
Sc ⁺¹⁷	518.111067565 (1.999999988)	519.049350199 (2.000000109)	0.960220668	0.021938035
Ti ⁺¹⁸	570.181134097 (1.999999998)	571.226572645 (2.000000055)	1.068821680	0.023383132
V ⁺¹⁹	624.745337647 (2.000000051)	625.903759365 (2.000000044)	1.183316300	0.024894582
Cr ⁺²⁰	681.803673899 (2.000000008)	683.080906456 (1.999999984)	1.303704785	0.026472228

Çizelge 5. Temel durumdaki (2P) Bor atomu izoelektronik serisi için tam (E_{STO}) ve kesir değerli baş kuantum sayılı orbitaller ile elde edilen toplam enerji (E_{KISTO}), virial oranı (V.O.) ve sayısal hesaplama sonuçlarından olan fark $\Delta E_{E_{STO}-E_{SHF}}$ ve $\Delta E_{E_{KISTO}-E_{SHF}}$ (Hartree atomik birimlerinde)

Atom	$-E_{STO}$ (-V.O.)	$-E_{KISTO}$ (-V.O.)	$\Delta E_{E_{STO}-E_{SHF}}$	$\Delta E_{E_{KISTO}-E_{SHF}}$
B	24.498368620 (1.999999998)	24.515560397 (1.999999984)	0.030692098	0.013500321
C ⁺¹	37.252838186 (2.000000018)	37.278829076 (2.000000943)	0.039385569	0.013394679
N ⁺²	52.761440754 (2.000000007)	52.802087135 (2.000000168)	0.054351461	0.013705080
O ⁺³	71.019471540 (1.999999989)	71.080501252 (2.000000297)	0.075233227	0.014203515
F ⁺⁴	92.024812490 (2.000000026)	92.111944742 (1.999997956)	0.101955545	0.014823293
Ne ⁺⁵	115.776344082 (2.000000030)	115.895313005 (2.000000098)	0.134507311	0.015538389
Na ⁺⁶	142.273415291 (2.000000001)	142.429972351 (1.999999644)	0.172893784	0.016336724
Mg ⁺⁷	171.515620924 (1.999999983)	171.715532619 (2.000000014)	0.217123658	0.017211963
Al ⁺⁸	203.502695362 (2.000000013)	203.751740290 (2.000000027)	0.267205388	0.018160460
Si ⁺⁹	238.234457150 (2.000000025)	238.538423440 (2.000000104)	0.323146257	0.019179967
P ⁺¹⁰	275.710778070 (2.000000002)	276.075461343 (2.000000051)	0.384952292	0.020269019
S ⁺¹¹	315.931564944 (2.000000016)	316.362766731 (1.999999914)	0.452628396	0.021426609
Cl ⁺¹²	358.896748415 (1.999999997)	359.400274950 (2.000000057)	0.526178565	0.022652030
Ar ⁺¹³	404.606275795 (2.000000010)	405.187937080 (1.999999673)	0.605606047	0.023944762
K ⁺¹⁴	453.060106333 (2.000000018)	453.725715426 (1.999999985)	0.690913509	0.025304416
Ca ⁺¹⁵	504.258208021 (2.000000020)	505.013580469 (2.000000467)	0.782103143	0.026730695
Sc ⁺¹⁶	558.200555360 (2.000000001)	559.051508768 (2.000001202)	0.879176772	0.028223365
Ti ⁺¹⁷	614.887127793 (2.000000023)	615.839481475 (1.999999849)	0.982135915	0.029782233
V ⁺¹⁸	674.317908558 (1.999999999)	675.377483246 (1.999999994)	1.090981849	0.031407161
Cr ⁺¹⁹	736.492883850 (2.000000016)	737.665501484 (1.999999978)	1.205715657	0.033098023
Mn ⁺²⁰	801.412042200 (2.000000021)	802.703525739 (1.999999906)	1.326338257	0.034854719

Çizelge 6. Temel durumdaki (3P) Karbon atomu izoelektronik serisi için tam (E_{STO}) ve kesir değerli baş kuantum sayılı orbitaller ile elde edilen toplam enerji (E_{KISTO}), virial oranı (V.O.) ve sayısal hesaplama sonuçlarından olan fark $\Delta E_{E_{STO}-E_{SHF}}$ ve $\Delta E_{E_{KISTO}-E_{SHF}}$ (Hartree atomik birimlerinde)

Atom	$-E_{STO}$ (-V.O.)	$-E_{KISTO}$ (-V.O.)	$\Delta E_{E_{STO}-E_{SHF}}$	$\Delta E_{E_{KISTO}-E_{SHF}}$
C	37.622388615 (2.000000068)	37.664147355 (1.999999998)	0.066230321	0.024471581
N ⁺¹	53.812895200 (2.000000004)	53.864319620 (1.999999892)	0.075109767	0.023685347
O ⁺²	73.009711709 (1.999999991)	73.076427085 (1.999999948)	0.090481310	0.023765935
F ⁺³	95.207776320 (2.000000024)	95.295391521 (2.000000017)	0.111832092	0.024216891
Ne ⁺⁴	120.404537056 (2.000000044)	120.518689601 (1.999999959)	0.139029435	0.024876890
Na ⁺⁵	148.598537765 (2.000000041)	148.744899193 (2.000000079)	0.172040778	0.025679350
Mg ⁺⁶	179.788881519 (2.000000022)	179.973153227 (2.000000005)	0.210864217	0.026592509
Al ⁺⁷	213.974984383 (2.000000065)	214.202891975 (1.999999913)	0.255507196	0.027599604
Si ⁺⁸	251.156449481 (2.000000023)	251.433737709 (2.000000282)	0.305979288	0.028691060
P ⁺⁹	291.332997524 (1.999999988)	291.665426221 (2.000000126)	0.362289763	0.029861066
S ⁺¹⁰	334.504426224 (2.000000004)	334.897767142 (1.999999933)	0.424446849	0.031105931
Cl ⁺¹¹	380.670585453 (2.000000024)	381.130619828 (1.999999744)	0.492457561	0.032423186
Ar ⁺¹²	429.831361441 (2.000000006)	430.363878122 (1.999999824)	0.566327796	0.033811115
K ⁺¹³	481.986666394 (2.000000009)	482.597460397 (2.000000117)	0.646062536	0.035268533
Ca ⁺¹⁴	537.136431482 (2.000000024)	537.831302856 (2.000000163)	0.731665925	0.036794551
Sc ⁺¹⁵	595.280601981 (2.000000015)	596.065354920 (2.000000092)	0.823141464	0.038388525
Ti ⁺¹⁶	656.419133831 (1.999999994)	657.299575975 (2.000000260)	0.920492093	0.040049949
V ⁺¹⁷	720.551991163 (1.999999985)	721.533933031 (2.000000125)	1.023720305	0.041778437
Cr ⁺¹⁸	787.679144478 (2.000000004)	788.768399016 (2.000000031)	1.132828225	0.043573687
Mn ⁺¹⁹	857.800569296 (2.000000008)	859.002951505 (2.000000111)	1.247817669	0.045435460
Fe ⁺²⁰	930.916245126 (2.000000011)	932.237571765 (2.000000003)	1.368690198	0.047363559

Çizelge 7. Temel durumdaki (4S) Azot atomu izoelektronik serisi için tam (E_{STO}) ve kesir değerli baş kuantum sayılı orbitaller ile elde edilen toplam enerji (E_{KISTO}), virial oranı (V.O.) ve sayısal hesaplama sonuçlarından olan fark $\Delta E_{E_{STO}-E_{SHF}}$ ve $\Delta E_{E_{KISTO}-E_{SHF}}$ (Hartree atomik birimlerinde)

Atom	$-E_{STO}$ (-V.O.)	$-E_{KISTO}$ (-V.O.)	$\Delta E_{E_{STO}-E_{SHF}}$	$\Delta E_{E_{KISTO}-E_{SHF}}$
N	54.268899576 (2.000000038)	54.356092199 (2.000000016)	0.132034603	0.044841980
O ⁺¹	74.232492811 (2.000000012)	74.330134166 (1.999999947)	0.140112801	0.042471446
F ⁺²	97.453706670 (1.999999998)	97.567255764 (2.000000022)	0.155270886	0.041721792
Ne ⁺³	123.927532296 (1.999999999)	124.062503414 (2.000000080)	0.176683023	0.041711905
Na ⁺⁴	153.651216486 (2.000000012)	153.813178781 (2.000000072)	0.204077085	0.042114790
Mg ⁺⁵	186.623090293 (1.999999999)	186.817660577 (2.000000004)	0.237352820	0.042782537
Al ⁺⁶	222.842076500 (2.000000005)	223.074910581 (1.999999922)	0.276473479	0.043639398
Si ⁺⁷	262.307446971 (2.000000009)	262.584231835 (1.999999999)	0.321427860	0.044642996
P ⁺⁸	305.018691321 (2.000000018)	305.345138716 (2.000000033)	0.372215405	0.045768010
S ⁺⁹	350.975441004 (2.000000018)	351.357282382 (2.000000028)	0.428839815	0.046998438
Cl ⁺¹⁰	400.177423183 (2.000000033)	400.620405761 (1.999999983)	0.491306347	0.048323769
Ar ⁺¹¹	452.624431537 (1.999999986)	453.134315237 (2.000000006)	0.559620486	0.049736786
K ⁺¹²	508.316307146 (1.999999989)	508.89886221 (2.000000040)	0.633787491	0.051232425
Ca ⁺¹³	567.252925614 (2.000000006)	567.913930744 (1.999999997)	0.713812149	0.052807019
Sc ⁺¹⁴	629.434188184 (2.000000002)	630.179429053 (2.000000008)	0.799698719	0.054457850
Ti ⁺¹⁵	694.860015448 (1.999999991)	695.695283535 (2.000000017)	0.891450956	0.056182869
V ⁺¹⁶	763.530342837 (1.999999989)	764.461434485 (2.000000017)	0.989072145	0.057980497
Cr ⁺¹⁷	835.445117306 (2.000000031)	836.477832958 (1.999999993)	1.092565162	0.059849510
Mn ⁺¹⁸	910.604294876 (2.000000024)	911.744438457 (2.000000024)	1.201932508	0.061788927
Fe ⁺¹⁹	989.007838774 (2.000000015)	990.261217184 (2.000000029)	1.317176379	0.063797969
Co ⁺²⁰	1070.655718019 (1.999999996)	1072.028140712 (2.000000085)	1.438298695	0.065876002

Çizelge 8. Temel durumdaki (3P) Oksijen atomu izoelektronik serisi için tam (E_{STO}) ve kesir değerli baş kuantum sayılı orbitaller ile elde edilen toplam enerji (E_{KISTO}), virial oranı (V.O.) ve sayısal hesaplama sonuçlarından olan fark $\Delta E_{E_{STO}-E_{SHF}}$ ve $\Delta E_{E_{KISTO}-E_{SHF}}$ (Hartree atomik birimlerinde)

Atom	$-E_{STO}$ (-V.O.)	$-E_{KISTO}$ (-V.O.)	$\Delta E_{E_{STO}-E_{SHF}}$	$\Delta E_{E_{KISTO}-E_{SHF}}$
O	74.540364650 (1.999999993)	74.719526614 (1.999999988)	0.269033768	0.089871804
F ⁺¹	98.557678484 (1.999999993)	98.748463698 (1.999999989)	0.274041612	0.083256398
Ne ⁺²	126.084462302 (2.000000027)	126.292075843 (1.999999976)	0.287651006	0.080037466
Na ⁺³	157.115481240 (2.000000030)	157.345277105 (2.000000054)	0.308247610	0.078451745
Mg ⁺⁴	191.647705415 (1.999999992)	191.905139438 (1.999999967)	0.335225004	0.077790981
Al ⁺⁵	229.679222616 (1.999999993)	229.969825378 (1.999999958)	0.368317434	0.077714672
Si ⁺⁶	271.208756637 (1.999999987)	271.538115315 (2.000000013)	0.407398163	0.078039485
P ⁺⁷	316.235420142 (2.000000025)	316.609165535 (2.000000020)	0.452403819	0.078658426
S ⁺⁸	364.758576016 (2.000000023)	365.182372993 (2.000000057)	0.503302055	0.079505078
Cl ⁺⁹	416.777754591 (2.000000001)	417.257294952 (2.000000042)	0.560076554	0.080536193
Ar ⁺¹⁰	472.292601880 (2.000000008)	472.833598944 (1.999999990)	0.622719539	0.081722475
K ⁺¹¹	531.302845966 (2.000000022)	531.911030427 (2.000000022)	0.691227871	0.083043410
Ca ⁺¹²	593.808274498 (2.000000047)	594.489391207 (2.000000011)	0.765600934	0.084484225
Sc ⁺¹³	659.808719217 (2.000000020)	660.568524669 (2.000000025)	0.845839504	0.086034052
Ti ⁺¹⁴	729.304045071 (1.999999996)	730.148305416 (1.999999967)	0.931945015	0.087684670
V ⁺¹⁵	802.294142408 (2.000000000)	803.228631866 (1.999999994)	1.023919261	0.089429803
Cr ⁺¹⁶	878.778921275 (1.999999997)	879.809420855 (2.000000111)	1.121764136	0.091264556
Mn ⁺¹⁷	958.758307181 (2.000000017)	959.890603649 (1.999999960)	1.225481528	0.093185060
Fe ⁺¹⁸	1042.232237915 (2.000000010)	1043.472122942 (2.000000026)	1.335073248	0.095188221
Co ⁺¹⁹	1129.200661116 (2.000000037)	1130.553930583 (1.999999992)	1.450540998	0.097271531
Ni ⁺²⁰	1219.663532396 (2.000000011)	1221.135985812 (1.999999980)	1.571886354	0.099432938

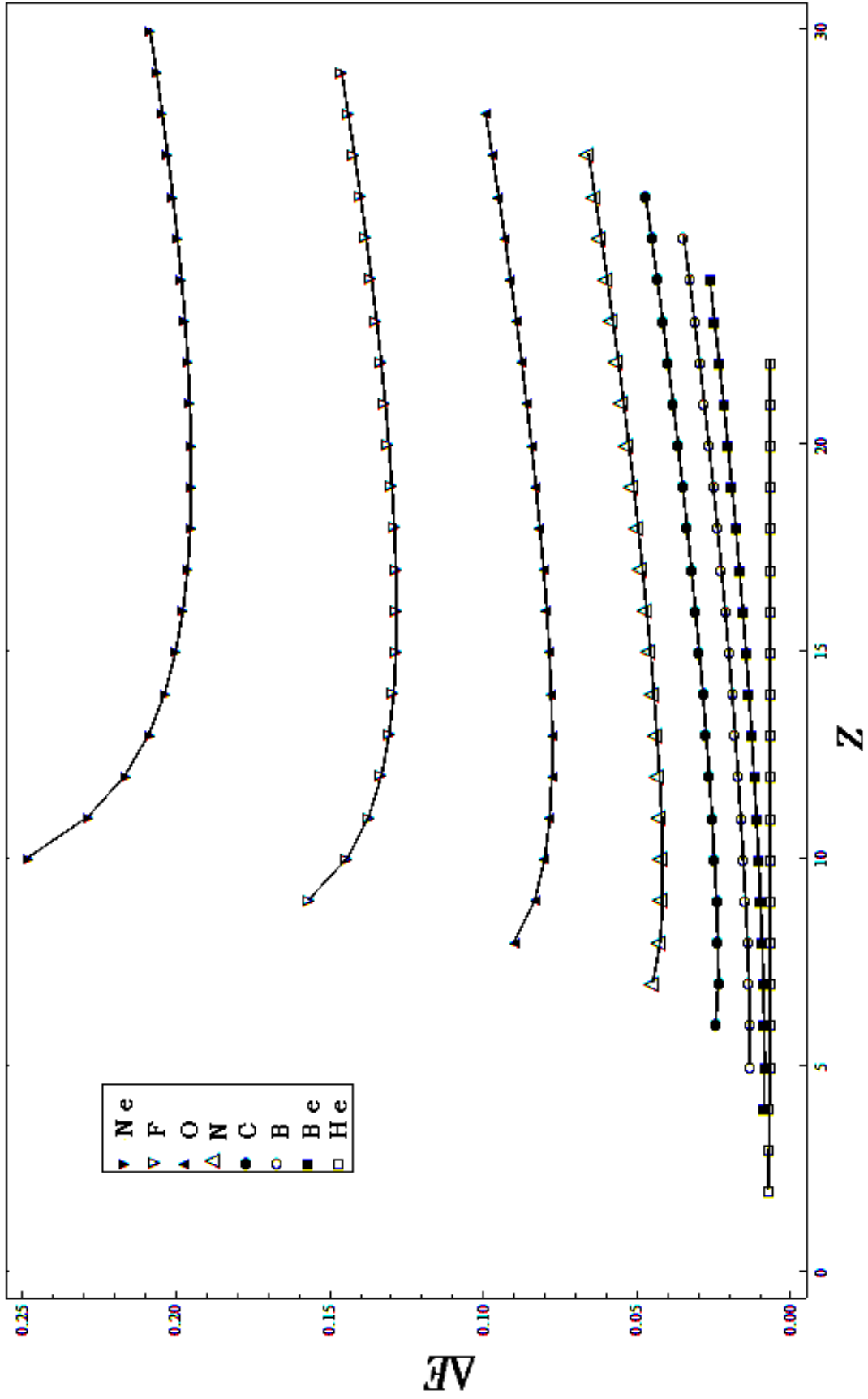
Çizelge 9. Temel durumdaki (2P) Flor atomu izoelektronik serisi için tam (E_{STO}) ve kesir değerli baş kuantum sayılı orbitaller ile elde edilen toplam enerji (E_{KISTO}), virial oranı (V.O.) ve sayısal hesaplama sonuçlarından olan fark $\Delta E_{E_{STO}-E_{SHF}}$ ve $\Delta E_{E_{KISTO}-E_{SHF}}$ (Hartree atomik birimlerinde)

Atom	$-E_{STO}$ (-V.O.)	$-E_{KISTO}$ (-V.O.)	$\Delta E_{E_{STO}-E_{SHF}}$	$\Delta E_{E_{KISTO}-E_{SHF}}$
F	98.942113247 (2.000000028)	99.252562428 (2.000000018)	0.467236055	0.156786874
Ne ⁺¹	127.350310668 (1.999999978)	127.673498334 (2.000000015)	0.467503300	0.144315634
Na ⁺²	159.519140625 (2.000000020)	159.860052823 (1.999999924)	0.478258963	0.137346765
Mg ⁺³	195.443424864 (1.999999995)	195.807273133 (1.999999988)	0.497040431	0.133192162
Al ⁺⁴	235.120018407 (2.000000030)	235.512156097 (2.000000022)	0.522825249	0.130687559
Si ⁺⁵	278.546863304 (1.999999987)	278.972741981 (1.999999947)	0.555121534	0.129242857
P ⁺⁶	325.722544898 (2.000000019)	326.187688036 (1.999999958)	0.593670003	0.128526865
S ⁺⁷	376.646054784 (2.000000016)	377.156040322 (2.000000083)	0.638325280	0.128339742
Cl ⁺⁸	431.316653296 (2.000000021)	431.877101402 (2.000000026)	0.689002071	0.128553965
Ar ⁺⁹	489.733784998 (2.000000002)	490.350349151 (2.000000003)	0.745648650	0.129084497
K ⁺¹⁰	551.897024441 (1.999999991)	552.575384781 (1.999999981)	0.808232875	0.129872535
Ca ⁺¹¹	617.806040136 (1.999999999)	618.551898396 (1.999999994)	0.876734444	0.130876184
Sc ⁺¹²	687.460569923 (2.000000004)	688.279645510 (2.000000026)	0.951140395	0.132064808
Ti ⁺¹³	760.860403727 (2.000000012)	761.758430653 (2.000000035)	1.031442447	0.133415521
V ⁺¹⁴	838.005371225 (2.000000001)	838.988095674 (2.000000218)	1.117635326	0.134910877
Cr ⁺¹⁵	918.895332864 (1.999999999)	919.968511244 (2.000000003)	1.209715744	0.136537364
Mn ⁺¹⁶	1003.530173214 (2.000000008)	1004.699570578 (1.999999999)	1.307681724	0.138284360
Fe ⁺¹⁷	1091.909795967 (2.000000001)	1093.181184732 (2.000000028)	1.411532157	0.140143392
Co ⁺¹⁸	1184.034120138 (2.000000044)	1185.413279029 (1.999999999)	1.521266526	0.142107635
Ni ⁺¹⁹	1279.903077135 (2.000000028)	1281.395790311 (2.000000004)	1.636884688	0.144171512
Cu ⁺²⁰	1379.516608474 (2.000000012)	1381.128664801 (2.000000042)	1.758386767	0.146330440

Çizelge 10. Temel durumdaki ($1S$) Neon atomu izoelektronik serisi için tam (E_{STO}) ve kesir değerli baş kuantum sayılı orbitaller ile elde edilen toplam enerji (E_{KISTO}), virial oranı (V.O.) ve sayısal hesaplama sonuçlarından olan fark $\Delta E_{E_{STO}-E_{SHF}}$ and $\Delta E_{E_{KISTO}-E_{SHF}}$ (Hartree atomik birimlerinde)

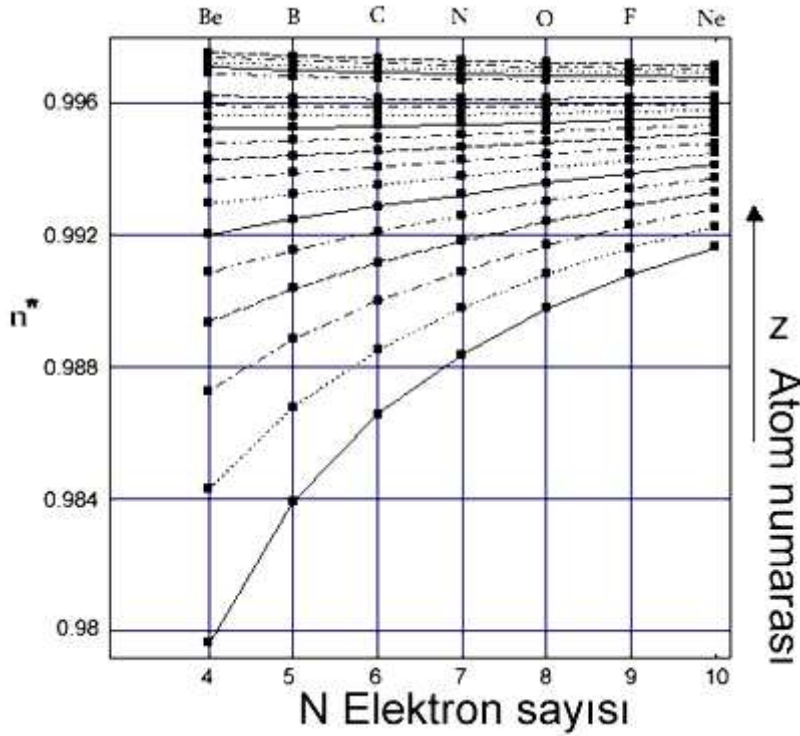
Atom	$-E_{STO}$ (-V.O.)	$-E_{KISTO}$ (-V.O.)	$\Delta E_{E_{STO}-E_{SHF}}$	$\Delta E_{E_{KISTO}-E_{SHF}}$
Ne	127.812180947 (2.000000020)	128.298751667 (2.000000033)	0.734917026	0.248346307
Na ⁺¹	160.948025909 (2.000000007)	161.448391592 (2.000000024)	0.728936558	0.228570876
Mg ⁺²	198.095254997 (2.000000031)	198.614212076 (2.000000042)	0.735555157	0.216598078
Al ⁺³	239.248872831 (2.000000016)	239.791504703 (2.000000010)	0.751475448	0.208843576
Si ⁺⁴	284.405714363 (1.999999995)	284.977280695 (2.000000000)	0.775216702	0.203650370
P ⁺⁵	333.563641572 (2.000000009)	334.169521133 (2.000000027)	0.806018792	0.200139231
S ⁺⁶	386.721146128 (2.000000032)	387.366803331 (1.999999990)	0.843456455	0.197799252
Cl ⁺⁷	443.877129000 (2.000000019)	444.568092445 (1.999999993)	0.887276602	0.196313158
Ar ⁺⁸	505.030768659 (1.999999996)	505.772616450 (1.999999983)	0.937321608	0.195473817
K ⁺⁹	570.181437931 (2.000000036)	570.979787188 (2.000000006)	0.993489637	0.195140380
Ca ⁺¹⁰	639.328649400 (2.000000022)	640.189148494 (2.000000021)	1.055712896	0.195213802
Sc ⁺¹¹	712.472018374 (2.000000002)	713.400341063 (1.999999991)	1.123945149	0.195622460
Ti ⁺¹²	789.611237106 (2.000000009)	790.613078002 (1.999999980)	1.198154239	0.196313343
V ⁺¹³	870.746056437 (2.000000016)	871.827127457 (2.000000044)	1.278317403	0.197246384
Cr ⁺¹⁴	955.876272473 (2.000000015)	957.042300017 (1.999999989)	1.364418311	0.198390767
Mn ⁺¹⁵	1045.001716741 (1.999999993)	1046.258439434 (1.999999973)	1.456445096	0.199722403
Fe ⁺¹⁶	1138.122248816 (1.999999991)	1139.475415667 (1.999999959)	1.554389046	0.201222195
Co ⁺¹⁷	1235.237750719 (2.000000012)	1236.693119616 (2.000000011)	1.658243712	0.202874815
Ni ⁺¹⁸	1336.348122599 (1.999999997)	1337.911459074 (1.999999977)	1.768004310	0.204667835
Cu ⁺¹⁹	1441.45327938 (1.999999983)	1443.130355579 (1.999999975)	1.883667250	0.206591051
Zn ⁺²⁰	1550.553148149 (2.000000002)	1552.349741950 (2.000000000)	2.005229827	0.208636026

Elde edilen tüm sonuçların literatürdeki verilerle karşılaştırılması da aşağıdaki şekil 1 ile gösterilmiştir. Çizelge 4-10 ve şekil-1 için SHF değerleri literatürdeki Koga ve ark. (1995b) kaynağından alınmıştır. Atom numarası (Z) arttıkça enerjideki hata (ΔE) oranının arttığı açıkça görülmekle birlikte, izoelektronik seride artan atom numarasıyla da ΔE değeri artmaktadır. Fakat, ΔE değeri atom numarası arttıkça aynı izoelektronik seri için azaldığı durum da gözlenmektedir. Örneğin ele alınan en büyük atom numarasına sahip Neon atomu için ΔE değeri en büyük fakat Neon izoelektronik serisi için ΔE değeri önce azalmakta sonra bir minimum değerine sahip olmaktadır. Bu durum incelenen atomlar için ortak bir özellik gibi görülmektedir. Yani, KİSTO kullanımı durumunda atom numarası küçük olan hafif atomlar için sayısal sonuçlara oldukça yakın değerler elde edilmekte ve atom ağırlaştıkça sadece izoelektronik serisinde KİSTO fonksiyonlarının etkinliği bulunmaktadır. Bu durum, en uygun değeri (optimum) bulunan baş kuantum sayısının (n^*) değerinin, sabitlenen değerinden (n tam sayı değerli) ne kadar farklı olduğu ile açıklanabilir.

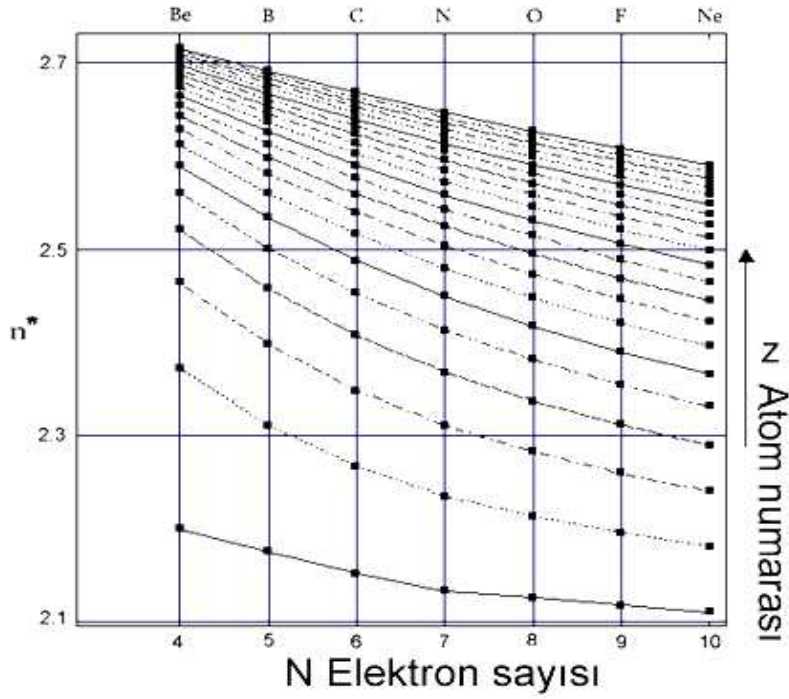


Şekil 1. Bazı Nötral atomlar ve izoelektronik serileri için atom numarasına (Z) göre toplam enerji farkları $\Delta E = E_{KISTO} - E_{SHF}$

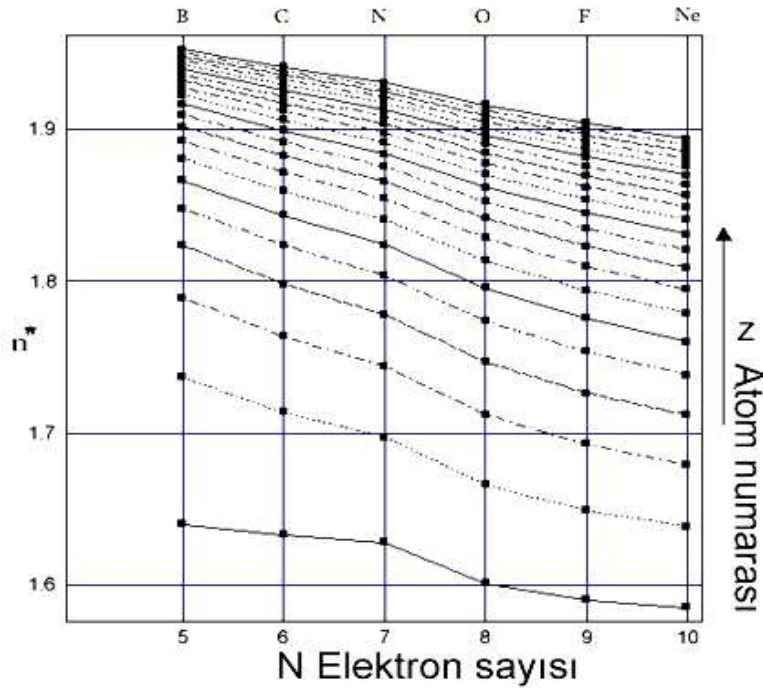
Baş kuantum sayısında en büyük sapma şekil 2'den görüldüğü gibi Berilyum atomundadır: n_{1s} için sabitlenen 1 değeri yerine, en uygun baş kuantum sayısı 0.979651010 olarak elde edilmiştir. Yine benzer şekilde n_{2s} için sabitlenen 2 değeri yerine, en uygun baş kuantum sayısı 2.199526184 olarak elde edilmiştir. Berilyumdan Neon atomuna kadar olan atomların ve izoelektronik serileri için elde edilen baş kuantum sayı değerlerinin değişimleri şekil 2, 3 ve 4'de gösterilmiştir. Bu şekillerde Z ile aynı izoelektronik serideki artan atom numarası sayısı belirtilmiştir.



Şekil 2. Berilyum atomundan Neon atomuna kadar olan atomlar için atom numarasına (Z) göre atomların izoelektronik serilerinde optimum baş kuantum sayı değerlerinin, n^* , değişimleri ($n^* \equiv n_{1s}$)

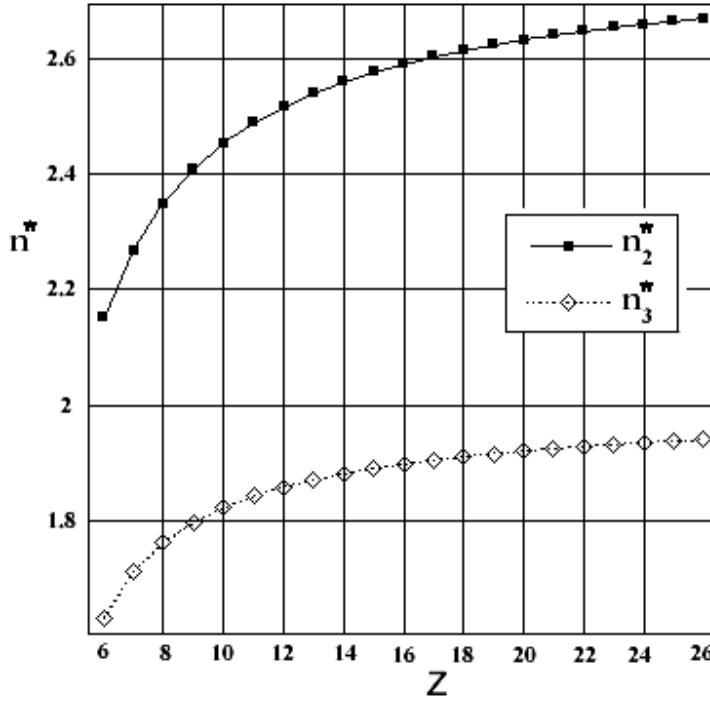


Şekil 3. Berilyum atomundan Neon atomuna kadar olan atomlar için atom numarasına Z göre atomların izoelektronik serilerinde optimum baş kuantum sayısı değerlerinin, n^* , değişimleri ($n^* \equiv n_{2s}$)



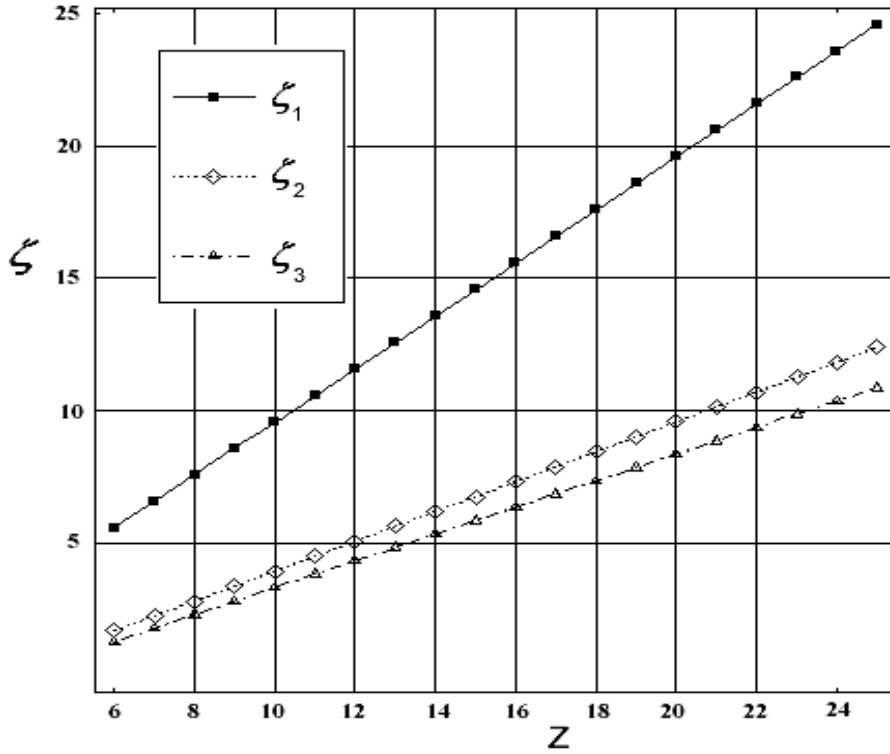
Şekil 4. Berilyum atomundan Neon atomuna kadar olan atomlar için atom numarasına Z göre atomların izoelektronik serilerinde optimum baş kuantum sayısı değerlerinin, n^* , değişimleri ($n^* \equiv n_{2p}$)

İncelenen dizgeler içinde baş kuantum sayıları için en büyük farklılık $n_2^* \equiv n_{2s}$ durumu için gözlenmektedir. Atom numarası arttıkça sabit değeri olan 2'den sapma miktarı artmaktadır. 2p orbitali için $n_3^* \equiv n_{2p}$ durum ise tersine olarak artan atom numarası ile sabit olan 2 değerine yaklaşmaktadır. Bu özellik karbon atomu örneğinde şekil-5 ile gösterilmiştir. Tüm incelenen dizgeler içinde aynı durum gözlenmektedir.



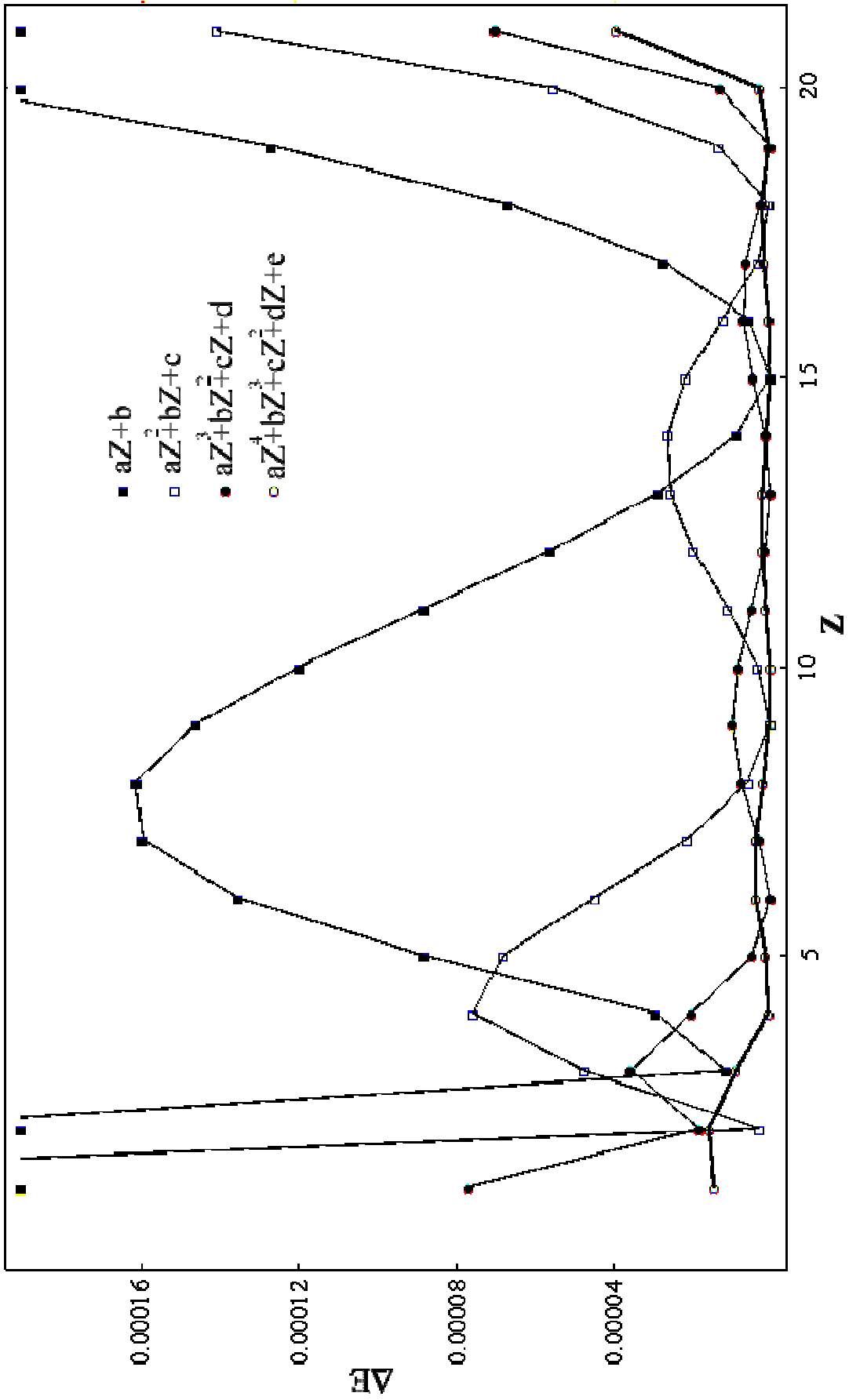
Şekil 5. Karbon atomu ve izoelektronik serilerinde (Z) optimum baş kuantum sayı değerlerinin, n^* , değişimleri ($n_2^* \equiv n_{2s}$, $n_3^* \equiv n_{2p}$)

En uygun parametrelerin elde edilmesi oldukça zaman alan bir hesaplamayı gerektirmektedir. Fakat şekil-6'dan görüldüğü gibi (karbon atomu örneğinde) en uygun perdelenme sabitinin aynı izoelektronik serideki değişimi düzenlilik göstermektedir. Bu özellikten faydalanarak analitik bir formül ile yaklaşık olarak bu parametreler elde edilebilir. En uygun perdelenme sabiti için analitik olarak basit bir formül ile ifadesi elde edilmeye çalışılmıştır. Öncelikle, karbon atomu örneğinde, $\zeta^*(Z) = aZ + b$ şeklinde Z atom numarasına bağlı bir formül a ve b sabitleri bulunmuş ve buradan perdelenme sabitleri elde edilmiştir. Bu sabitler kullanılarak toplam enerjinin değeri hesaplanmış ve en uygun perdelenme sabitlerinden elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.



Şekil 6. Karbon izoelektronik serisinde en uygun (optimum) perdelenme sabiti (ζ) değerinin atom numarasına (Z) göre değişimi ($\zeta_1 \equiv \zeta_{1s}$, $\zeta_2 \equiv \zeta_{2s}$, $\zeta_3 \equiv \zeta_{2p}$)

Şekil-7'den görüleceği gibi $\zeta^*(Z) = aZ + b$ yaklaşımından bulunan toplam enerji için hata oranı oldukça büyük çıkmaktadır. Bu hata oranı, KİSTO enerjisi olan $E_{KISTO}(\zeta)$ değeri (bu değer optimizasyondan bulunan en uygun değerdir) ile $\zeta^*(Z) = aZ + b$ formülünden bulunan ζ^* değerinin kullanıldığı $E_{KISTO}(\zeta^*)$ değerinden olan farktır. $\zeta^*(Z) = aZ^4 + bZ^3 + cZ^2 + dZ + e$ şeklinde polinom ile ifade edilerek $E_{KISTO}(\zeta)$ değerine yapılan fitleme ile elde edilen ζ^* değerinin kullanılması en az hata değerine sahip ve hesaplama hassasiyeti olarak düşünülen virgülden sonraki 6. basamakta etkili olmaktadır. Sonuç olarak bu en uygun parametrelerin lineer basit bir denklem ile ifade edilemeyeceği yani düzgün olarak atom numarasına bağlı bir denklemi olmadığı görülmüştür. Bu yüzden bu çalışmada tamamen en uygun hale getirilen (optimize edilen) orbitallerin parametreleri (n^*, ζ) kullanılmıştır. Bu çalışma ve sonuç aynı zamanda Koga ve ark. (1995b) tarafından helyum atomundan Neon atomuna kadar yapılan sonuçla da uyumludur. Onlar da herhangi bir basit bağıntı ile Z atom numarasına bağlı ifade elde edememişlerdir.

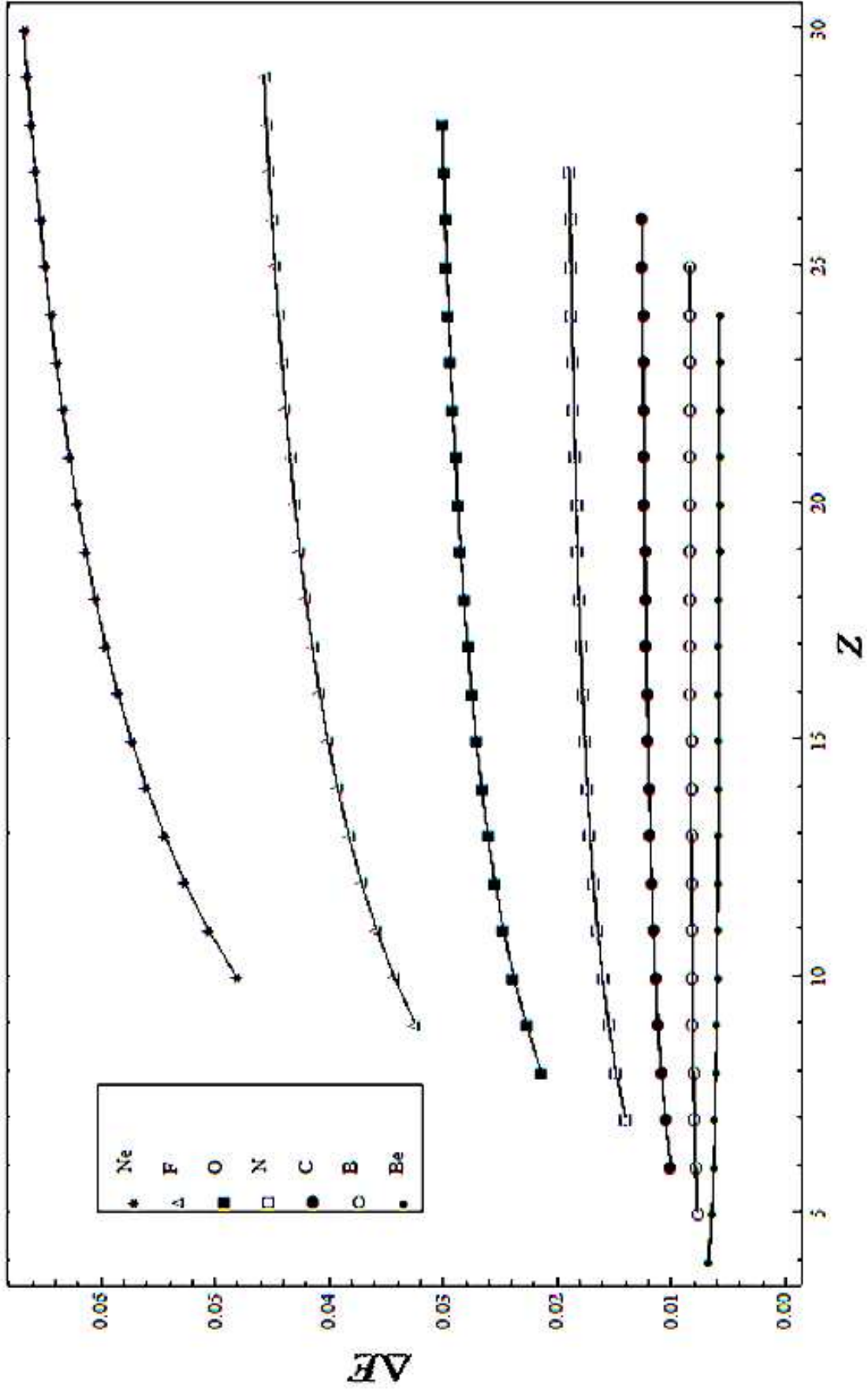


Şekil 7. Karbon izoelektronik serisi için atom numarasının (Z) artmasına göre en uygun ζ parametrelili ve lineer denklemlerden bulunan ζ^* parametrelili toplam enerji farkları ($\Delta E = E_{Kisto}(\zeta^*) - E_{Kisto}(\zeta)$)

Böylece KİSTO fonksiyonları ile yapılan bu çalışmalar, literatürde varolan çalışmaların yanında 2. Periyot elementleri olan atomların izoelektronik seriler için yapılmış ve yeni yöntem, yeni HFR denklemleri, bu sistemler üzerinde denenmiştir. Sonuçlar literatürle tam olarak uyumlu ve temel durum hesaplamaları oldukça kolay olarak yapılan programla elde edilmiştir. Hesaplama zamanı olarak integrallerin hesaplanması, Fock matrisinin oluşturulup köşegenleştirilmesi, toplam enerji, kinetik enerji, potansiyel enerji ve virial oranı hesabı Neon atomuna kadar olan atomlar için birkaç saniye sürmektedir. Optimizasyon süreci esas olarak zaman alan bölümdür. Başlangıç noktalarına çok bağlı olarak minimal baz fonksiyonu hesaplamaları yine de birkaç saniyeyi geçmemektedir. Ama 3. Periyotta 3p ve özellikle 4. periyotta 3d gibi orbitaller, artan baz fonksiyonu sayısı ile, optimizasyon için hesaplama zamanını oldukça arttırarak dakikalara çıkarmaktadır. 4. periyottaki d-elektronları için yapılan ve Z=30 atom numaralı olan $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$ elektron dizilimi için 14 adet optimize edilen (n^* ve ζ için) parametreler için süre yaklaşık 30 dakikadır. Doğal olarak ilk baştaki başlangıç koşullarına bağlı olarak optimizasyon süreci biraz daha fazla sürebilir.

4.1.2. Kesir Sayı Değerli Genelleştirilmiş Üstel Tipli Orbitaller

Yeni HFR hesaplamalarında kullanılan GÜTO baz fonksiyonlarının enerjiye önemli oranda katkı sağladıkları ve sayısal sonuçlara minimal baz durumunda en yakın üstel tipli baz fonksiyonları oldukları bilinmektedir (Koga ve Kanayama, 1997b). Dalga fonksiyonunu oldukça iyileştiren bu fonksiyonlar, dalga fonksiyonunun ara ya da orta bölgesi olarak adlandırılan kısmının (intermediate bölgesi) iyileşmesini yani daha iyi temsilini sağlamaktadır. Koga ve Kanayama (1997b) tarafından da 2 elektronlu H^- , He ve Li^+ sistemleri için genişletilmiş baz hesabı da yapılarak baz fonksiyonu sayısı arttıkça μ parametresinin 1 değerine yaklaştığı yani KİSTO şeklini aldığı bulunmuştur. Baz fonksiyonundaki üstel fonksiyona eklenen μ parametresinin tam sayı değerli olması şartının kaldırıldığı ve tüm parametrelerin optimizasyon ile bulunduğu GÜTO kullanılan hesaplama sonuçları, şekil-1 ile verilen KİSTO sonuçları ile karşılaştırmalı olarak şekil-8'de gösterilmiştir.



Şekil. 8. Berilyum atomundan Neon atomuna kadar olan atomlar için artan atom numarasına (Z) göre izoelektronik serilerde temel durum toplam enerji farkları ($\Delta E = E_{KISTO} - E_{GÜTO}$) değişimi

Şekil-8 ile Berilyum, Bor, Karbon, Azot, Oksijen, Flor ve Neon atomlarının ilk 20 izoelektronik serisi için temel durum enerji farkları olan $\Delta E = E_{KISTO} - E_{GÜTO}$ (KİSTO fonksiyonları ve GÜTO fonksiyonları kullanılarak) için E_{KISTO} ve $E_{GÜTO}$ değerleri yeni HFR yöntemi ile hesaplanmıştır. İncelenen tüm atomlar ve izoelektronik serileri için çizilen şekil yardımı ile, ΔE değerinin atom numarası arttıkça artması şekilden gözlenmektedir. Bu durum ağır atomlar durumunda GÜTO fonksiyonlarının daha önemli oranda enerjiye katkı yapmaya başlaması şeklinde açıklanabilir. Fakat ilginç olan özellik burada elde edilen optimum μ değeri ile ilgilidir.

Çizelge 11. GÜTO fonksiyonları için optimize edilmiş μ değerleri

Atom	Be	B	C	N	O	F	Ne
μ	0.93990873 (0.939909)	0.94884780 (0.948848)	0.95186340 (0.951864)	0.95171494 (0.951716)	0.94819735 (0.948198)	0.94380387 (0.943805)	0.93891792 (0.938915)
İyon	Cr ⁺²⁰	Mn ⁺²⁰	Fe ⁺²⁰	Co ⁺²⁰	Ni ⁺²⁰	Cu ⁺²⁰	Zn ⁺²⁰
μ	0.99069354	0.98901193	0.98729658	0.98573409	0.98231608	0.97925675	0.97608670

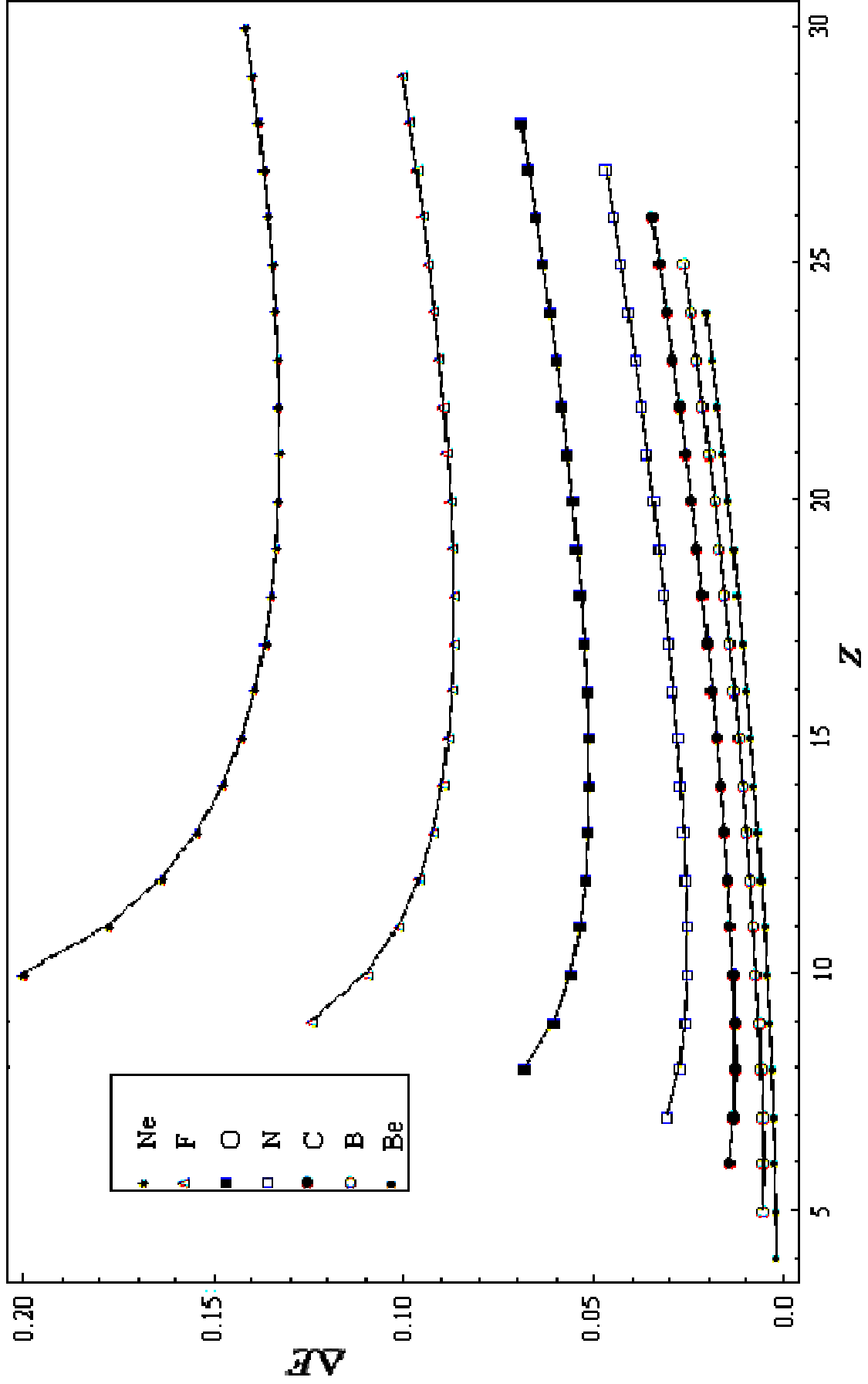
Çizelge-11 verilerine göre μ değerinin izoelektronik seride atom numarası arttıkça 1 değerine yaklaştığı görülmektedir. Parantez içindeki sayısal değerler ise literatürde bulunan (Koga ve Kanayama, 1997b) değerler ile karşılaştırmak için verilmiştir. Nötral atomlar için optimum μ değerinin literatürle oldukça uyumlu olduğu gözlenmektedir. μ değerinin 1'e yaklaşması durumu, GÜTO fonksiyonlarının KİSTO yapısına dönüşmekte olduğunu gösterdiği için atom numarası arttıkça $\Delta E = E_{KISTO} - E_{GÜTO}$ değerinin şekil-8 ile verilen durumdan farklı olarak gözlenmesini gerektirmektedir. Bu durum şekil-8 için çelişkili bir hesaplamayı göstermektedir. Fakat sadece μ değerine bakılarak $\Delta E = E_{KISTO} - E_{GÜTO}$ değerinin beklendiği gibi ağır atomlarda ($\mu \rightarrow 1$ değerine yaklaşırken) çok küçük olması yanlıgdır. Parametrelerin optimum değerleri bir hayli değiştiği için diğer optimize edilen parametrelerde dalga fonksiyonunu etkilemektedir. Bunun için özellikle optimize edilen kesir tam sayı değerli baş kuantum sayısına n^* bakmak gereklidir. Perdelenme sabitinin değişimine bakarak fiziksel bir yorum yapmak anlamlı görülmemektedir. Çünkü kullanılan her baz fonksiyonunun farklı bir perdelenme sabiti ile değişmesi beklenen bir durumdur. Ama burada n^* değerinin değişimi özellikle önem taşımaktadır. Şekil-2 ile gösterilen KİSTO hesaplamalarının aksine GÜTO hesaplamalarında $n^* \equiv n_{1s}$ durumunda optimum değerler her zaman $n_{1s} > 1$ şeklinde bulunmuştur. KİSTO durumunda Koga ve ark. (1997a)

tarafından $n_{1s} < 1$ durumu ayrıca incelenmiş ve çekirdek olan noktadaki elektron yoğunluğu fiziksel anlamı olmayan “sonsuz” olarak bulunmuştur. Elektron yoğunluğunu çekirdek üzerindeki noktada doğru olarak verebilecek şekilde $n_{1s} \geq 1$ kısıtlaması ile enerji hesabını tekrar yapılmıştır. Açıkça bilinmektedir ki bu kısıtlama toplam enerjinin daha kötü olarak hesaplanmasına neden olacak ama dalga fonksiyonunu iyileştirecektir. Ayrıca bu kısıtlamanın 6-8 miliHartree mertebesinde toplam enerjide hataya neden olduğu da bu hesaplamada belirtilmiştir.

Dolayısıyla, baz fonksiyonu olarak (3.3.1.1) ile verilen en genel radyal kısım $r^{n^*-1}e^{-\zeta r^u}$ terimini içermektedir ve bu terim $r=0$ olan çekirdek bulunan noktada $n^* < 1$ durumunda sonsuz değer olarak fiziksel olarak anlamsız sonuç vermektedir.

GÜTO fonksiyonları ile yapılan hesaplamalarda tüm n^* değerleri $n^* > 1$ şeklinde bulunduğu için özellikle elektronun çekirdeğe yakın olduğu durumdaki davranışında yani dalga fonksiyonunu temsilinde üstünlük sağlamaktadır. Elektron yoğunluğu bu durumda sonlu ve sıfırdan farklı bir değer alacaktır. Bu durum GÜTO baz fonksiyonlarının atom numarası arttıkça neden KİSTO baz fonksiyonlarına göre daha iyi etkinlik göstermeye başladığını açıklamaktadır.

GÜTO fonksiyonlarının kullanılması ile elde edilen tüm sonuçların SHF verileri ile karşılaştırılması da aşağıdaki şekil-9’da gösterilmiştir. GÜTO fonksiyonları ile yapılan hesaplama sonuçlarında SHF değerleri literatürdeki Fischer (1977) ve Fischer ve Saporov (1997) kaynaklarından karşılaştırılarak en uygun olanları alınmıştır. Berilyumdan Neon atomuna doğru atom numarası (Z) arttıkça enerjideki hata ($\Delta E = E_{GÜTO} - E_{SHF}$) oranının arttığı açıkça görülmektedir. İzoelektronik serilerde ise artan atom numarasıyla ΔE değeri artmaktadır. Fakat, ΔE değeri atom numarası arttıkça aynı izoelektronik seri için, aynen KİSTO için şekil-1’de olduğu gibi, azaldığı durum da gözlenmektedir. En büyük atom numarasına sahip Neon atomu için ΔE değeri en büyük fakat Neon izoelektronik serisi için ΔE değeri atom numarası artışına göre azalarak değişmektedir. Yani, KİSTO ve GÜTO fonksiyonlarının SHF sonuçlarına göre farkları benzerdir denebilir. Fakat GÜTO fonksiyonları ile yapılan hesaplamalarda hata değeri olan ΔE , 0.200111221 Hartree değerini aşmamaktadır.



Şekil 9. Berilyumdan Neon atomuna kadar olan atomlar ve izoelektronik serileri için atom numarasına (Z) göre enerji farkları ($\Delta E = E_{GÜTO} - E_{SHF}$)

En uygun değerleri bulunan baş kuantum sayılarının değişimi (n^*): n_{1s}^* için $1.001712671 \leq n_{1s}^* \leq 1.021633251$, n_{2s}^* için $2.253168391 \leq n_{2s}^* \leq 2.746353776$ ve n_{2p}^* için $1.649153722 \leq n_{2p}^* \leq 1.968191279$ aralıklarında bulunmuştur. Genel olarak bu değişimi gözlemleyebilmek için aşağıdaki çizelge-12 ile verilen değerler kullanılabilir.

Çizelge 12. GÜTO fonksiyonları için optimize edilmiş n^* değerleri

Atom	Be	B	C	N	O	F	Ne
n_{1s}^*	1.00889334	1.00859257	1.00975632	1.01168859	1.01489935	1.01823866	1.02163325
n_{2s}^*	2.33884623	2.29644603	2.26729641	2.25014621	2.25316839	2.25769039	2.26388320
n_{2p}^*	-	1.69681256	1.68548900	1.68071704	1.65602146	1.64915372	1.64952545
İyon	Cr^{+20}	Mn^{+20}	Fe^{+20}	Co^{+20}	Ni^{+20}	Cu^{+20}	Zn^{+20}
n_{1s}^*	1.00171267	1.00224723	1.00294336	1.00370219	1.00509783	1.00646791	1.00791037
n_{2s}^*	2.74791746	2.72553982	2.70763673	2.69590866	2.68093867	2.67123201	2.66292768
n_{2p}^*	-	1.96819128	1.95942603	1.95383827	1.94106717	1.93324780	1.92716401

Çizelge-12 ile verilen n^* değerlerinden:

n_{1s}^* değeri aynı izoelektronik seride atom numarası arttıkça 1 değerine yaklaşmakta ve Berilyum atomundan Neon atomuna doğru atom numarası arttıkça artmakta olduğu gözlenmektedir.

n_{2s}^* değeri aynı izoelektronik seride atom numarası arttıkça artmakta ve Berilyum atomundan Neon atomuna doğru atom numarası arttıkça çok az olarak azalmakta olduğu gözlenmektedir.

n_{2p}^* değeri aynı izoelektronik seride atom numarası arttıkça artmakta ve Bor atomundan Neon atomuna doğru atom numarası arttıkça çok az olarak azalmakta olduğu gözlenmektedir.

İki farklı fonksiyonun (KİSTO ve GÜTO) kullanıldığı HFR temel durum toplam enerji hesaplama sonuçlarının, SHF değerinden olan farklarının ve μ için optimum değerinin verildiği Çizelge-13'de Azot (N) atomu için aşağıdaki gibi elde edilmiştir.

Çizelge 13. N atomu ve izoelektronik serisinde temel durum olan 4S terimi için KİSTO ve GÜTO ile elde edilen toplam enerjiler ($E_{KİSTO}$ ve $E_{GÜTO}$), optimum μ parametresi (parantez içinde) ve enerji farkları $\Delta E_{E_{KİSTO}-E_{SHF}}$ ve $\Delta E_{E_{GÜTO}-E_{SHF}}$ (Hartree atomik birimlerinde)

Z	Atom	$-E_{KİSTO}$	$-E_{GÜTO}$ (μ)	$\Delta E_{E_{KİSTO}-E_{SHF}}$	$\Delta E_{E_{GÜTO}-E_{SHF}}$
7	N	54.356092199	54.370147822 (0.951714941)	0.044841980	0.030786357
8	O ⁺¹	74.330134166	74.345020235 (0.956455368)	0.042471446	0.027585377
9	F ⁺²	97.567255764	97.582798343 (0.960381213)	0.041721792	0.026179213
10	Ne ⁺³	124.062503414	124.078572104 (0.963686585)	0.041711905	0.025643215
11	Na ⁺⁴	153.813178781	153.829675703 (0.966502351)	0.042114790	0.025617868
12	Mg ⁺⁵	186.817660577	186.834511471 (0.968927004)	0.042782537	0.025931642
13	Al ⁺⁶	223.074910581	223.092058300 (0.971033565)	0.043639398	0.026491680
14	Si ⁺⁷	262.584231835	262.601631732 (0.972879208)	0.044642996	0.027243099
15	P ⁺⁸	305.345138716	305.362755398 (0.974508157)	0.045768010	0.028151328
16	S ⁺⁹	351.357282382	351.375087405 (0.975956031)	0.046998438	0.029193414
17	Cl ⁺¹⁰	400.620405761	400.638375977 (0.977249613)	0.048323769	0.030353553
18	Ar ⁺¹¹	453.134315237	453.152431586 (0.978413041)	0.049736786	0.031620437
19	K ⁺¹²	508.89886221	508.917108836 (0.979464909)	0.051232425	0.032985801
20	Ca ⁺¹³	567.913930744	567.932294324 (0.980419453)	0.052807019	0.034443439
21	Sc ⁺¹⁴	630.179429053	630.197898301 (0.981289632)	0.054457850	0.035988602
22	Ti ⁺¹⁵	695.695283535	695.713848812 (0.982086580)	0.056182869	0.037617592
23	V ⁺¹⁶	764.461434485	764.480087495 (0.982818079)	0.057980497	0.039327488
24	Cr ⁺¹⁷	836.477832958	836.496566517 (0.983492767)	0.059849510	0.041115952
25	Mn ⁺¹⁸	911.744438457	911.763246303 (0.984116049)	0.061788927	0.042981081
26	Fe ⁺¹⁹	990.261217184	990.280093830 (0.984695136)	0.063797969	0.044921323
27	Co ⁺²⁰	1072.028140712	1072.047081321 (0.985232735)	0.065876002	0.046935394

Aynı hesaplamalar d elektronuna sahip K [Ar]4s⁰3d¹ (2D) ve Cr⁺ [Ar] 4s⁰3d⁵ (6S) atomları temel terimleri içinde yapılmıştır. Sonuçlar aşağıdaki çizelge-14 ve çizelge-15 ile gösterilmiştir.

Çizelge 14 . K [Ar]4s⁰3d¹ izoelektronik serisinde temel durum olan ²D terimi için KİSTO ve GÜTO ile elde edilen toplam enerjiler ($E_{KİSTO}$ ve $E_{GÜTO}$), optimum μ parametresi (parantez içinde) ve enerji farkları $\Delta E_{E_{KİSTO}-E_{SHF}}$ ve $\Delta E_{E_{GÜTO}-E_{SHF}}$ (Hartree atomik birimlerinde)

Z	-E _{KİSTO}	-E _{GÜTO} (μ)	$\Delta E_{E_{KİSTO}-E_{SHF}}$	$\Delta E_{E_{GÜTO}-E_{SHF}}$
19	598.851381634	598.911060360 (0.963682106)	0.224330086	0.164651360
20	676.252721310	676.314566540 (0.964821735)	0.245729330	0.183884100
21	758.849276755	758.912216305 (0.966148393)	0.243090535	0.180150985
22	846.509362081	846.572918564 (0.967473187)	0.240079999	0.176523516
23	939.207319355	939.271364871 (0.968711704)	0.238329075	0.174283559
24	1036.932938799	1036.997397943 (0.969871444)	0.237475601	0.173016457
25	1139.680087694	1139.744906532 (0.970912369)	0.237258916	0.172440078
26	1247.444559744	1247.509697014 (0.971954773)	0.237513546	0.172376276
27	1360.223277271	1360.288699316 (0.972878150)	0.238131829	0.172709784
28	1478.013899031	1478.079578125 (0.973746579)	0.239041079	0.173361985
29	1600.814595675	1600.880508682 (0.974586014)	0.240190505	0.174277498
30	1728.623908862	1728.690035887 (0.975368203)	0.241543508	0.175416483

Çizelge 15. Cr^+ $[\text{Ar}] 4s^0 3d^5$ izoelektronik serisinde temel durum olan 6S terimi için KİSTO ve GÜTO ile elde edilen toplam enerjiler ($E_{\text{KİSTO}}$ ve $E_{\text{GÜTO}}$), optimal μ parametresi (parantez içinde) ve enerji farkları $\Delta E_{E_{\text{KİSTO}}-E_{\text{SHF}}}$ ve $\Delta E_{E_{\text{GÜTO}}-E_{\text{SHF}}}$ (Hartree atomik birimlerinde)

Z	$-E_{\text{KİSTO}}$	$-E_{\text{GÜTO}}$ (μ)	$\Delta E_{E_{\text{KİSTO}}-E_{\text{SHF}}}$	$\Delta E_{E_{\text{GÜTO}}-E_{\text{SHF}}}$
24	1042.636094901	1042.719267611 (0.965909687)	0.503298249	0.420125539
25	1148.633507128	1148.718702208 (0.966853037)	0.475713172	0.390518092
26	1260.156391428	1260.243290693 (0.967806264)	0.458585522	0.371686257
27	1377.181383800	1377.269759520 (0.968712856)	0.447476340	0.359100620
28	1499.694945177	1499.784619773 (0.969582764)	0.440109503	0.350434907
29	1627.688157939	1627.778987724 (0.970424026)	0.4352227210	0.344392936
30	1761.154680347	1761.246546239 (0.971229365)	0.432062473	0.340196581

Çizelge-14 ve çizelge-15 ile verilen sonuçlar, her iki baz setinin de (KİSTO ve GÜTO) ağır atomlarda daha kötü sonuçlar verdiğini göstermektedir. Elektronun çekirdeğe yakın olduğu bölgede, elektronun dalga fonksiyonunu daha iyi temsil eden baz fonksiyonları kullanılmalıdır. Bu bölgede iyileştirilmiş dalga fonksiyonu elde etmek için baz fonksiyonlarının etkinliği ya da kalitesi artırılmalıdır. Bunu için çift perdelenme sabiti kümesi ya da genişletilmiş baz fonksiyonu kümesi gibi yaklaşımları kullanılarak bu bölgedeki elektron davranışını temsil eden fonksiyonlar daha iyi belirlenmektedir. Oysa GÜTO fonksiyonlarındaki $e^{-\zeta r^\mu}$ ile değişen kısım, elektronun çekirdeğe ne çok yakın ne de çok uzak olduğu durum olan ara bölgede etkili olmaktadır. Ağır atomlar için bu ara bölgenin temsiline de GÜTO kullanılmasına rağmen kötüleştiği gözlenmektedir. Ayrıca, μ parametresi LCAO yaklaşımındaki hesaplamamızda sabit alındığı için, lineer kombinasyondaki fonksiyonlarda aynı μ değeri ile hesaplama yapılmıştır. Bu durum sonuçta dalga fonksiyonu üzerine bir kısıtlamadır.

Bu kısıtlamayı kaldırırsak, yani μ parametresini her GÜTO için ayrı ayrı belirlemeye çalışırsak (1s orbitalininki μ_{1s} , 2s orbitalininki μ_{2s} , ...vb.) dalga fonksiyonunun üstel değişimini oldukça hassas belirleyebiliriz. Bu durumda her bir orbitalin kısıtlamasız

gerçek formuna yaklaşmış oluruz. Bu yaklaşım beraberinde, analitik hesaplamaların yerine bazı özel sayısal integrallerin hesaplanması problemini ortaya çıkaracaktır. Yine de, Berilyum atomu için bu şekilde yapılan hesaplamalar, yani Be ($1s^2 2s^2$) diziliminde bulunan her iki orbitalin ikisi içinde ayrı olarak alınan, 1s orbitalininki μ_{1s} , 2s orbitalininki μ_{2s} , parametrelerin hesabı test çalışması olarak yapılmıştır.

4.1.3. Kısıtlanmamış Parametrelili Üstel Tipli Orbitaler

GÜTO'lerin radyal kısmında bulunan $e^{-\zeta r^\mu}$ terimi μ parametresini içermektedir. Bu parametre LCAO yönteminde her bir orbital için "aynı sabit" olarak seçilerek HFR denklemlerinde ortaya çıkan integrallerin analitik olarak hesaplanır. Bu sabit değer her orbitalin kendi μ değerini bulmak üzere, her bir orbital için ayrı ayrı seçilirse bu durumda bölüm 3.3.2 ile verilen sayısal integrallerin hesaplanması gerekir. Bu durumdaki fonksiyonlar için SGÜTO kısaltması kullanılmıştır. SGÜTO integralleri Mathematica programı yardımı ile kolayca hesaplanabilmektedir. DoubleExponential olarak seçilen yöntemin hesaplama açısından en hızlı ve hesaplamaların hassasiyeti olarak yeterli olduğu gözlenmiştir. Hesaplama sonucunu etkileyen en önemli etken integrallerin sayısal değerinin hassas olarak hesaplanması gibi gözükse de uygulamada zaman açısından optimum parametrelerin elde edilmesi oldukça uzun zaman almakta olduğu görülmüştür. Bu yüzden eldeki bilgisayar olanakları ile (ortalama 2 GHz işlemci hızına sahip bir bilgisayar ile) sadece Berilyum için (1s ve 2s orbitalleri) hesaplama yapılabilmektedir. Bor içinde (1s 2s 2p orbitalleri) hesaplama yapılmaya çalışılmış fakat parametrelerin optimum değerleri elde edilememiştir. Hesaplama süresi oldukça fazla olmasından dolayı (1 haftayı geçen bir optimizasyon süresi Bor için gözlenmiştir) SGÜTO fonksiyonları üzerine olan incelemeler sadece Berilyum ve izoelektronik serisi üzerine yapılmıştır. Bu hesaplamalardan elde edilen μ_{1s} ve μ_{2s} değerlerine ait sonuçlar çizelge-16'da gösterilmiştir.

Çizelge 16. Berilyum atomu ve izoelektronik serisinde temel durum olan $1S$ terimi için orbitallerin optimum μ parametreleri

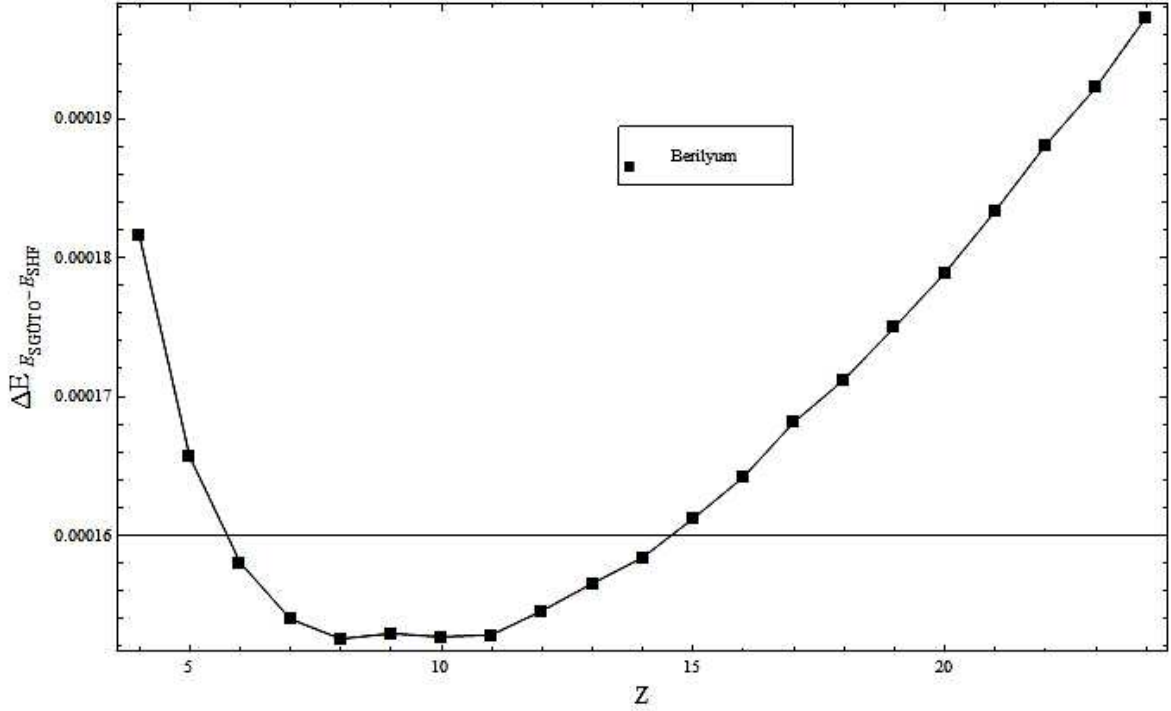
Z	Atom	μ_{1s}	μ_{2s}
4	Be	0.940423965	0.609942527
5	B ⁺	0.952785896	0.716469349
6	C ⁺²	0.960850791	0.764796940
7	N ⁺³	0.966557849	0.792546560
8	O ⁺⁴	0.970566504	0.816075634
9	F ⁺⁵	0.974103141	0.823152621
10	Ne ⁺⁶	0.976630774	0.833816941
11	Na ⁺⁷	0.978867761	0.839625923
12	Mg ⁺⁸	0.980646449	0.845280610
13	Al ⁺⁹	0.982148878	0.849870609
14	Si ⁺¹⁰	0.983435116	0.853687621
15	P ⁺¹¹	0.984546856	0.856887720
16	S ⁺¹²	0.985519123	0.859613931
17	Cl ⁺¹³	0.986376209	0.861975601
18	Ar ⁺¹⁴	0.987137181	0.864029390
19	K ⁺¹⁵	0.987818633	0.865904891
20	Ca ⁺¹⁶	0.988428124	0.867432150
21	Sc ⁺¹⁷	0.988972374	0.868569979
22	Ti ⁺¹⁸	0.989483677	0.870150462
23	V ⁺¹⁹	0.989942291	0.871308878
24	Cr ⁺²⁰	0.990362342	0.872363226

Çizelge-16'dan görüleceği gibi μ_{1s} değeri atom numarası arttıkça 1 değerine yaklaşmakta ve bir önceki bölüm sonuçlarındaki Çizelge-11 ile benzer olmaktadır. SGÜTO fonksiyonlarında μ_{2s} için optimum değerler μ_{1s} için bulunan optimum değerlerden de daha küçük olduğu ve yine atom numarası arttıkça 1 değerine doğru arttığı gözlenmiştir.

Berilyum atomu için yapılan bu hesaplama sonuçları SHF toplam enerji değeri ile karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmaya ait veriler aşağıdaki Şekil-10 ile gösterilmiştir.

Şekil-1 ve Şekil-9 ile gözlenen enerji hata değerindeki geometrik şekil, yani önce hatanın azalması sonra hızla artması, benzer olarak Şekil-10'da gözlenmiştir. Daha açık şekilde her iki orbitalin kendi μ optimum değerini alması ile bu şekil açıkça ortaya çıkmıştır. SGÜTO fonksiyonları enerji hata değerinin $\Delta E_{E_{SGÜTO} - E_{SHF}}$, μ için kısıtlanmış durumdaki GÜTO fonksiyonlarından oldukça düşük değerlerde olduğu görülmektedir. GÜTO için bir önceki bölümde belirtilen SHF çözümünden olan en büyük enerji hata değeri 0.200111221 Hartree olarak bulunmuştur ama şekil-10'dan görüleceği gibi enerji

farkı olan $\Delta E_{E_{SGÜTO} - E_{SHF}}$ değeri miliHartree civarındadır. Bu durum optimum değeri elde edilen μ_{1s} parametresinin etkinliğini vurgulamaktadır. SHF enerji değerleri Koga ve ark. (1995b) kaynağından alınmıştır.



Şekil 10. Berilyum atomu izoelektronik serisi için atom numarasına (Z) göre enerji farkları ($\Delta E_{E_{SGÜTO} - E_{SHF}}$)

Berilyum atomu dışında, Bor atomu için optimum parametrelerinin elde edilmesinin zaman açısından çok uzun sürmesi nedeniyle sadece parametrelerinin değişimini gözlemek için kaba bir optimizasyon değerler verilerek yapılmıştır. Bor atomunda bulunan 1s, 2s ve 2p orbitallerinin μ değerleri 1'den küçük olarak değişmeye devam ettiği belirlenmiştir. Ama elle girilen veriler ve sürekli değişen parametrelere göre halen anlamlı bir gözlem yapılamamıştır. Sayısal integrallerin daha hızlı yapılabildiği, işlemci hızı yüksek bir bilgisayar ile bu çalışma 2p orbitallerini de kapsayacak şekilde genişletilebilir. Fakat yine de sayısal integraller ile, özellikle moleküllerin incelenmesi durumunda, çalışmak günümüzde anlamsız olmaktadır. Analitik ifadesi elde edilemeyen integrallerin kullanılması kaçınılan bir hesaplama yöntemidir. Sayısal integraller bu nedenle sadece Berilyum atomu için yapılarak bu çalışma bırakılmıştır.

4.1.4. Hiperbolik Kosinüs Fonksiyonları ile KİSTO ve GÜTO Fonksiyonlarının Sonuçları

Literatürde minimal baz hesaplamalarında en etkin baz fonksiyonu olarak önerilen KİSTOHK fonksiyonları başlangıç kabul edilerek yapılan hesaplamalar aşağıdadır. KİSTOHK fonksiyonları radyal kısmı GÜTO fonksiyonlarının radyal kısmı ile değiştirilerek Ek-3’de verildiği gibi GÜTOHK şeklinde önerilmiştir. Burada hiperbolik kosinüs fonksiyonlarının $\cosh(\beta r^\mu)$ şeklinde seçilmesi integrallerin analitik hesaplanması içindir. Hesaplamalarda μ parametresi yine her bir orbital için aynı değer olarak seçilmiştir. Dolayısıyla KİSTOHK fonksiyonunda bulunan n^* , ζ ve β parametrelerine, GÜTOHK fonksiyonlarında μ parametresi de varyasyon parametresi olarak eklenmiştir. Atom numarası 20’ye kadar olan bazı atom ve bunların iyonları için hesaplama sonuçları Çizelge-17 ile verilmiştir.

Çizelge 17. Bazı atomların, anyonların ve katyonların KİSTOHK ve GÜTOHK fonksiyonları kullanılarak hesaplanan temel durum enerjileri (KİSTOHK enerjisi: $E_{KİSTOHK}$, GÜTOHK enerjisi: $E_{GÜTOHK}$) (Hartree atomik birimlerinde)

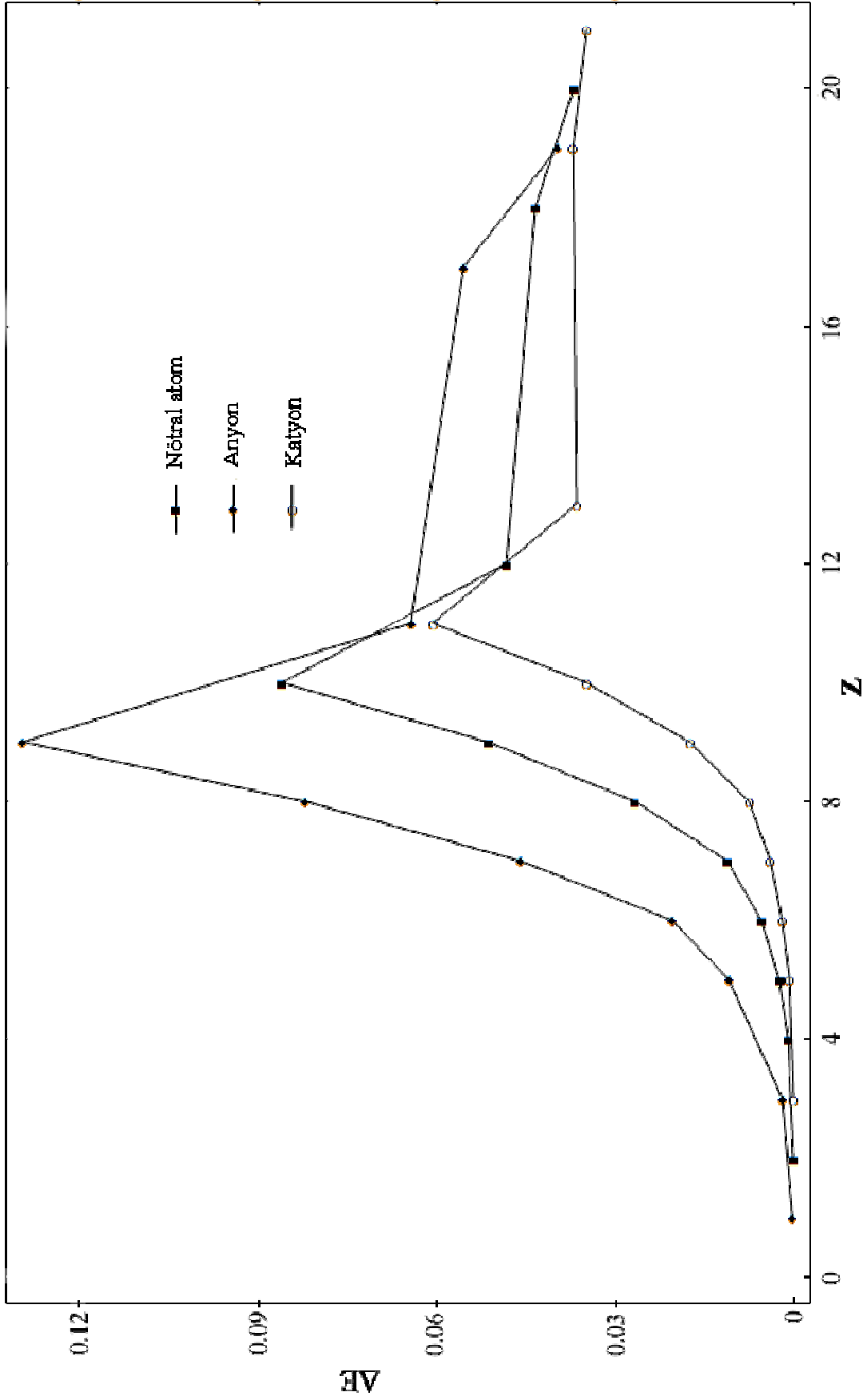
Z	Atom	- $E_{KİSTOHK}^a$	- $E_{GÜTOHK}$	Z	Anyon	- $E_{KİSTOHK}$	- $E_{GÜTOHK}$	Z	Kasyon	- $E_{KİSTOHK}$	- $E_{GÜTOHK}$
2	He	2.861478915	2.861542230	1	H ⁻	0.487037918	0.487628352	3	Li ⁺	7.235911727	7.236271798
4	Be	14.57122636	14.57200128	3	Li ⁻	7.425595544	7.426220179	5	B ⁺	24.23599027	24.23680263
5	B	24.52541564	24.52652703	5	B ⁻	24.50614319	24.50821108	6	C ⁺	37.28921379	37.29019331
6	C	37.68131315	37.68307475	6	C ⁻	37.68498598	37.68830822	7	N ⁺	53.88258982	53.88401812
7	N	54.38676526	54.38963643	7	N ⁻	54.27006718	54.27590681	8	O ⁺	74.36264137	74.36499492
8	O	74.77734662	74.78262027	8	O ⁻	74.69816506	74.70752887	9	F ⁺	98.80958206	98.81416354
9	F	99.34927249	99.35790840	9	F ⁻	99.31567898	99.32983128	10	Ne ⁺	127.7751325	127.7828608
10	Ne	128.4478450	128.4610448	11	Na ⁻	161.7788039	161.7907102	11	Na ⁺	161.6042100	161.6162279
12	Mg	199.5554196	199.5662989	17	Cl ⁻	459.5174425	459.5214298	13	Al ⁺	241.6285099	241.6381284
18	Ar	526.7707712	526.7740459	19	K ⁻	599.1192753	599.1222617	19	K ⁺	598.9776194	598.9804077
20	Ca	676.7186174	676.7211949					21	Sc ⁺	759.4170316	759.4272346

^aHFR toplam enerji değerleri Koga (1998a)'dan alınmıştır.

Toplam enerjileri karşılaştırmak için, Koga (1998a) kaynağının verileri kullanılarak program çalıştırılmış ve bu fonksiyonlar ve verileri için önce test edilmiştir. Sonuçlar incelenen atomlar için enerji değerleri tamamen kaynaktaki değerlerle aynıdır. Fakat verileri yeniden daha duyarlı elde etmek için yapılan optimizasyondan elde edilen parametrelerde farklılıklar bulunmuştur. Kaynak ile aynı veri parametreleri, tekrar yapılan optimizasyonda tam olarak elde edilmemekle birlikte toplam enerji için verilen 10 basamak için sonuçlar aynıdır. Parametrelerdeki farklılık, kullanılan bilgisayar programı ve enerji optimizasyonu için kullanılan yöntemle göre değişeceğinden bu durum beklenen bir sonuçtur. Ayrıca parametrelerde, virgülden sonraki 3. ya da 4. rakamlarda farklılık gözlenmekte ve bu durum optimizasyondan elde edilen bu farklı parametrelerin toplam enerji için virgülden sonraki 7. ya da 8. basamaklarda etkisinin olacağını göstermektedir.

Çizelge-17'den görüldüğü gibi enerjiler arası fark atom numarası arttıkça artmaktadır. Bu durum $G_{ÜTOHK}$ fonksiyonlarının etkinliğinin atom numarası arttıkça $K_{İSTOHK}$ fonksiyonlarına göre daha iyi olduğunu göstermektedir. Burada yine n_{1s}^* parametresinin $K_{İSTOHK}$ için 1'den küçük olması durumu ile karşılaşılmıştır.

$E_{G_{ÜTOHK}}$ değerleri sayısal olarak oldukça iyileştirilmiş enerji değerleri olduğu görülmektedir. Enerji değerindeki iyileşme virgülden sonraki 2. Basamakta başladığı gözlenmektedir. SHF değerleri (Koga ve ark., 1995a) ile olan karşılaştırma için çizilen aşağıdaki Şekil-11 ile nötral atom, anyon ve katyonlar için genel değerlendirme yapılabilir.



Şekil 11. Nötral atomların, anyonların ve katyonların temel durum enerjileri için $E_{GÜTOHK}$ değerlerinin SHF değerlerinden olan farkı ($\Delta E = E_{GÜTOHK} - E_{SHF}$)

Şekil-11'den, toplam enerjideki hata $\Delta E = E_{GÜTOHK} - E_{SHF}$ atom numarası arttıkça arttığı yönündedir. Toplam enerjideki en fazla hata değeri anyonlar ve en az hata değeri de katyonlar için olduğu gözlenmektedir. Katyon durumlarında yani en dış kabuktaki bir elektron koparıldığı durumda enerjideki iyileşme nötral ve anyon durumlarına göre daha iyi olmaktadır. Genel olarak hafif atomlar için oldukça iyi sonuçlar olmasına rağmen ağır atomlara gidildikçe sonuçlarda da kötüleşme gözlenmektedir. Ağır atomlarda en içteki elektronun çekirdeğe oldukça yakın olması nedeniyle relativistik etkiler ortaya çıkmaktadır. Bu durumda dalga fonksiyonunda da bu düzeltmelerin yapılması gerekmektedir.

Toplam enerjideki hatalar nötral atomları için en fazla 0.0285094 Hartree, anyonlar için 0.0451317 Hartree ve katyonlar için 0.0214877 Hartree olarak bulunmuştur.

GÜTOHK fonksiyonları ile artan parametre sayısına rağmen istenilen “çift-perdelenme” sabiti kullanılarak yapılan hesaplama sonuçlarına ulaşamamıştır. Yine de GÜTOHK hesaplamalarında kullanılan parametre sayısı “çift-perdelenme” sabiti kullanılan durumdaki parametre sayısından daha azdır. GÜTOHK toplam enerji hesaplama sonuçlarının “çift-perdelenme” sabiti sonuçlarına ulaşamamasının en önemli nedeni parametre sayısı değil, üstel fonksiyondaki (2.4.5) ile verilen açılandır. $(e^{-(\zeta+\beta)r} + e^{-(\zeta-\beta)r})/2$ şeklinde iki eşit ağırlıklı çarpana sahip olan bu kısım tam olarak bilinen “çift-perdelenme” sabiti yöntemi gibi etkinliğe ulaşamamaktadır.

Çizelge-18'de incelenen nötral atom, anyon ve katyon sistemleri için μ parametrelerinin değerleri verilmiştir. Genel olarak atom numarası arttıkça tam sayı değeri olan 1'e yaklaşmakta oldukları yani KİSTOHK fonksiyonları şekline dönüştükleri bu çizelgeden de görülmektedir.

Çizelge 18. GÜTOHK fonksiyonları için optimum μ parametresi değerleri

Z	Nötral atom		Z	Anyon		Z	katyon	
2	He	0.918715771	1	H ⁻	0.820701836	3	Li ⁺	0.931227867
4	Be	0.940526368	3	Li ⁻	0.919056448	5	B ⁺	0.952871707
5	B	0.951037293	5	B ⁻	0.948531831	6	C ⁺	0.958905322
6	C	0.956479178	6	C ⁻	0.953113804	7	N ⁺	0.962463847
7	N	0.959227973	7	N ⁻	0.954238994	8	O ⁺	0.964176029
8	O	0.959487033	8	O ⁻	0.954047269	9	F ⁺	0.963927178
9	F	0.958862267	9	F ⁻	0.953068623	10	Ne ⁺	0.963041176
10	Ne	0.957667643	11	Na ⁻	0.961496977	11	Na ⁺	0.961723591
12	Mg	0.964895313	17	Cl ⁻	0.977266584	13	Al ⁺	0.968004656
18	Ar	0.978575801	19	K ⁻	0.979865447	19	K ⁺	0.979739105
20	Ca	0.981278420				21	Sc ⁺	0.981006946

Çizelge-18 ve Şekil-11 beraber ele alındığında atom numarası küçük olan sistemlerde μ parametresinin değerinin de daha küçük olduğu görülmektedir. Bu yüzden μ parametresi değeri ne kadar 1 değerinden sapmışsa enerji de o oranda iyileşmektedir sonucuna varabiliriz.

Çizelge-19, 20 ve 21 ile KİSTOHK ve GÜTOHK baz fonksiyonları için elde edilen parametreler karşılaştırmalı olarak Kalsiyum atomu, K^- anyonu ve Sc^+ katyonu için örnek olarak verilmiştir. Parametreler ile birlikte orbital enerjileri de karşılaştırma yapılabilmesi için bu çizelgede yer almıştır. Tüm hesaplamalardan orbital enerjileri için gözlenen durum, 2s orbitalinin enerjisi GÜTOHK fonksiyonları kullanılması durumunda en fazla olarak iyileştiği şeklindedir.

Çizelge 19. Kalsiyum (Ca (Z=20)) atomu temel durum enerjisi hesabına göre KİSTOHK ve GÜTOHK fonksiyonları için orbital enerjileri (ε) ve parametreleri (Hartree atomik birimlerinde)

orbital	KİSTOHK				GÜTOHK			
	$-\varepsilon$	n^*	ζ	β	$-\varepsilon$	n^*	ζ	β
1s	149.35870	0. 999357	19.883416	2.147218	149.35952	1.0036488	19.0252563	0.5004165
2s	16.811274	2.780318	10.968041	2.299868	16.812883	2.8219546	11.0687121	2.2721679
3s	2.2352246	3.246238	3.753860	0.590557	2.2355281	3.3156048	3.8955297	0.5952877
4s	0.1932536	2.983718	0.936398	0.147455	0.1933188	3.0443073	0.9953549	0.1525534
2p	13.622116	1.975403	9.170804	2.309426	13.622722	1.9832086	8.9639472	2.0856843
3p	1.3296600	2.836250	3.098288	0.569886	1.3299796	2.8915567	3.2120138	0.5728410

Çizelge 20. K^- (Z=19) anyonu temel durum enerjisi hesabına göre KİSTOHK ve GÜTOHK fonksiyonları için orbital enerjileri (ε) ve parametreleri (Hartree atomik birimlerinde)

Orbital	KİSTOHK				GÜTOHK			
	$-\varepsilon$	n^*	ζ	β	$-\varepsilon$	n^*	ζ	β
1s	133.40631	0.9993021	18.880432	2.0690422	133.407542	1.0039380	18.025941	0.2977307
2s	14.355590	2.7602799	10.255134	2.1597342	14.357978	2.8051227	10.370573	2.1341798
3s	1.6161925	3.0708104	3.2415928	0.5159447	1.6167656	3.1470153	3.3858651	0.5226083
4s	0.0080855	1.7745542	1.4547611	1.1343934	0.0083042	2.0769061	0.4502475	0.1023719
2p	11.389419	1.9755331	8.7195077	2.2876116	11.390817	1.9853600	8.5329199	2.0742207
3p	0.8212932	2.7049424	2.6605145	0.5100395	0.8217975	2.7626795	2.7732632	0.5148333

Çizelge 21. Sc^+ ($Z=21$) katyonu temel durum enerjisi hesabına göre KİSTOHK ve GÜTOHK fonksiyonları için orbital enerjileri (ϵ) ve parametreleri (Hartree atomik birimlerinde)

Orbital	KİSTOHK				GÜTOHK			
	$-\epsilon$	n^*	ζ	β	$-\epsilon$	n^*	ζ	β
1s	166.38007	0.9994044	20.886131	2.2231520	166.37987	1.0036993	19.947779	0.0834312
2s	19.590433	2.7982716	11.682192	2.4404106	19.590912	2.8407343	11.780478	2.4108358
3s	3.0347500	3.3829353	4.2504813	0.6625466	3.0351408	3.4557180	4.4062543	0.6670038
4s	0.4840384	3.1804952	4.0652531	2.8924725	0.4843650	3.5195537	1.4315615	0.1841193
2p	16.176259	1.9760273	9.6206297	2.3264492	16.1760332	1.9820583	9.3856266	2.0823925
3p	2.0171522	2.6257251	11.029208	8.1695317	2.0187351	3.0033684	3.6583328	0.6306458

4.1.5. Değiştirilmiş Hiperbolik Kosinüs Fonksiyonları ile KİSTO ve GÜTO

Fonksiyonlarının Sonuçları

Bir önceki bölüm 4.1.4'deki çalışmalar, (2.4.6) ile ifade edilen DKİSTOHK baz fonksiyonları ve yeni önerilen DGÜTOHK baz fonksiyonları ile de yapılmıştır. Bu yapılan çalışma ile literatürde elde edilen en iyi minimal baz fonksiyonları oluşturulmuştur. Elde edilen sonuçlar Çizelge-22 ile aşağıda verilmiştir. Bu çizelgede ayrıca “double-zeta” olarak adlandırılan (E_{DZ}) yaklaşımla elde edilen sonuçlar da karşılaştırmak için eklenmiştir. Burada double-zeta olarak verilen sonuçlar, literatürde standart olan, baş kuantum sayısı orbitalin sayısı olarak seçilen baz fonksiyonları kullanılarak oluşturulmuştur. Ayrıca baş kuantum sayısı tam sayı değerli olarak alınmıştır. Örneğin, Be atomu double-zeta sonuçları bu atomda bulunan 1s orbitali için baş kuantum sayısı tam sayı değeri olan 2 tane baz fonksiyonu 1s ve 1s' seçilerek oluşturulmuştur. Burada 1s' ile gösterilen fonksiyonun perdelenme sabiti olan ζ değeri 1s olarak seçilenden farklıdır. Bu durum 2s orbitali için de aynı şekilde 2s ve 2s' olarak belirlenmiştir. Bu durumda standart double-zeta olarak bilinen yönteme göre Be atomunda bulunan 1s ve 2s orbitalleri 4 tane baz fonksiyonu ile ifade edilmiş olur. Burada 1s ve 2s orbitallerine ait aynı baş kuantum sayı değeri kullanılarak baz fonksiyonları yazılmıştır. Eğer 1s ve 2s olarak belirtilen bu orbitaller için baz fonksiyonlarında bulunan bu kısıtlama kaldırılırsa, baş kuantum sayıları da parametre olarak optimize edilebilir ve daha düşük enerji değeri elde edilebileceği için bu şekilde seçilen double-zeta standart dışı olarak adlandırılır (Koga ve ark., 1993). Bu çalışmada standart double-zeta (Conventional Double-Zeta) hesaplamaları ve sonuçları için CDZ kısaltması kullanılmıştır.

Toplam enerji için E_{DZ} sonuçları Clementi ve Roetti (1974) ve Koga ve ark. (1993) kaynaklarından alınmıştır.

Çizelge 22. Çift-perdelenme ($-E_{CDZ}$), $DKİSTOHK$ ($E_{DKİSTOHK}$), $DGÜTOHK$ ($E_{DGÜTOHK}$), sayısal HF (E_{SHF}) toplam enerji hesaplama sonuçları ve $DGÜTOHK$ için optimum μ parametreleri

Z	Atom	^a $-E_{CDZ}$	^b $-E_{DKİSTOHK}$	$-E_{DGÜTOHK}$	$-E_{SHF}$	μ
2	He	2.861672626	2.861672942	2.861676803	2.861679996	0.98694394
4	Be	14.57237061	14.57299519	14.57299861	14.57302317	0.99235174
5	B	24.52792149	24.52894741	24.52896603	24.52906073	0.98325448
6	C	37.68675127	37.68831930	37.68838483	37.68861896	0.97202979
7	N	54.39795594	54.40029824	54.40046845	54.40093421	0.97436095
8	O	74.80433335	74.80809486	74.80846686	74.80939847	0.97222513
9	F	99.40131911	99.40697824	99.40763240	99.40934939	0.97233248
10	Ne	128.5351198	128.5432042	128.5442205	128.5470981	0.97282770
12	Mg	199.6070345	199.6120026	199.6121068	199.6146364	0.97876069

^a E_{CDZ} için HFR toplam enerji değerleri Clementi ve Roetti (1974) ve Koga ve ark. (1993)'dan alınmıştır.

^b $E_{DKİSTOHK}$ için HFR toplam enerji değerleri Koga (1998b)'dan alınmıştır.

Çizelge-22'den görüldüğü gibi nötral atomlar için $E_{DKİSTOHK}$ ve yeni önerilen baz fonksiyonları kullanılarak bulunan $E_{DGÜTOHK}$ toplam enerji değerleri, E_{DZ} sonuçlarından daha düşük enerji değerindedirler. Atom numarası arttıkça bu baz fonksiyonlarının E_{DZ} değerine göre daha iyi sonuçlar vermeye başladığı da görülmektedir. Yine atom numarası arttıkça $E_{DKİSTOHK}$ ve $E_{DGÜTOHK}$ değerlerini karşılaştırdığımızda da $E_{DGÜTOHK}$ toplam enerji değerinin daha iyi olmaya başladığı görülmektedir. Ayrıca $E_{DGÜTOHK}$ toplam enerji değerlerinin E_{SHF} değerine oldukça yakın olduğu çizelgeden görülmektedir. Ama yinede atom numarası arttıkça SHF değerlerine göre enerjide kötüleşme gözlenmektedir. Bu kötüleşme $DGÜTOHK$ baz fonksiyonları kullanımı durumunda daha az olsa da, hem $DGÜTOHK$ hem de $DKİSTOHK$ baz fonksiyonları için genel bir özelliktir. İstenilen hassasiyette, DZ olarak bilinen baz fonksiyonu kalitesinde hesaplama sonuçlarından daha iyi sonuçlar, her iki ($DGÜTOHK$ ve $DKİSTOHK$) baz fonksiyonu kullanılması durumunda elde edilebilmektedir. Yeni $DGÜTOHK$ baz fonksiyonları ile yapılan hesaplamalar üçlü-zeta (triple-zeta-TZ) olarak bilinen baz fonksiyonları kalitesinde olduğu söylenebilir.

Burada da TZ fonksiyonlarına göre yeni DGÜTOHK fonksiyonlarının üstünlüğü, varyasyon parametresi sayısının az olmasıdır.

Çizelge-22 ile verilen μ parametresinin atom numarasına göre değişimi bir düzenli değişim şeklinde görülmemektedir. Bor ile Neon arasındaki p orbitallerine sabit atomlar için 0.97 değerine yakın ve çok az değiştiği gözlenmektedir. Genel bir yorum yapılabilmesi için daha fazla sayıda atom kullanılarak hesaplamalar yapılmalıdır.

Çizelge-23 ile yeni DGÜTOHK baz fonksiyonlarının parametreleri Koga (1998b) tarafından elde edilen DKİSTOHK baz fonksiyonlarının parametreleri ile Magnezyum atomu için karşılaştırılmıştır.

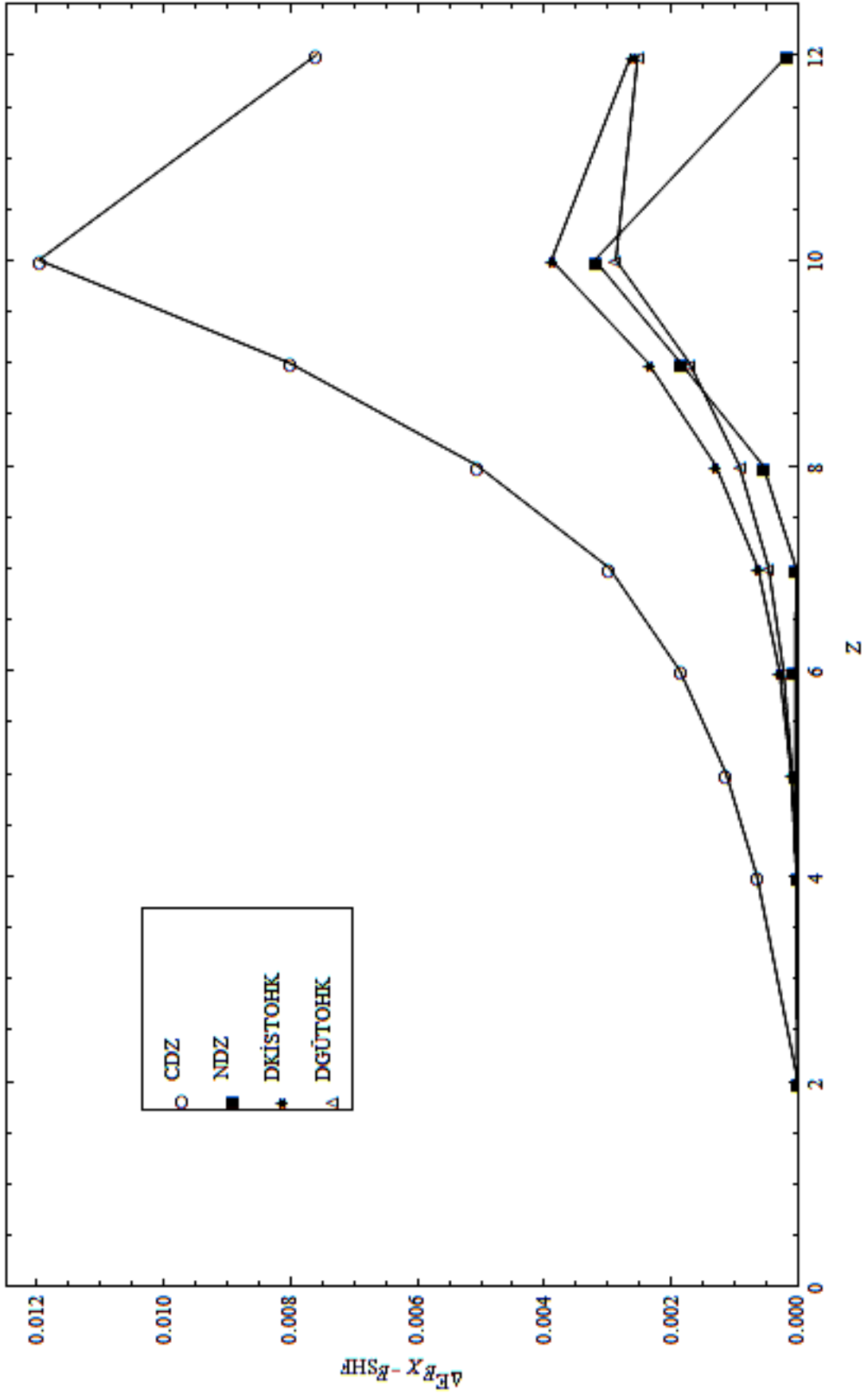
Çizelge 23. Mg (Z=12) nötral atomu temel durum enerjisi hesabına göre DKİSTOHK ve DGÜTOHK fonksiyonları için optimum parametreler

Orbital	DKİSTOHK				DGÜTOHK			
	n^*	ζ	β	γ	n^*	ζ	β	γ
1s	0.999487	12.663660	1.906384	0.392345	1.003249	9.061057	2.420841	-2.116711
2s	2.836229	5.413923	1.445515	-0.754662	2.865534	5.534662	1.427723	-0.737295
3s	3.298547	1.287188	0.338876	-0.898027	2.383877	3.199437	2.233942	-1.034192
2p	1.927953	4.248960	1.357362	-0.471024	1.945365	4.309391	1.328487	-0.460540

Çizelge-23'den görüldüğü gibi 1s, 2s ve 3s için n^* değerleri her iki baz fonksiyonu kümesi için de birbirine yakın değerlerdedir. Önemli miktarda değişim 2p orbitalinde gözlenmektedir. Perdelenme sabiti olan ζ ve β parametreleri için optimum değerler $\zeta > \beta$ şartı dikkate alınmıştır. γ ise istenilen keyfi bir parametre olarak optimize edilmiştir. Bu şekilde optimize edilen DKİSTOHK ve yeni DGÜTOHK baz fonksiyonları tam (%100) olarak en minimum enerji değerini vermemektedir. Bu durum, artan parametre sayısı nedeniyle bir çok yerel minimum noktası bulunan toplam enerji yüzeyinin sonucudur. Enerjinin en minimum değerine ulaşmak kullanılan parametre sayısı ile kullanılan optimizasyon yöntemine göre değişmektedir. Burada kullanılan Mathematica programında bulunan "Newton", "quasiNewton" ve "principal axis" yöntemlerine göre en iyi değerler her yöntemde denenerek elde edilmiştir. Sonuçta elde edilen virial oranları her zaman en az 10^{-6} hassasiyetle bulunmuştur. Virial oranları tüm hesaplamalarda genel olarak 10^{-6} ile 10^{-8} arasında değişmektedir. Bu değerler hesaplamaların oldukça hassas yapıldığını göstermektedir. Sadece DKİSTOHK ve yeni DGÜTOHK baz fonksiyonları için

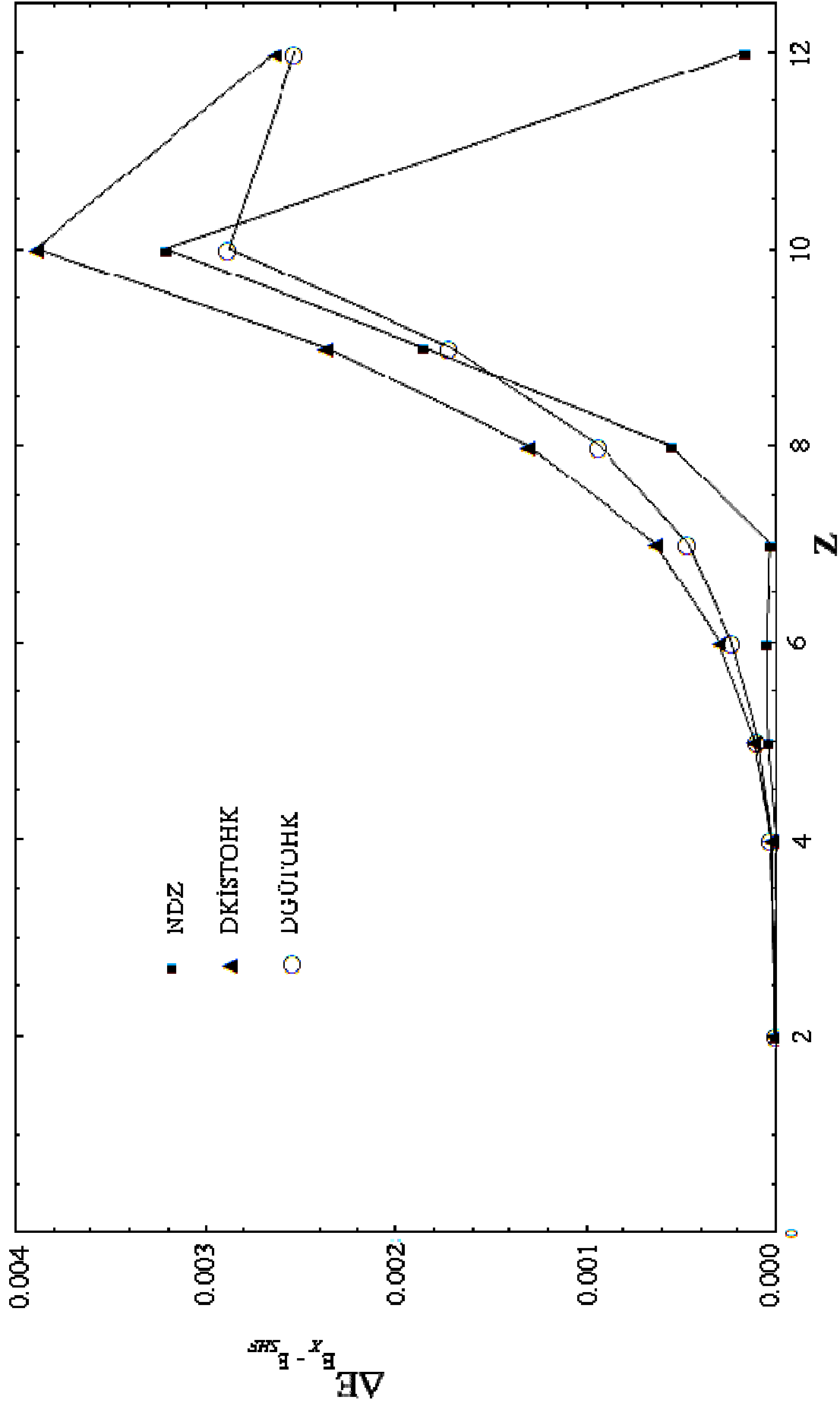
virgülden sonraki 7. veya 8. basamaktaki değerler optimizasyona devam edildikçe çok azda olsa değişecektir.

Literatürde “double-zeta” olarak adlandırılan ve Çizelge-23’de karşılaştırma amaçlı kullanılan E_{CDZ} hesaplama sonuçları baş kuantum sayısı tam sayı değerli ve bu kuantum sayıları aynı olarak seçilen CDZ yöntemidir. Şimdiye kadar incelenen ve yeni önerilen baz fonksiyonlarının hepsi kesir sayı değerli baş kuantum sayısına sahiptirler. Bu yüzden elde edilen sonuçları kesir sayı değerli baş kuantum sayısı kullanılarak elde edilen “Double-zeta” enerjisi (E_{NDZ}) sonuçları ile karşılaştırmak daha anlamlıdır. NDZ yönteminde bir orbital için seçilen baz fonksiyonlarının baş kuantum sayıları aynı olması şartı olmadığından, optimize edilen baş kuantum sayısı pozitif kesir değerli fonksiyonlar ile daha düşük enerji değerine ulaşılır. Bu durumda örneğin Be atomundaki 1s orbitali için seçilen 2 adet baz fonksiyonu n^*s ve n'^*s şeklinde oluşturulur. Burada s orbitali için 2 adet n^* ve n'^* şeklinde farklı baş kuantum sayılarını gösteren işaretleme kullanılır. n^* ve n'^* 2 adet optimize edilecek parametreleri göstermektedir. Aynı durum 2s orbitali içinde seçilecek olan n^*s ve n'^*s durumu içinde geçerlidir. E_{NDZ} değerleri Koga ve ark. (2000) tarafından elde edilmiştir. Bu veriler kullanılarak, Çizelge-22’deki atomlar için Şekil-12 ile SHF değerlerinden her bir baz fonksiyonu kümesinin toplam enerji değerleri farkı ($\Delta E = E_X - E_{SHF}$) çizilmiştir.



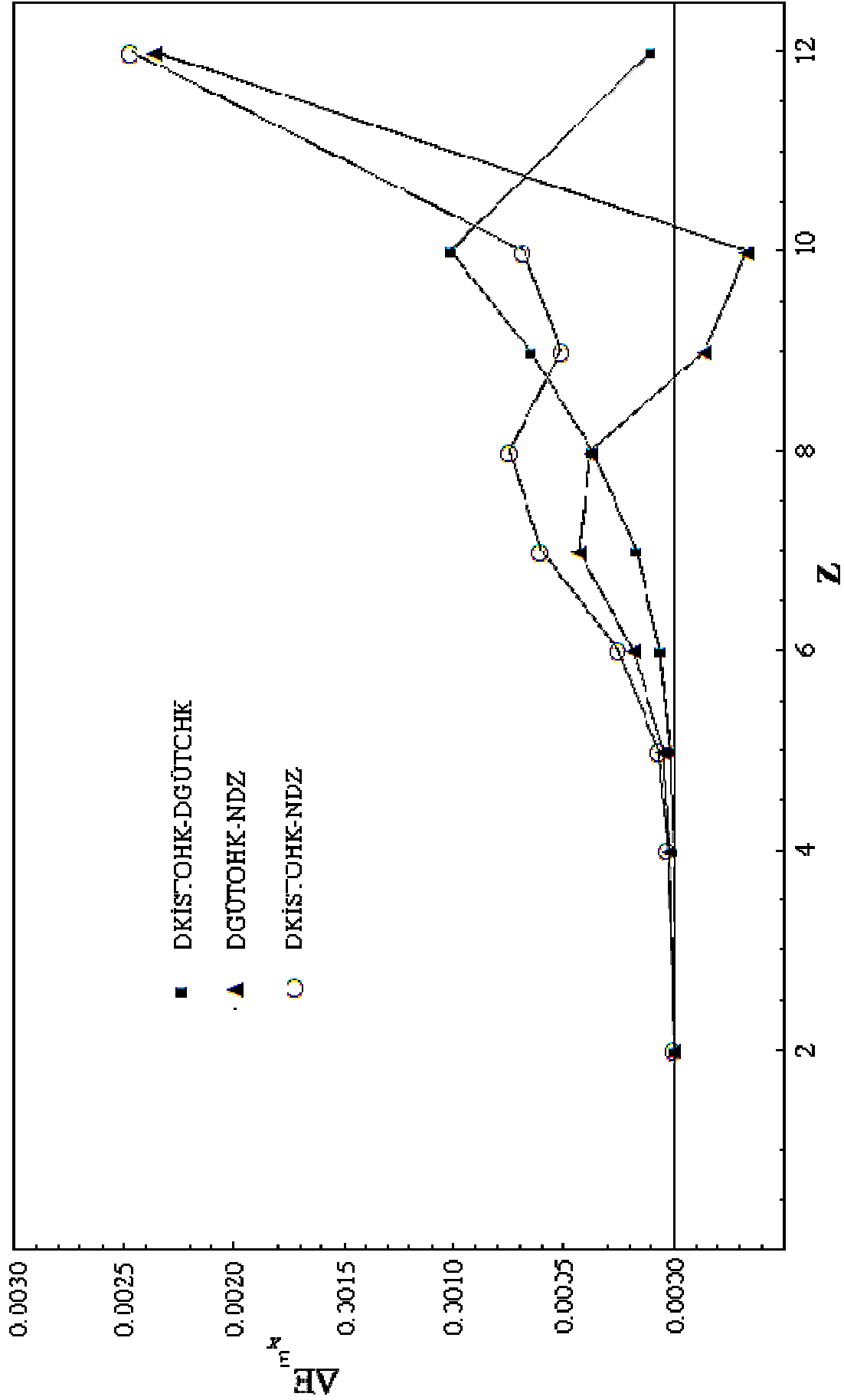
Şekil 12. Bazı atomların toplam enerji değerleri için kullanılan baz fonksiyonları (X) ile SHF sonuçlarından olan farkı (X=CDZ, NDZ, DKİSTOHK, DGÜTOHK)

Şekil-12'den görüldüğü gibi CDZ ile gösterilen SHF değerinden olan fark sonuçları diğer baz fonksiyonlarının SHF değeri fark sonuçlarından oldukça büyüktür. Bu durumda yine DKİSTOHK ve yeni DGÜTOHK baz fonksiyonları benzer geometride davranmakta fakat NDZ sonuçları az da olsa bu fonksiyonların etkililiğine göre daha iyi sonuç verdiği görülmektedir. CDZ sonuçları olmadan yeniden çizilen Şekil-13 aşağıdadır.



Şekil 13. Bazı atomların toplam enerji değerleri için kullanılan baz fonksiyonları (X) ile SHF sonuçlarından olan farkı
(X≡ NDZ, DKİSTOHK, DGÜTOHK)

Şekil-12 ve Şekil-13'ten görülen durum yeni DGÜTOHK baz fonksiyonlarının bazı durumlarda NDZ baz fonksiyonu kümesinden daha iyi etkinlik gösterdiği'dir. Bu durumları belirlemek için ve daha net görüş için toplam enerji değerleri farkları aşağıdaki gibi baz fonksiyonları NDZ, DKİSTOHK ve yeni DGÜTOHK için çizilmiştir. Çizilen Şekil-14 ile yeni DGÜTOHK baz fonksiyonu kümesinin etkililiğinin p orbitalinde artan elektron sayısı ile NDZ baz kümesine göre daha fazla artmakta olduğu görülmektedir. Şekil-14'de Z=9 ve Z=10 numaralı Flor ve Neon atomları dışında Helyum atomu içinde -3.232×10^{-6} ile hata değeri bulunmuştur. Helyum, Flor ve Neon için yeni DGÜTOHK baz fonksiyonları NDZ baz fonksiyonlarından daha iyi sonuçlar verebildiğine göre, özellikle ağır atomlarda NDZ toplam enerji değerinin kötüleştiği Z=25-40 bölgesinde yeni DGÜTOHK baz fonksiyonları daha iyi sonuçlar verip vermediği ayrıca ele alınmalıdır.



Şekil 14. Bazı atomların toplam enerji değerleri için, kullanılan NDZ, DKİSTOHK ve DGÜTOHK baz fonksiyonları (X) ile elde edilen sonuçların karşılaştırılması ($X \equiv E_{DKİSTOHK} - E_{NDZ}$, $E_{DGÜTOHK} - E_{NDZ}$, $E_{DKİSTOHK} - E_{NDZ}$)

Şekil-12, 13 ve 14 ile gözlenen bir diğer durum atom numarası arttıkça kötüleşen sonuçlardır. Burada tam olarak optimize edilemeyen parametrelerde çok az da olsa rol oynamaktadır.

Tüm hesaplama sonuçlarına göre yeni önerilen DGÜTOHK baz fonksiyonu, literatürde daha önce önerilen baz fonksiyonlarından daha etkin olduğu belirlenmiştir. Bu fonksiyonlar özellikle yarı deneysel yöntemler ile yapılan atom ve moleküllerin elektronik yapı hesaplamalarında kullanışlı olacaktır. Ayrıca ağır atomlarda relativistik etkilerin dikkate alınması durumunda da bu fonksiyonlar ile çalışmak avantajlıdır.

BÖLÜM V

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada açık kabuklu atomlar için Hartree-Fock-Roothaan kuramının yeni önerilen denklemleri kullanılarak, baş kuantum sayısı olarak pozitif tam sayı veya pozitif kesir değerli sayılar olabilen orbitallerin incelenmesi yapılmıştır. Bu inceleme sonucu, literatüre baş kuantum sayısı pozitif kesir değerli en iyi baz fonksiyonu olan iki yeni “GÜTOHK” ve “DGÜTOHK” olarak adlandırılan baz fonksiyonlar toplumu önerilmiştir. Bu fonksiyonlar kullanılarak, atomların temel durum enerjileri için HFR hesaplama sonuçları minimal baz olarak adlandırılan durumda elde edilmiştir. Bu sonuçların literatürdeki bulunan karşılıkları olan KİSTOHK ve DKİSTOHK fonksiyonları ile karşılaştırmaları yapılmıştır. Genel olarak SHF sonuçlarından olan fark atom numarası arttıkça artmaktadır fakat bu durum çalışmada incelenen tüm baz fonksiyonları için geçerlidir.

KİSTOHK ve GÜTOHK baz fonksiyonları için hesaplamalar atom numarası 21’e kadar karşılaştırmalı olarak ele alınmış ve ağır atomlara doğru daha net inceleme yapılabilmektedir. Ağır atomlara gidildikçe GÜTOHK fonksiyonlarının KİSTOHK fonksiyonlarına göre etkiliğinin artmaya başladığı görülmektedir. GÜTOHK fonksiyonlarını KİSTOHK fonksiyonlarından ayıran parametre olan μ için değerler her zaman 1 değerinden yani KİSTOHK ($\mu=1$) fonksiyonundakinden küçük bulunmuştur. Ama genel olarak atom numarası arttıkça μ parametresinin 1 değerine yaklaştığı da gözlenmektedir. Nötral atom, anyon ve katyon durumları için yapılan karşılaştırma sonuçlarına göre enerji değeri katyon durumunda daha “düşük enerjili” olarak elde edilmiştir. Bu sonuç atom numarası arttıkça, GÜTOHK baz fonksiyonlarının KİSTOHK baz fonksiyonlarına göre “etkinliğinin” daha fazla artmasını sağlayacaktır. Yani enerji değerleri olarak GÜTOHK enerji değerlerinin KİSTOHK enerji değerlerinden olan farkı da artacaktır. Benzer durum olarak, atom numarası arttıkça yeni DGÜTOHK baz fonksiyonu kullanılarak yapılan hesaplamaların DKİSTOHK fonksiyonuna göre de daha etkin olacaktır.

Bu çalışmada ele alınan yeni fonksiyonlar (GÜTOHK ve DGÜTOHK) literatürde atomik hesaplamalarda analitik ifadeler elde edilerek kullanılabilir. Moleküllerin

hesaplamalarında ortaya sayısal integraller çıkacağı için hesaplamalarda avantajlı olmayacaktır. Özellikle atom özelliklerinin hesaplanmasında dalga fonksiyonunun temsili yeni önerilen baz fonksiyonları ile “çift-perdelenme sabiti, Double-Zeta” yaklaşımında olduğundan daha iyi olacaktır. Moleküllere uygulanmasında ise çok merkezli integrallerin hesaplanması probleminden dolayı kullanışlı olmayacaktır. Moleküllere ait hesaplamalarda bu fonksiyonlar için analitik integrallerin elde edilmesi ve bu integrallerin literatürde hesaplanan yöntemlerden daha hızlı ve hassas hesaplanması büyük bir problem olarak görülmüştür.

Atom ve moleküllerin çarpışma problemleri ve bu çarpışma problemlerindeki etkileşmeler için en uygun baz fonksiyonları olarak yeni önerilen baz fonksiyonları minimal baz toplumu ile yeterli hassasiyette hesaplamaya olanak verecektir.

Önerilen DGÜTOHK fonksiyonları

$$e^{-\zeta r^\mu} \cosh(\beta r^\mu + \gamma) = \frac{e^{-\gamma} e^{-(\zeta+\beta)r^\mu} + e^{\gamma} e^{-(\zeta-\beta)r^\mu}}{2},$$

şeklinde üstel fonksiyonlarla ifade edildiği için 2 farklı ağırlıklı üstel fonksiyon gibi etkisini göstermektedir. Ancak bu ağırlıklar aynı γ çarpanı ile verilmektedir. Bu çarpan $(-)$ ve $(+)$ iki farklı değerle üstel fonksiyonda bulunmaktadır. Bu çarpanlar aslında üstel fonksiyonların üzerinde tam olarak serbest parametre olmamaktadır. Bir çarpanın değeri diğeri ile etkileşmeli (korelasyonlu) olarak değişmektedir. Bu çarpanların ayrı olarak değerlendirilebileceği şekilde, birbirinden bağımsız ağırlıklı parametrelere sahip hiperbolik kosinüs fonksiyonları incelenebilir. Bu durumda tam olarak çift-perdelenme sabiti gibi etkisini gösteren hiperbolik kosinüs fonksiyonları elde edilebilir. Asıl değiştirilmiş hiperbolik kosinüs fonksiyonları bu parametrelerin bağımsızlaşması sonucu ortaya çıkacaktır. Bu durumda her bir üstel kısım için ayrı bir çarpan olmalıdır.

Yeni üstel hiperbolik fonksiyonların, elektronun dalga fonksiyonunun çekirdekten çok uzak olmayan ve ayrıca çekirdeğe çok yakın da olmayan bölgesinde etkili olduğu belirlenmiştir. Elektronun çekirdekten uzak olduğu bölgede üstel kısmın $e^{-\zeta r}$ temsili, $e^{-\zeta r^\mu}$ şeklinde olan ve $\mu < 1$ ile belirlenen durumda iyi temsil edilemediği açıkça görülmüştür.

STO'larda kullanılan baş kuantum sayısının varyasyonel olarak belirlenmesi durumunda, STO'nun radyal kısmında optimize edilen baş kuantum sayısının değişiminin $n-l-1$ durumu ile ilgili olduğu belirlenmiştir. Yani $n-l-1$ değeri sıfırdan farklı olduğu durumda optimize edilen baş kuantum sayı değerlerinin tam sayı orbital değerlerinden oldukça saptığı gözlenmiştir.

Yeni Hartree-Fock-Roothaan yönteminin eski yöntem ile olan (Roothaan, 1960) ilişkisi enerji hesaplamalarında görülmektedir. Yapılan tüm enerji hesaplama sonuçları literatürdeki klasik Hartree-Fock-Roothaan yöntemi ile yapılan hesaplamalarla aynıdır. Bulunan orbital enerji, toplam enerji, açılım katsayıları, perdelenme sabitleri ve virial oranları gibi nicelikler tamamen aynıdır. Farklılık, enerji hesaplamalarında incelenen terim durumuna göre önceden bilinmesi gereken, çiftlenim-izdüşüm katsayılarının hesaplanmasındadır. Bu katsayılar da temel durum enerji hesaplamalarında d elektronlarına kadar doğru olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplama sonuçları açık-kapalı ve açık-açık orbital etkileşmeleri durumunda literatürdekinden farklı olarak bulunmuştur. Aşağıdaki çizelge 24'de N elektron sayısı göstermek üzere $1 \leq N \leq 5$ olacak şekilde atomlar için bu katsayılar verilmiştir.

Çizelge 24. p^N elektron dizilimi için temel durum enerjisi çiftlenim-izdüşüm katsayıları

N	1	2	3	4	5
Terim	2P	3P	4S	3P	2P
A_{ii}^{ii}	0	0	0	$4/6$	$5/12$
B_{ii}^{ii}	0	0	0	$4/6$	$1/6$
A_{kk}^{ii}	0	$1/12$	$1/4$	$4/12$	$4/6$
B_{kk}^{ii}	0	$1/6$	$1/2$	$10/12$	$4/6$

A_{ii}^{ii} ve B_{ii}^{ii} aynı açık orbital etkileşmelerini gösteren çiftlenim-izdüşüm katsayılarıdır ($p_x - p_x, p_y - p_y, p_z - p_z$). A_{kk}^{ii} ve B_{kk}^{ii} ise farklı açık orbitaller arası etkileşmeye ait çiftlenim-izdüşüm katsayılarıdır. Bu çizelgede aşağıdaki tanımlamalar yapılırsa:

$$f_{p_x}(N) = f_{p_y}(N) = f_{p_z}(N) = \frac{N}{6},$$

$$i=1 \ 2 \ 3$$

$$p_x \ p_y \ p_z,$$

$$1 \leq i, k \leq 3$$

ve Çizelge 24 hesaplama sonuçları incelendiğinde, yeni önerilen yöntemle göre olan temel durum terim enerji çiftlenim-izdüşüm katsayıları ile Roothaan (1960) tarafından bulunan katsayılar arasında bir bağıntı bulunmuştur. A_{kk}^{ii} ve B_{kk}^{ii} farklı açık orbitaller arası etkileşmeye ait çiftlenim-izdüşüm katsayılarının literatürdeki katsayılar ile bağıntısı $A_{kk}^{ii} = A(N)$ ve $B_{kk}^{ii} = A(N)$ olmak üzere,

$$A = f^2 a \text{ ve } B = f^2 b$$

şeklinindedir. Burada a ve b ile gösterilen katsayılar Roothaan (1960) tarafından önerilen çiftlenim-izdüşüm katsayılarıdır. Bu bağıntı sadece temel durum enerjileri durumunda p^N elektron dizilimine sahip atomlar için geçerlidir. Tüm atomların enerji çiftlenim-izdüşüm katsayılarının hesaplanması ile bu bağıntının geçerliliği test edilmedi.

Temel bir fark olarak bu katsayılar için A_{ii}^{ii} ve B_{ii}^{ii} aynı açık orbital etkileşmeleri durumundadır. Bu durum literatürde bulunmamaktadır ve yeni yöntemde hesaplamalardan bulunması gereken katsayılarıdır.

Önemli bir problem olarak, uyarılmış terim enerjilerinin hesaplanması kalmıştır. Bu durumlarda da 3 ve 4 indisli literatürde bulunmayan çiftlenim-izdüşüm katsayıları ile karşılaşılmıştır. Bu katsayılar deneme amaçlı Karbon atomu için kullanılmış, hesaplama sonuçları yanlış olarak gözüktüğü için burada verilmemiştir. Bu durum katsayıların yanlış olarak hesaplanmasından kaynaklanmış olabilir.

Ayrıca d elektronları için yöntemin en önemli test çalışması olan 3 ve 4 indisli çiftlenim-izdüşüm katsayıları hesaplanmış ve bu katsayılar ilk olarak d^2 açık kabuğuna sahip Titanyum atomu için denenmiştir. d orbitallerinde simetrik olmayan çiftlenim-izdüşüm katsayıları ile karşılaşıldığı literatürden bilinmektedir (Plakhutin, 1997). Bu

durumlar “Roothaan-dışı” (non-Roothaan) durumları olarak adlandırılmıştır. Ek-1’de verilen Titanyum atomu enerji hesaplamalarından görüleceği üzere d orbitallerinde bulunması gereken 5 dejenere durum elde edilememiştir. Bu durum 3 ve 4 indisli simetrik olan çiftlenim-izdüşüm katsayıların, Fock matrisinin oluşturulmasında hermityenliği bozmasından kaynaklanmaktadır. 3 ve 4 indisli olarak yapılan program 2 indisli durum içinde test edilmiş ve sonuçlar programın 2 indisli halinden elde edilen ile aynıdır. Bu durumda katsayıların hesabına ait yöntem, Roothaan-dışı durumlar için tekrar bakılmasını gerektirmektedir. Ayrıca 3 ve 4 indisli durumlarda Fock matrisinin her bir elemanı ayrıca bir matris yani Fock matrisi bir süper matristir. Bu şekilde oluşturulmaya çalışılan Fock matrisinde sorunlar ortaya çıktığı özellikle 4 indisli Fock matrisinin 2 indisli duruma indirgenmesi sırasında indislerde karışıklık olduğu görülmüştür. Yine de Ek-1’deki Titanyum atomu orbital enerji, toplam enerji, kinetik enerji ve virial oranlarına bakıldığında katsayıların kullanılmasında bir hata olduğu söylenebilir.

Genel olarak yeni yöntemin artıları :

- a) Roothaan-dışı olan, 3 ve 4 indisli veya anti simetrik olarak adlandırılan katsayılı durumlar yeni yöntemde kendiliğinden bulunmaktadır. Bu durumlara ait 3 indisli katsayılar uyarılmış terimlerde ve 4 indisli katsayılar ise d elektronlarında bulunmaktadır.
- b) Fock matrisinin köşegenleştirilmesi sırasında köşegen dışı elemanlarda Lagrange çarpanı sıfır olarak bulunmaktadır.
- c) Kapalı ve açık orbitaller için tek bir Fock matrisi önerilmiştir.
- d) Çiftlenim-izdüşüm katsayıları literatürdeki diğer yöntemlere göre daha kolay hesaplanmaktadır.

Genel olarak yeni yöntemin eksileri:

- a) Roothaan-dışı olan durumların hesaplanmasında ortaya çıkan çiftlenim-izdüşüm katsayıları tam olarak doğru sonuç vermemektedir. Bu katsayılar ayrıca d orbitallerinin dejenere olarak bulunması şartını da sağlamamaktadır.
- b) Uyarılmış durumların hesaplanması halen problem olarak kalmıştır.

Yeni yöntemin farklı simetriye sahip açık kabuklu atomlar için doğru olarak çalıştığı ve hesaplamaların güvenilir olduğu bu çalışmadaki sonuçların literatür ile uyumlu olmasından dolayı söylenebilir. Aynı simetriye sahip açık kabuklu atom ve iyonlar için

yapılan çalışmalar sınırlı tutulmuş ve sadece s ve p orbitalleri dikkate alınmıştır. Bu çalışmalardan görünen sonuçlar literatürle uyumsuzluk gösterdiği için yapılan program aynı simetrik durumların açık kabuklu olmaları durumu için kısıtlamalı olarak çalışmaktadır. Dolayısıyla 1s ve 2s ya da 2p ve 3p gibi aynı simetriye sahip açık orbitallerin dikkate alındığı hesaplamaların sonuçları, orbitallerin ortogonalite-diklik bağıntısı ile kontrol edilmelidir.

KAYNAKLAR

- Agmon S., 1982. *Lectures On Exponential Decay of Solutions of Second Order Elliptic Equations: Bound on Eigenfunctions of N-Body Schrödinger Operators. Mathematical Notes*, Vol.29, Princeton University, Princeton, NJ 118 p.
- Beatriz M., Koga T. ve De la Vega J. M. G. 2000. Double- and Triple-Zeta Slater-Type Basis Sets with Common Exponents. *Theor. Chem. Acc.*, 104:167-171.
- Bessis N., Bessis G., 1981. Analytic Atomic Shielding Parameters, *J. Chem. Phys.*, 74(6):3628-3630.
- Bishop D. M. ve Leclerc J. C., 1972. Unconventional Basis Sets in Quantum Mechanical Calculations. *Molecular physics*. 24(5):979-992.
- Clementi E. ve Raimondi D. L., 1963. Atomic Screening Constant from SCF Functions. *J. Chem. Phys.*, 38:2686-2689.
- Clementi E. ve Roetti C., 1974. Roothaan-Hartree Fock Atomic Wavefunctions: Basis Functions and Their Coefficients for Ground and Certain Excited States of Neutral and Ionized Atoms $Z \leq 54$. *At. Data Nucl. Data Tables.*, 14:177-478.
- Clementi E., 1991. *Modern techniques in computational chemistry: MOTECC-91*. Springer, 1302 p.
- Condon E. U., 1930. The Theory of Complex Spectra. *Phys. Rev.* 36(7):1121-1133.
- Condon E. U. ve Shortley G. H. 1935. *Theory of Atomic Spectra*. Cambridge University press, London. 460 p.
- Cramer, C. J., 2004, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models* (2th ed.). John Wiley&Sons. 618 p.
- Echenique P. ve Alonso J. L., 2007. A Mathematical and Computational Review of Hartree-Fock SCF Methods in Quantum Chemistry. *Molecular physics.*, 105 (23-24):3057-3098 (arXiv:0705.0337).
- Ertürk M., 2003. Bazı Çok Elektronlu Atomların Multiplet Enerji Çiftlenim-İz düşüm Katsayılarının Hesaplanması. (Yüksek Lisans Tezi). Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, Türkiye.
- Ertürk M., 2010. Comparative study of Hyperbolic Cosine Functions with Generalized Exponential Functions and Slater Type Functions for the Ground States of Atoms *XVth Quantum Systems in Chemistry and Physics.*, Poster Bildiri, 31 Ağustos-5 Eylül, Cambridge, İngiltere.

- Fock V., 1930. Näherungsmethode zur Lösung des Quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeits. F. Physik.*, 61:126-148.
- Froese F. C., 1977. *The Hartree-Fock Method for Atoms: A Numerical Approach*. Wiley&Sons, New York, 320 p.
- Froese F. C. ve Saparov M., 1997. Sayısal Hartree-Fock Program Uygulaması, <http://atoms.vuse.vanderbilt.edu/hf.html>.
- Gaunt J. A., 1929. On the triplets of helium, *Philos. Trans. Roy. Soc. (London) Ser. A* 228:151-196.
- Guillemin Jr. V. ve Zener C., 1930. Über Eine Einfache Eigenfunktion Für Den Grundzustand des Li-Atoms und Der Ionen Mit Drei Elektronen. *Zeits. F. Physik.*, 61:199-205.
- Guseinov I. I. 1970. Analytical Evaluation of Two-Centre Coulomb, Hybrid and One-Electron Integrals for Slater-Type Orbitals. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 3(11):1399-1412.
- Guseinov I. I. 1995. On the Evaluation of Multielectron Molecular Integrals over Slater-Type Orbitals Using Binomial Coefficients. *J. Mol. Struct. (Theochem)*., 336:17-20.
- Guseinov I. I., 1998a. Restricted Open Shell Hartree-Fock Theory. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*. 422: 69-73.
- Guseinov I. I., 1998b. Matrix Elements of Multi-Electron Operator in Restricted Hartree-Fock Theory. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*., 422:75-78.
- Guseinov I. I. ve Mamedov B. A. 2005. Algorithm for the storage of Clebsch-Gordan and Gaunt coefficients with same selection rule and its application to multicenter integrals. *J. Mol. Struct. (Theochem)*., 715:177-181.
- Guseinov I. I., 2007. Combined Open Shell Hartree-Fock Theory of Atomic-Molecular and Nuclear Systems. *J. Math. Chem.*, 42:177-189.
- Guseinov I. I., Mamedov B. A., Ertürk M., Aksu H. ve Şahin E., 2007. Application of Combined Hartree-Fock-Roothaan Theory to Atoms With an Arbitrary Number of Closed And Open Shells of Any Symmetry. *Few Body Systems*, 41:211-220.
- Guseinov I. I., Ertürk M., Şahin E. ve Aksu H., 2008a. Calculations of Isoelectronic Series of He Using Noninteger n -Slater Type Orbitals In Single and Double Zeta Approximations. *Chinese J Chem.*, 26:213-215.
- 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. ve Ertürk M. 2009a. Application of Combined Hartree-Fock-Roothaan Theory to Isoelectronic Series of Atoms Using Noninteger n-Generalized Exponential Type Orbitals., *MATCH Commun. Math. Comput. Chem.*, 61:603-613.
- Guseinov I. I. ve Ertürk M. 2009b. Use of Noninteger n-Slater Type Orbitals in Combined Hartree-Fock-Roothaan Theory for Calculation of Isoelectronic Series of Atoms Be to Ne. *Int. J. Quantum Chem.*, 109: 176-184.
- 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. 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.
- Hartree D. R., 1957. *The Calculation of Atomic Structures*. Wiley, New York, 181 p.
- Jensen F., 1999. *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley&Sons, West Sussex, 429 p.
- Kato T., 1957. On the Eigenfunctions of Many-Particle Systems in Quantum Mechanics. *Commun. Pure and Appl. Math.* 10(2):151-177.
- Koga T., Seki Y. ve Thakkar A. J., 1993. Improved Double-Zeta Description for the Atoms Li through Xe. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 66:3135-3141.
- Koga T., Watanabe S., Kanayama K., Yasuda R. ve Thakkar A. J., 1995a. Improved Roothaan-Hartree-Fock Wave Functions for Atoms and Ions with $N \leq 54$. *J. Chem. Phys.*, 103: 3000-3005.
- Koga T., Omura, M., Teruya H. ve Thakkar A. J. 1995b. Improved Roothaan-Hartree-Fock wavefunctions for Isoelectronic Series of the Atoms He to Ne. *J. Phys. B.*, 28(15): 3113-3121.
- Koga T., Kanayama K. ve Thakkar A. J., 1997a. Noninteger Principal Quantum Numbers Increase the Efficiency of Slater Type Basis Sets. *Int. J. Quantum Chem.*, 62:1-11.
- Koga T. ve Kanayama K., 1997b. Generalized Exponential Functions Applied to Atomic Calculations”, *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters.*, 41:11-115.
- Koga T., 1998a. Hyperbolic Cosine Functions Applied to Atomic Roothaan-Hartree-Fock Wave Functions. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*., 451:1-10.
- Koga T. 1998b. Hyperbolic Cosine Functions Applied to Atomic Roothaan-Hartree-Fock Wave Functions: Further Improvements. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 31:1637-1647.

- Koga T., Kuroki Y. ve Tada S, 1999. Hyperbolic Cosine Functions Applied to Atomic Calculations: Singly-Charged Cations and Anions. *Chem Phys. Lett.*, 304(5-6):445-449.
- Koga T., Shimazaki T. ve Satoh T., 2000. Noninteger Principal Quantum Numbers Increase the Efficiency of Slater Type Basis Sets: Double-Zeta Approximation. *J. Mol. Struct. (Theochem)*. 496: 95-100.
- Koopmans T., 1934. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms". *Physica*, 1(1–6): 104–113.
- Krebs S., 1999. A Review on the Derivation of the Spin-Restricted Hartree-Fock (RHF) Self-Consistent Field (SCF) Equations for Open Shell Systems. Description of Different Methods to Handle the off-diagonal Lagrangian Multipliers Coupling Closed and Open Shells. *Computer physics Communications.*, 116(2-3):137-277.
- Leclerc J. C., 1976. Hybrid Slater-Gaussian-Type 1s Orbitals for the $^1\Sigma_g^+$ Ground State of H_2 and He_2^{++} . *Int. J. Quant. Chem.*, 10:781-789.
- Levine I.N., 1999. *Quantum Chemistry* (5th ed.). New Jersey, Prentice Hall, 739 p.
- Lewars E., 2003. *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 471 p.
- Mathematica, 2010, Mathematica version 7.0, Wolfram Research, Inc., Champaign, IL.
- Morrell M. M., Parr R. G. ve Levy M., 1975. Calculation of Ionization Potentials from Density Matrices and Natural Functions, and the Long-range Behavior of Natural Orbitals and Electron Density. *J. Chem. Phys.*, 62(2): 549-554.
- Parr R. G. ve Joy H. W. 1957. Why not use Slater Orbitals of Nonintegral Principal Quantum Number. *J. Chem. Phys.*, 26(2):424.
- Plakhutin B. N, 1997. Coupling Coefficients “Symmetry Dilemma” in the Restricted Open-Shell Hartree–Fock Method. *J. Math. Chem.*, 22:203-233.
- Roothaan C. C., 1951. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Rev Mod Phys.*, 23:69-89.
- Roothaan C. C., 1960. Self-Consistent Field Theory for Open Shells of Electronic Systems. *Rev Mod Phys.*, 32(2):179-185.
- 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(1): 57-64.

- Slater J . C., 1960. *Quantum Theory of Atomic Structure*. (2 vols.) McGraw-Hill, New York, 439 p.
- Szabo A. ve Oustlund N. S., 1996. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (2th ed.). Dover Publications, NY. 466 p.
- Szalewicz K. ve Monkhorst H. J., 1981. On Application of $0s$ Orbitals in SCF Calculations. *J. Chem. Phys.*, 75:5785-5788.
- Zener C., 1930. Analytic Atomic Wave Functions. *Phys. Rev.*, 36(1): 51-56.

Ekler**Sayfa no**

Ek-1.....II

Ek-2.....X

Ek-1

Bu çalışmada orbitallerin numaralandırılması Bor, Karbon, Azot, Oksijen, Flor, Neon atomu ve izoelektronik serileri için aşağıdaki gibi kabul edilmiştir.

nlm	100	200	211	210	21-1
i	1	2	3	4	5

$Z=9$; $F(1s^2 2s^2 2p^5)$ atomu için çiftlenim-izdüşüm katsayıları hesabı aşağıda yapılmıştır.

Çizelge 1E1. $F(1s^2 2s^2 2p^5)$ elektron diziliminden bulunan bağımsız determinanlar

m_1	m_{s1}	m_2	m_{s2}	m_3	m_{s3}	m_4	m_{s4}	m_5	m_{s5}	M_L	M_S	U		
1	½	1	-1/2	0	1/2	0	-1/2	-1	1/2	1	1/2	$U_1(2111/2, 211-1/2, 2101/2, 210-1/2, 21-11/2)$		
										1	-1/2	$U_2(2111/2, 211-1/2, 2101/2, 210-1/2, 21-1-1/2)$		
						-1	1/2	-1	-1/2	0	1/2	0	1/2	$U_3(2111/2, 211-1/2, 21-11/2, 21-1-1/2, 2101/2)$
											-1/2	0	-1/2	$U_4(2111/2, 211-1/2, 21-11/2, 21-1-1/2, 210-1/2)$
0	½	0	-1/2	-1	1/2	-1	-1/2	1	1/2	-1	1/2	$U_5(2101/2, 210-1/2, 21-11/2, 21-1-1/2, 2111/2)$		
										-1	-1/2	$U_6(2101/2, 210-1/2, 21-11/2, 21-1-1/2, 211-1/2)$		

En düşük enerjili terim $M_L=1 \Rightarrow L=1$, $M_S=\frac{1}{2} \Rightarrow S=\frac{1}{2} \Rightarrow {}^{2S+1}\{L\} \Rightarrow {}^2\{P\}$

şeklinde bulunur. Elektron dizilimleri ile bulunan terimleri arasındaki ilişki:

$B(1s^2 2s^2 2p^1) \leftrightarrow F(1s^2 2s^2 2p^5)$. Bu durum karbon ile oksijen arasında da

$C(1s^2 2s^2 2p^2) \leftrightarrow O(1s^2 2s^2 2p^4)$ şeklindedir. Aynı terimler simetriden dolayı farklı

elektron dizilimlerine sahip atomlarda bulunmaktadır. Flor atomunun temel durumu olan

2P terimi için indirgeme ve yükseltgeme işlemcileri ile determinant dalga fonksiyonları

aşağıdaki gibi elde edilir.

$$\begin{aligned} \Psi_{M_L M_S}^{LS} &\rightarrow \Psi_{11/2}^{11/2} = U_1 \xrightarrow{M_S \text{ indirge}} \Psi_{1-1/2}^{11/2} = U_2 \\ \Psi_{M_L M_S}^{LS} &\rightarrow \Psi_{11/2}^{11/2} = U_1 \xrightarrow{M_L \text{ indirge}} \Psi_{01/2}^{11/2} = U_3 \\ \Psi_{M_L M_S}^{LS} &\rightarrow \Psi_{01/2}^{11/2} = U_3 \xrightarrow{M_S \text{ indirge}} \Psi_{0-1/2}^{11/2} = U_4 \\ \Psi_{M_L M_S}^{LS} &\rightarrow \Psi_{01/2}^{11/2} = U_3 \xrightarrow{M_L \text{ indirge}} \Psi_{-11/2}^{11/2} = U_5 \\ \Psi_{M_L M_S}^{LS} &\rightarrow \Psi_{-11/2}^{11/2} = U_5 \xrightarrow{M_S \text{ indirge}} \Psi_{-1-1/2}^{11/2} = U_6 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E\left({}^2P, 1s^2 2s^2 2p^5\right) &= \frac{1}{6} \sum_{M_L=-1}^1 \sum_{M_S=-1/2}^{1/2} \int \Psi_{M_L M_S}^{1/2 \dagger} \hat{H} \Psi_{M_L M_S}^{1/2} d\tau \\
&= \frac{1}{6} (H_{11} + H_{22} + H_{33} + H_{44} + H_{55} + H_{66})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H_{11} &= (J_{11}^{11} - 0) + (4J_{22}^{11} - 2K_{22}^{11}) + (4J_{33}^{11} - 2K_{33}^{11}) + (4J_{44}^{11} - 2K_{44}^{11}) + (2J_{55}^{11} - K_{55}^{11}) \\
&+ (J_{22}^{22} - 0) + (4J_{33}^{22} - 2K_{33}^{22}) + (4J_{44}^{22} - 2K_{44}^{22}) + (2J_{55}^{22} - K_{55}^{22}) \\
&+ (J_{33}^{33} - 0) + (4J_{44}^{33} - 2K_{44}^{33}) + (2J_{55}^{33} - K_{55}^{33}) \\
&+ (J_{44}^{44} - 0) + (2J_{55}^{44} - K_{55}^{44})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H_{22} &= (J_{11}^{11} - 0) + (4J_{22}^{11} - 2K_{22}^{11}) + (4J_{33}^{11} - 2K_{33}^{11}) + (4J_{44}^{11} - 2K_{44}^{11}) + (2J_{55}^{11} - K_{55}^{11}) \\
&+ (J_{22}^{22} - 0) + (4J_{33}^{22} - 2K_{33}^{22}) + (4J_{44}^{22} - 2K_{44}^{22}) + (2J_{55}^{22} - K_{55}^{22}) \\
&+ (J_{33}^{33} - 0) + (4J_{44}^{33} - 2K_{44}^{33}) + (2J_{55}^{33} - K_{55}^{33}) \\
&+ (J_{44}^{44} - 0) + (2J_{55}^{44} - K_{55}^{44})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H_{33} &= (J_{11}^{11} - 0) + (4J_{22}^{11} - 2K_{22}^{11}) + (4J_{33}^{11} - 2K_{33}^{11}) + (2J_{44}^{11} - K_{44}^{11}) + (4J_{55}^{11} - 2K_{55}^{11}) \\
&+ (J_{22}^{22} - 0) + (4J_{33}^{22} - 2K_{33}^{22}) + (2J_{44}^{22} - K_{44}^{22}) + (4J_{55}^{22} - 2K_{55}^{22}) \\
&+ (J_{33}^{33} - 0) + (2J_{44}^{33} - K_{44}^{33}) + (4J_{55}^{33} - 2K_{55}^{33}) \\
&+ (J_{55}^{55} - 0) + (2J_{44}^{55} - K_{44}^{55})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H_{44} &= (J_{11}^{11} - 0) + (4J_{22}^{11} - 2K_{22}^{11}) + (4J_{33}^{11} - 2K_{33}^{11}) + (2J_{44}^{11} - K_{44}^{11}) + (4J_{55}^{11} - 2K_{55}^{11}) \\
&+ (J_{22}^{22} - 0) + (4J_{33}^{22} - 2K_{33}^{22}) + (2J_{44}^{22} - K_{44}^{22}) + (4J_{55}^{22} - 2K_{55}^{22}) \\
&+ (J_{33}^{33} - 0) + (2J_{44}^{33} - K_{44}^{33}) + (4J_{55}^{33} - 2K_{55}^{33}) \\
&+ (J_{55}^{55} - 0) + (2J_{44}^{55} - K_{44}^{55})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H_{55} &= (J_{11}^{11} - 0) + (4J_{22}^{11} - 2K_{22}^{11}) + (2J_{33}^{11} - K_{33}^{11}) + (4J_{44}^{11} - 2K_{44}^{11}) + (4J_{55}^{11} - 2K_{55}^{11}) \\
&+ (J_{22}^{22} - 0) + (2J_{33}^{22} - K_{33}^{22}) + (4J_{44}^{22} - 2K_{44}^{22}) + (4J_{55}^{22} - 2K_{55}^{22}) \\
&+ (J_{44}^{44} - 0) + (2J_{33}^{44} - K_{33}^{44}) + (4J_{55}^{44} - 2K_{55}^{44}) \\
&+ (J_{55}^{55} - 0) + (2J_{33}^{55} - K_{33}^{55})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H_{66} &= (J_{11}^{11} - 0) + (4J_{22}^{11} - 2K_{22}^{11}) + (2J_{33}^{11} - K_{33}^{11}) + (4J_{44}^{11} - 2K_{44}^{11}) + (4J_{55}^{11} - 2K_{55}^{11}) \\
&+ (J_{22}^{22} - 0) + (2J_{33}^{22} - K_{33}^{22}) + (4J_{44}^{22} - 2K_{44}^{22}) + (4J_{55}^{22} - 2K_{55}^{22}) \\
&+ (J_{44}^{44} - 0) + (2J_{33}^{44} - K_{33}^{44}) + (4J_{55}^{44} - 2K_{55}^{44}) \\
&+ (J_{55}^{55} - 0) + (2J_{33}^{55} - K_{33}^{55})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E\left({}^2P, 1s^2 2s^2 2p^5\right) &= \frac{1}{6}(H_{11} + H_{22} + H_{33} + H_{44} + H_{55} + H_{66}) = \frac{1}{6}[(6J_{11}^{11} + 6J_{11}^{11} - 6K_{11}^{11}) \\
&+ (24J_{22}^{11} - 12K_{22}^{11}) + (20J_{33}^{11} - 10K_{33}^{11}) + (20J_{44}^{11} - 10K_{44}^{11}) + (20J_{55}^{11} - 10K_{55}^{11}) \\
&+ (6J_{22}^{22} + 6J_{22}^{22} - 6K_{22}^{22}) + (20J_{33}^{22} - 10K_{33}^{22}) + (20J_{44}^{22} - 10K_{44}^{22}) + (20J_{55}^{22} - 10K_{55}^{22}) \\
&+ (4J_{33}^{33} + J_{33}^{33} - K_{33}^{33}) + (16J_{44}^{33} - 8K_{44}^{33}) + (16J_{55}^{33} - 8K_{55}^{33}) + (4J_{44}^{44} + J_{44}^{44} - K_{44}^{44}) \\
&+ (16J_{55}^{44} - 8K_{55}^{44}) + (4J_{55}^{55} + J_{55}^{55} - K_{55}^{55})]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E\left({}^2P, 1s^2 2s^2 2p^5\right) &= \frac{1}{6}(H_{11} + H_{22} + H_{33} + H_{44} + H_{55} + H_{66}) \\
&= \frac{1}{6}[(12J_{11}^{11} - 6K_{11}^{11}) + (12J_{22}^{11} - 6K_{22}^{11}) + (12J_{11}^{22} - 6K_{11}^{22}) \\
&+ (10J_{33}^{11} - 5K_{33}^{11}) + (10J_{11}^{33} - 5K_{11}^{33}) + (10J_{44}^{11} - 5K_{44}^{11}) + (10J_{11}^{44} - 5K_{11}^{44}) + (10J_{55}^{11} - 5K_{55}^{11}) \\
&+ (10J_{11}^{55} - 5K_{11}^{55}) + (12J_{22}^{22} - 6K_{22}^{22}) + (10J_{33}^{22} - 5K_{33}^{22}) + (10J_{22}^{33} - 5K_{22}^{33}) + (10J_{44}^{22} - 5K_{44}^{22}) \\
&+ (10J_{22}^{44} - 5K_{22}^{44}) + (10J_{55}^{22} - 5K_{55}^{22}) + (10J_{22}^{55} - 5K_{22}^{55}) + \left(\frac{1}{2} \times 2 \times 5J_{33}^{33} - K_{33}^{33}\right) + (8J_{44}^{33} - 4K_{44}^{33}) \\
&+ (8J_{33}^{44} - 4K_{33}^{44}) + (8J_{55}^{33} - 4K_{55}^{33}) + (8J_{33}^{55} - 4K_{33}^{55}) + \left(\frac{1}{2} \times 2 \times 5J_{44}^{44} - K_{44}^{44}\right) + (8J_{55}^{44} - 4K_{55}^{44}) \\
&+ (8J_{44}^{55} - 4K_{44}^{55}) + \left(\frac{1}{2} \times 2 \times 5J_{55}^{55} - K_{55}^{55}\right)]
\end{aligned}$$

A_{kl}^{ij} ve B_{kl}^{ij} katsayıları yukarıdaki açık ifadenin (yani 3.1.2 formülünün) toplam enerjinin ifadesiyle karşılaştırılmasından (yani 3.1.1 formülü ile) aşağıdaki gibi bulunur

$$\begin{aligned}
A_{11}^{11} &= B_{11}^{11} = 1; A_{22}^{11} = A_{11}^{22} = 1, B_{22}^{11} = B_{11}^{22} = 1; \\
A_{33}^{11} &= A_{11}^{33} = \frac{5}{6}, B_{33}^{11} = B_{11}^{33} = \frac{5}{6}; A_{44}^{11} = A_{11}^{44} = \frac{5}{6}, B_{44}^{11} = B_{11}^{44} = \frac{5}{6}; A_{55}^{11} = A_{11}^{55} = \frac{5}{6}, B_{55}^{11} = B_{11}^{55} = \frac{5}{6}; \\
A_{22}^{22} &= B_{22}^{22} = 1; A_{33}^{22} = A_{22}^{33} = \frac{5}{6}, B_{33}^{22} = B_{22}^{33} = \frac{5}{6}; A_{44}^{22} = A_{22}^{44} = \frac{5}{6}, \\
B_{44}^{22} &= B_{22}^{44} = \frac{5}{6}; A_{55}^{22} = A_{22}^{55} = \frac{5}{6}, B_{55}^{22} = B_{22}^{55} = \frac{5}{6}; A_{33}^{33} = \frac{5}{12}, B_{33}^{33} = \frac{1}{6}; \\
A_{44}^{33} &= A_{33}^{44} = \frac{4}{6}, B_{44}^{33} = B_{33}^{44} = \frac{4}{6}; A_{55}^{33} = A_{33}^{55} = \frac{4}{6}, B_{55}^{33} = B_{33}^{55} = \frac{4}{6}; A_{44}^{44} = \frac{5}{12}, B_{44}^{44} = \frac{1}{6}; \\
A_{55}^{44} &= A_{44}^{55} = \frac{4}{6}, B_{55}^{44} = B_{44}^{55} = \frac{4}{6}; A_{55}^{55} = \frac{5}{12}, B_{55}^{55} = \frac{1}{6}.
\end{aligned}$$

Benzer şekilde elde edilen çiftlenim-izdüşüm katsayıları açık kabuklu atomlar C, N, O ve F atomları için aşağıdaki çizelgelerde verilmiştir.

Çizelge 3E1. C($1s^2 2s^2 2p^2, ^3P$) atomu ve izoelektronik serileri için temel durum elektron diziliminden bulunan 3P terimi açık-açık çiftlenim-izdüşüm A_{kl}^{ij} ve B_{kl}^{ij} katsayıları

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

Çizelge 4E1. N($1s^2 2s^2 2p^3, ^4S$) atomu ve izoelektronik serileri için temel durum elektron diziliminden bulunan 4S terimi açık-açık çiftlenim-izdüşüm A_{kl}^{ij} ve B_{kl}^{ij} katsayıları

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

Çizelge 5E1. O($1s^2 2s^2 2p^4, ^3P$) atomu ve izoelektronik serileri için temel durum elektron diziliminden bulunan 3P terimi açık-açık çiftlenim-izdüşüm A_{kl}^{ij} ve B_{kl}^{ij} katsayıları

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

Çizelge 6E1. F($1s^2 2s^2 2p^5, ^2P$) atomu ve izoelektronik serileri için temel durum elektron diziliminden bulunan 2P terimi açık-açık çiftlenim-izdüşüm A_{kl}^{ij} ve B_{kl}^{ij} katsayıları

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

$\text{Cr}^+(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^5, {}^6S)$ durumu için orbitallerin numaralandırılması:

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

Çizelge 7E1. $\text{Cr}^+(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^5, {}^6S)$ iyonu ve izoelektronik serileri için temel durum elektron diziliminden bulunan 6S terimi açık-açık çiftlenim-izdüşüm A_{kl}^{ij} ve B_{kl}^{ij} katsayıları

$i \ j$	$k \ l$	$A_{kl}^{ij} = A_{ij}^{kl}$	$B_{kl}^{ij} = B_{ij}^{kl}$
10 10	11 11	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$
	12 12	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$
	13 13	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$
	14 14	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$
11 11	12 12	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$
	13 13	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$
	14 14	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$
12 12	13 13	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$
	14 14	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$
13 13	14 14	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$

Titanyum atomu elektronik dizilimi için temel durum enerjisi hesaplaması verileri:

$$\text{Ti} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$$

nlm_l	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

$$E({}^3F, 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2): \quad n_{\text{kapalı}}=10, \quad n_{\text{açık}}=5, \quad n = n_{\text{kapalı}} + n_{\text{açık}} = 15$$

Katılım katsayıları:

$$f_1 = f_{1s} = f_2 = f_{2s} = f_3 = f_{2p_x} = f_4 = f_{2p_z} = f_5 = f_{2p_y} = f_6 = f_{3s} = f_7 = f_{3p_x} = f_8 = f_{3p_z} = f_9 = f_{3p_y} = f_{10} = f_{4s} = 1$$

$$f_{11} = f_{12} = f_{13} = f_{14} = f_{15} = \frac{2}{10} = \frac{1}{5}$$

Kapalı-Kapalı ve Kapalı -Açık kabuklar için indislerin değişim aralığı:

$$1 \leq i, j \leq 10, \quad 1 \leq k, l \leq 15 \quad \text{ve} \quad 1 \leq i, j \leq 15, \quad 1 \leq k, l \leq 10.$$

Bu aradaki katsayılar $A_{kl}^{ij} = B_{kl}^{ij} = f_i f_k \delta_{ij} \delta_{kl}$ formülü ile belirlenir.

Çizelge 8E1. $\text{Ti}(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2, {}^3F)$ atomu ve izoelektronik serileri için temel durum elektron diziliminden bulunan 3F terimi açık-açık çiftlenim-izdüşüm A_{kl}^{ij} ve B_{kl}^{ij} katsayıları

$A_{12\ 12}^{11\ 11} = A_{11\ 11}^{12\ 12} = \frac{1}{28}$	$A_{14\ 14}^{12\ 12} = A_{12\ 12}^{14\ 14} = \frac{1}{35}$	$A_{13\ 13}^{11\ 11} = A_{11\ 11}^{13\ 13} = \frac{1}{28}$	$A_{15\ 15}^{12\ 12} = A_{12\ 12}^{15\ 15} = \frac{3}{140}$
$A_{14\ 14}^{11\ 11} = A_{11\ 11}^{14\ 14} = \frac{3}{140}$	$A_{14\ 14}^{13\ 13} = A_{13\ 13}^{14\ 14} = \frac{1}{70}$	$A_{15\ 15}^{11\ 11} = A_{11\ 11}^{15\ 15} = \frac{1}{140}$	$A_{15\ 15}^{13\ 13} = A_{13\ 13}^{15\ 15} = \frac{1}{28}$
$A_{13\ 13}^{12\ 12} = A_{12\ 12}^{13\ 13} = \frac{1}{70}$	$A_{15\ 14}^{11\ 12} = A_{15\ 14}^{12\ 11} = A_{14\ 15}^{11\ 12} = A_{14\ 15}^{12\ 11} = A_{11\ 12}^{15\ 14} = A_{11\ 12}^{14\ 15} = A_{12\ 11}^{15\ 14} = A_{12\ 11}^{14\ 15} = \frac{1}{140}$		
$A_{13\ 14}^{12\ 11} = A_{13\ 14}^{11\ 12} = A_{14\ 13}^{12\ 11} = A_{14\ 13}^{11\ 12} = A_{12\ 11}^{13\ 14} = A_{12\ 11}^{14\ 13} = A_{11\ 12}^{13\ 14} = A_{11\ 12}^{14\ 13} = \frac{\sqrt{6}}{280}$			
$A_{14\ 15}^{13\ 12} = A_{14\ 15}^{12\ 13} = A_{15\ 14}^{13\ 12} = A_{15\ 14}^{12\ 13} = A_{13\ 12}^{14\ 15} = A_{13\ 12}^{11\ 14} = A_{12\ 13}^{14\ 15} = A_{12\ 13}^{15\ 14} = \frac{\sqrt{6}}{280}$			

Açık kabuk için: Tüm B_{kl}^{ij} katsayıları $B_{kl}^{ij} = 2A_{kl}^{ij}$ formülü ile bulunur.

Çizelge 9E1. Ti ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2, ^3F$) atomu hesaplama sonucu verileri

Orbital enerjileri: ϵ

$n l m_l$	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
$-\mathcal{E}$ (Bu çalışma)	183.260183	21.4038619	17.7766338	17.7766338	17.7766338	2.84425347	1.76517739	1.76517739	1.76517739	0.21434789	0.40758284	0.40696005	0.40112116	0.39517711	0.39384312
$-\mathcal{E}$ (Koga, 1998a; Kişisel iletişim)	183.2601762	21.4038599	17.7766316	17.7766316	17.7766316	2.8442533	1.7651771	1.7651771	1.7651771	0.2143479	0.4137834	0.4137834	0.4137834	0.4137834	0.4137834

Açılım katsayıları matrisi:

0.999528	0.297467	0.	0.	0.	-0.109346	0.	0.	0.	0.	0.0250973	0.	0.	0.	0.	0.
0.00166541	-1.03345	0.	0.	0.	0.448493	0.	0.	0.	0.	-0.105292	0.	0.	0.	0.	0.
-0.000276123	-0.0251283	0.	0.	0.	-1.07567	0.	0.	0.	0.	0.312259	0.	0.	0.	0.	0.
0.0000424789	0.00300341	0.	0.	0.	-0.0156583	0.	0.	0.	0.	-1.03694	0.	0.	0.	0.	0.
0.	0.	0.0650135	0.	-0.997935	0.	0.365556	-0.0121282	-0.0494737	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
0.	0.	0.00039425	0.	-0.0060516	0.	-1.06276	0.0352598	0.143833	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
0.	0.	-0.802582	-0.646867	0.	0.	0.	0.273444	0.344076	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
0.	0.	-0.00486695	-0.00392268	0.	0.	0.	-0.79497	-1.00032	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
0.	0.	0.5895	-0.759892	0.	0.	0.	0.242307	-0.113116	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
0.	0.	0.0035748	-0.00460808	0.	0.	0.	-0.704449	0.328856	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.556447	0.	0.663479	0.564921	0.	0.
0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	-0.421	0.	0.218045	0.749609	0.	0.
0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.702994	0.	-0.664785	0.105189	0.	0.
0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.128991	-0.443439	0.0134526	0.125034	0.762057	0.
0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	-0.0478199	0.896305	0.264823	0.303731	0.64751	0.

Toplam enerji	Kinetik enerji	Virial oranı
-848.311541	848.324246	-1.99998502
^a (-848.324388)	^a (848.324397)	^a (-1.99999999)

^a Koga, 1998a; Kişisel iletişim

Ek-2

Guseinov ve ark. (2007) tarafından yayınlanan sonuçların, açık kabuklar için HFR denklemlerinin yeni önerilen yöntemine göre incelenmesi aşağıda yapılmıştır.

$N(1s^2 2s^1 2p^3 3s^1, {}^6S)$, elektronların dizilimine göre orbitallerin numaralandırılması:

$$\begin{matrix} nlm: & 100 & 200 & 211 & 210 & 21-1 & 300 \\ i: & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \end{matrix}$$

ve orbitallerin elektronların doluluk oranına göre katılım katsayıları:

$$n_{\text{kapalı}} = 1, n_{\text{açık}} = 5, n = n_{\text{kapalı}} + n_{\text{açık}} = 6, f_1 = 1, f_2 = \frac{1}{2}, f_3 = f_4 = f_5 = \frac{3}{6}, f_6 = \frac{1}{2}.$$

Çizelge 1E2. $N(1s^2 2s^1 2p^3 3s^1)$ elektronik dizilimi durumunda bağımsız determinant dalga fonksiyonları

$n_3 : m_{l_3} m_{s_3}$	$n_4 : m_{l_4} m_{s_4}$	$n_5 : m_{l_5} m_{s_5}$	$n_6 : m_{l_6} m_{s_6}$	$n_7 : m_{l_7} m_{s_7}$	M_L	M_S	$U(200m_{s_3} 21m_{l_4}m_{s_4} 21m_{l_5}m_{s_5} 21m_{l_6}m_{s_6} 300m_{s_7})$
1: 0 $\frac{1}{2}$	3: 1 $\frac{1}{2}$	4: 1 $-\frac{1}{2}$	5: 0 $\frac{1}{2}$	9: 0 $\frac{1}{2}$	2	$\frac{3}{2}$	$U_1(200 \frac{1}{2} 211 \frac{1}{2} 211 - \frac{1}{2} 210 \frac{1}{2} 300 \frac{1}{2})$
				10: 0 $-\frac{1}{2}$	2	$\frac{1}{2}$	$U_2(200 \frac{1}{2} 211 \frac{1}{2} 211 - \frac{1}{2} 210 \frac{1}{2} 300 - \frac{1}{2})$
			6: 0 $-\frac{1}{2}$	9: 0 $\frac{1}{2}$	2	$\frac{1}{2}$	$U_3(200 \frac{1}{2} 211 \frac{1}{2} 211 - \frac{1}{2} 210 - \frac{1}{2} 300 \frac{1}{2})$
				10: 0 $-\frac{1}{2}$	2	$-\frac{1}{2}$	$U_5(200 \frac{1}{2} 211 \frac{1}{2} 211 - \frac{1}{2} 210 - \frac{1}{2} 300 - \frac{1}{2})$
			7: $-1 \frac{1}{2}$	9: 0 $\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	$U_8(200 \frac{1}{2} 211 \frac{1}{2} 211 - \frac{1}{2} 21-1 \frac{1}{2} 300 \frac{1}{2})$
				10: 0 $-\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	$U_{10}(200 \frac{1}{2} 211 \frac{1}{2} 211 - \frac{1}{2} 21-1 \frac{1}{2} 300 - \frac{1}{2})$
		8: $-1 - \frac{1}{2}$	9: 0 $\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	$U_{11}(200 \frac{1}{2} 211 \frac{1}{2} 211 - \frac{1}{2} 21-1 - \frac{1}{2} 300 \frac{1}{2})$	
			10: 0 $-\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	$U_{16}(200 \frac{1}{2} 211 \frac{1}{2} 211 - \frac{1}{2} 21-1 - \frac{1}{2} 300 - \frac{1}{2})$	
		5: 0 $\frac{1}{2}$	6: 0 $-\frac{1}{2}$	9: 0 $\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	$U_9(200 \frac{1}{2} 211 \frac{1}{2} 210 \frac{1}{2} 210 - \frac{1}{2} 300 \frac{1}{2})$
				10: 0 $-\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	$U_{12}(200 \frac{1}{2} 211 \frac{1}{2} 210 \frac{1}{2} 210 - \frac{1}{2} 300 - \frac{1}{2})$
			7: $-1 \frac{1}{2}$	9: 0 $\frac{1}{2}$	0	$\frac{5}{2}$	$U_{22}(200 \frac{1}{2} 211 \frac{1}{2} 210 \frac{1}{2} 21-1 \frac{1}{2} 300 \frac{1}{2})$
				10: 0 $-\frac{1}{2}$	0	$\frac{3}{2}$	$U_{23}(200 \frac{1}{2} 211 \frac{1}{2} 210 \frac{1}{2} 21-1 \frac{1}{2} 300 - \frac{1}{2})$
	8: $-1 - \frac{1}{2}$		9: 0 $\frac{1}{2}$	0	$\frac{3}{2}$	$U_{24}(200 \frac{1}{2} 211 \frac{1}{2} 210 \frac{1}{2} 21-1 - \frac{1}{2} 300 \frac{1}{2})$	
			10: 0 $-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$U_{28}(200 \frac{1}{2} 211 \frac{1}{2} 210 \frac{1}{2} 21-1 - \frac{1}{2} 300 - \frac{1}{2})$	
	6: 0 $-\frac{1}{2}$	7: $-1 \frac{1}{2}$	9: 0 $\frac{1}{2}$	0	$\frac{3}{2}$	$U_{25}(200 \frac{1}{2} 211 \frac{1}{2} 210 - \frac{1}{2} 21-1 \frac{1}{2} 300 \frac{1}{2})$	
			10: 0 $-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$U_{29}(200 \frac{1}{2} 211 \frac{1}{2} 210 - \frac{1}{2} 21-1 \frac{1}{2} 300 - \frac{1}{2})$	
		8: $-1 - \frac{1}{2}$	9: 0 $\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$U_{30}(200 \frac{1}{2} 211 \frac{1}{2} 210 - \frac{1}{2} 21-1 - \frac{1}{2} 300 \frac{1}{2})$	
			10: 0 $-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	$U_{38}(200 \frac{1}{2} 211 \frac{1}{2} 210 - \frac{1}{2} 21-1 - \frac{1}{2} 300 - \frac{1}{2})$	
	7: $-1 \frac{1}{2}$	8: $-1 - \frac{1}{2}$	9: 0 $\frac{1}{2}$	-1	$\frac{3}{2}$	$U_{48}(200 \frac{1}{2} 211 \frac{1}{2} 21-1 \frac{1}{2} 21-1 - \frac{1}{2} 300 \frac{1}{2})$	
			10: 0 $-\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	$U_{50}(200 \frac{1}{2} 211 \frac{1}{2} 21-1 \frac{1}{2} 21-1 - \frac{1}{2} 300 - \frac{1}{2})$	
	4: 1 $-\frac{1}{2}$	5: 0 $\frac{1}{2}$	6: 0 $-\frac{1}{2}$	9: 0 $\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	$U_{13}(200 \frac{1}{2} 211 - \frac{1}{2} 210 \frac{1}{2} 210 - \frac{1}{2} 300 \frac{1}{2})$
				10: 0 $-\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	$U_{17}(200 \frac{1}{2} 211 - \frac{1}{2} 210 \frac{1}{2} 210 - \frac{1}{2} 300 - \frac{1}{2})$
			7: $-1 \frac{1}{2}$	9: 0 $\frac{1}{2}$	0	$\frac{3}{2}$	$U_{26}(200 \frac{1}{2} 211 - \frac{1}{2} 210 \frac{1}{2} 21-1 \frac{1}{2} 300 \frac{1}{2})$
				10: 0 $-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$U_{31}(200 \frac{1}{2} 211 - \frac{1}{2} 210 \frac{1}{2} 21-1 \frac{1}{2} 300 - \frac{1}{2})$

				10: 0 -1/2	0	-3/2	$U_{58}(200 - 1/2 \quad 211 - 1/2 \quad 210 \quad 1/2 \quad 21 - 1 \quad 1/2 \quad 300 - 1/2)$
		6: 0 -1/2	7: -1 1/2	9: 0 1/2	0	-1/2	$U_{47}(200 - 1/2 \quad 211 - 1/2 \quad 210 - 1/2 \quad 21 - 1 \quad 1/2 \quad 300 \quad 1/2)$
				10: 0 -1/2	0	-3/2	$U_{59}(200 - 1/2 \quad 211 - 1/2 \quad 210 - 1/2 \quad 21 - 1 \quad 1/2 \quad 300 - 1/2)$
			8: -1 -1/2	9: 0 1/2	0	-3/2	$U_{60}(200 - 1/2 \quad 211 - 1/2 \quad 210 - 1/2 \quad 21 - 1 - 1/2 \quad 300 \quad 1/2)$
				10: 0 -1/2	0	-5/2	$U_{77}(200 - 1/2 \quad 211 - 1/2 \quad 210 \quad 1/2 \quad 21 - 1 \quad 1/2 \quad 300 - 1/2)$
		7: -1 1/2	8: -1 -1/2	9: 0 1/2	-1	-1/2	$U_{64}(200 - 1/2 \quad 211 - 1/2 \quad 21 - 1 \quad 1/2 \quad 21 - 1 - 1/2 \quad 300 \quad 1/2)$
				10: 0 -1/2	-1	-3/2	$U_{78}(200 - 1/2 \quad 211 - 1/2 \quad 21 - 1 \quad 1/2 \quad 21 - 1 - 1/2 \quad 300 - 1/2)$
	5: 0 1/2	6: 0 -1/2	7: -1 1/2	9: 0 1/2	-1	1/2	$U_{55}(200 - 1/2 \quad 210 \quad 1/2 \quad 210 - 1/2 \quad 21 - 1 \quad 1/2 \quad 300 \quad 1/2)$
				10: 0 -1/2	-1	-1/2	$U_{65}(200 - 1/2 \quad 210 \quad 1/2 \quad 210 - 1/2 \quad 21 - 1 \quad 1/2 \quad 300 - 1/2)$
			8: -1 -1/2	9: 0 1/2	-1	-1/2	$U_{66}(200 - 1/2 \quad 210 \quad 1/2 \quad 210 - 1/2 \quad 21 - 1 - 1/2 \quad 300 \quad 1/2)$
				10: 0 -1/2	-1	-3/2	$U_{79}(200 - 1/2 \quad 210 \quad 1/2 \quad 210 - 1/2 \quad 21 - 1 - 1/2 \quad 300 - 1/2)$
		7: -1 1/2	8: -1 -1/2	9: 0 1/2	-2	1/2	$U_{70}(200 - 1/2 \quad 210 \quad 1/2 \quad 21 - 1 \quad 1/2 \quad 21 - 1 - 1/2 \quad 300 \quad 1/2)$
				10: 0 -1/2	-2	-1/2	$U_{72}(200 - 1/2 \quad 210 \quad 1/2 \quad 21 - 1 \quad 1/2 \quad 21 - 1 - 1/2 \quad 300 - 1/2)$
	6: 0 -1/2	7: -1 1/2	8: -1 -1/2	9: 0 1/2	-2	-1/2	$U_{73}(200 - 1/2 \quad 210 - 1/2 \quad 21 - 1 \quad 1/2 \quad 21 - 1 - 1/2 \quad 300 \quad 1/2)$
				10: 0 -1/2	-2	-3/2	$U_{80}(200 - 1/2 \quad 210 - 1/2 \quad 21 - 1 \quad 1/2 \quad 21 - 1 - 1/2 \quad 300 - 1/2)$

Çizelge 2E2. $N(1s^2 2s^1 2p^3 3s^1)$ elektronik dizilimi durumunda ortaya çıkan terimler

Terms	$\Psi_{M_L M_S}^{LS}$
2P	$\Psi_{1\ 1/2}^{1\ 1/2} = \frac{1}{\sqrt{12}}(U_{10} - 2U_{11} + U_{12} - 2U_{13} + U_{14} + U_{15})$
	$\Psi_{1\ -1/2}^{1\ 1/2} = \frac{1}{\sqrt{12}}(-U_{16} - U_{17} + 2U_{18} - U_{19} + 2U_{20} - U_{21})$
	$\Psi_{0\ 1/2}^{1\ 1/2} = \frac{1}{\sqrt{18}}(-U_{28} + U_{31} - U_{32} + 3U_{33} - 2U_{35} - U_{36} + U_{37})$
	$\Psi_{0\ -1/2}^{1\ 1/2} = \frac{1}{\sqrt{18}}(-U_{38} + U_{41} - U_{42} + 3U_{43} - 2U_{45} - U_{46} + U_{37})$
	$\Psi_{-1\ 1/2}^{1\ 1/2} = \frac{1}{\sqrt{12}}(-U_{50} - U_{51} + 2U_{52} - U_{53} + 2U_{54} - U_{55})$
	$\Psi_{-1\ -1/2}^{1\ 1/2} = \frac{1}{\sqrt{12}}(U_{61} - 2U_{62} + U_{63} - 2U_{64} + U_{65} + U_{66})$

4P	$\Psi_{1\frac{3}{2}}^{1\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_8 + U_9)$ $\Psi_{1\frac{1}{2}}^{1\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{6}}(U_{10} + U_{11} + U_{12} + U_{13} + U_{14} + U_{15})$ $\Psi_{1-\frac{1}{2}}^{1\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{6}}(U_{16} + U_{17} + U_{18} + U_{19} + U_{20} + U_{21}) \quad \Psi_{1-\frac{3}{2}}^{1\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_{75} + U_{76})$ $\Psi_{0\frac{3}{2}}^{1\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_{24} - U_{26})$ $\Psi_{0\frac{1}{2}}^{1\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{6}}(U_{28} + U_{30} - U_{31} - U_{33} + U_{35} - U_{37})$ $\Psi_{0-\frac{1}{2}}^{1\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{6}}(U_{38} - U_{40} + U_{42} + U_{44} - U_{45} - U_{47}) \quad \Psi_{0-\frac{3}{2}}^{1\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_{57} - U_{59})$ $\Psi_{-1\frac{3}{2}}^{1\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_{48} + U_{49})$ $\Psi_{-1\frac{1}{2}}^{1\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{6}}(U_{50} + U_{51} + U_{52} + U_{53} + U_{54} + U_{55})$ $\Psi_{-1-\frac{1}{2}}^{1\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{6}}(U_{61} + U_{62} + U_{63} + U_{64} + U_{65} + U_{66}) \quad \Psi_{-1-\frac{3}{2}}^{1\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_{78} + U_{79})$
2D	$\Psi_{2\frac{1}{2}}^{2\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2U_2 - U_3 - U_4) \quad \Psi_{2-\frac{1}{2}}^{2\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{6}}(U_5 + U_6 - 2U_7)$ $\Psi_{1\frac{1}{2}}^{2\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{12}}(2U_{10} - U_{11} - 2U_{12} + U_{13} - U_{14} + U_{15})$ $\Psi_{1-\frac{1}{2}}^{2\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{12}}(U_{16} - U_{17} - U_{18} - 2U_{19} - U_{20} + 2U_{21})$ $\Psi_{0\frac{1}{2}}^{2\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{32}}(-2U_{28} + 4U_{29} - 2U_{31} + 2U_{32} - U_{33} + U_{35} - U_{36} + U_{37})$ $\Psi_{0-\frac{1}{2}}^{2\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{32}}(-2U_{38} + 4U_{39} - 2U_{41} + 2U_{42} - U_{43} + U_{45} - U_{46} + U_{47})$ $\Psi_{-1\frac{1}{2}}^{2\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{12}}(U_{50} - U_{51} + U_{52} - 2U_{53} - U_{54} + 2U_{55})$ $\Psi_{-1-\frac{1}{2}}^{2\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{12}}(2U_{61} - U_{62} - 2U_{63} + 2U_{64} - U_{65} + 2U_{66})$ $\Psi_{-2\frac{1}{2}}^{2\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{6}}(U_{68} + U_{69} - 2U_{70}) \quad \Psi_{-2-\frac{1}{2}}^{2\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2U_{71} - U_{72} - U_{73})$

4D	$\Psi_{2\frac{3}{2}}^{2\frac{3}{2}} = U_1$ $\Psi_{2\frac{1}{2}}^{2\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{3}}(U_2 + U_3 + U_4)$ $\Psi_{2-\frac{1}{2}}^{2\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{3}}(U_5 + U_6 + U_7)$ $\Psi_{2-\frac{3}{2}}^{2\frac{3}{2}} = U_{74}$
	$\Psi_{1\frac{3}{2}}^{2\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_8 - U_9)$
	$\Psi_{1\frac{1}{2}}^{2\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{6}}(U_{10} + U_{11} - U_{12} - U_{13} + U_{14} - U_{15})$
	$\Psi_{1-\frac{1}{2}}^{2\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{6}}(U_{16} - U_{17} + U_{18} + U_{19} - U_{20} - U_{21})$ $\Psi_{1-\frac{3}{2}}^{2\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_{75} - U_{76})$
	$\Psi_{0\frac{3}{2}}^{2\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(-U_{24} - U_{26})$
	$\Psi_{0\frac{1}{2}}^{2\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{10}}(-U_{28} - U_{30} - U_{31} - 2U_{32} - U_{33} - U_{35} - U_{37})$
	$\Psi_{0-\frac{1}{2}}^{2\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{10}}(U_{38} + U_{40} + U_{42} + 2U_{43} + U_{44} + U_{45} + U_{47})$ $\Psi_{0-\frac{3}{2}}^{2\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_{57} + U_{59})$
	$\Psi_{-1\frac{3}{2}}^{2\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(-U_{48} + U_{49})$ $\Psi_{-1\frac{1}{2}}^{2\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{6}}(-U_{50} - U_{51} + U_{52} + U_{53} - U_{54} + U_{55})$
	$\Psi_{-1-\frac{1}{2}}^{2\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{6}}(-U_{61} + U_{62} - U_{63} - U_{64} + U_{65} + U_{66})$
	$\Psi_{-1-\frac{3}{2}}^{2\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(-U_{78} + U_{79})$
$\Psi_{-2\frac{3}{2}}^{2\frac{3}{2}} = U_{67}$ $\Psi_{-2\frac{1}{2}}^{2\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{3}}(U_{68} + U_{69} + U_{70})$ $\Psi_{-2-\frac{1}{2}}^{2\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{3}}(U_{71} + U_{72} + U_{73})$	
$\Psi_{-2-\frac{3}{2}}^{2\frac{3}{2}} = U_{80}$	
2S	$\Psi_{0\frac{1}{2}}^{0\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{10}}(-U_{28} + U_{30} - U_{31} + 2U_{32} - U_{33} + U_{35} - U_{37})$
	$\Psi_{0-\frac{1}{2}}^{0\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{10}}(U_{38} - U_{40} + U_{41} - 2U_{42} + U_{43} - U_{45} + U_{47})$
4S	$\Psi_{0\frac{3}{2}}^{0\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(-U_{24} - U_{26})$
	$\Psi_{0\frac{1}{2}}^{0\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{10}}(-U_{28} - U_{30} - U_{31} - 2U_{32} - U_{33} - U_{35} - U_{37})$
	$\Psi_{0-\frac{1}{2}}^{0\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{18}}(-U_{38} - 2U_{39} - U_{40} - 2U_{41} - U_{42} - U_{44} - U_{45} - 2U_{46} - U_{47})$
	$\Psi_{0-\frac{3}{2}}^{0\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(-U_{57} - U_{59})$
6S	$\Psi_{0\frac{5}{2}}^{0\frac{5}{2}} = U_{22}$
	$\Psi_{0\frac{3}{2}}^{0\frac{5}{2}} = \frac{1}{\sqrt{5}}(U_{23} + U_{24} + U_{25} + U_{26} + U_{27})$
	$\Psi_{0\frac{1}{2}}^{0\frac{5}{2}} = \frac{1}{\sqrt{10}}(U_{28} + U_{29} + U_{30} + U_{31} + U_{32} + U_{33} + U_{34} + U_{35} + U_{36} + U_{37})$
	$\Psi_{0-\frac{1}{2}}^{0\frac{5}{2}} = \frac{1}{\sqrt{10}}(U_{38} + U_{39} + U_{40} + U_{41} + U_{42} + U_{43} + U_{44} + U_{45} + U_{46} + U_{47})$
	$\Psi_{0-\frac{3}{2}}^{0\frac{5}{2}} = \frac{1}{\sqrt{5}}(U_{56} + U_{57} + U_{58} + U_{59} + U_{60})$ $\Psi_{0-\frac{5}{2}}^{0\frac{5}{2}} = U_{77}$

$N(1s^2 2s^1 2p^3 3s^1)$ elektronik dizilimi durumunda yeni HFR denklemlerinin çözümünden elde edilen özvektörler olan C katsayıları diklik (ortogonallik) şartını sağlamalıdır.

Matris biçiminde gösterim aşağıdaki gibidir:

$$C^\dagger SC = I$$

Bu diklik şartı açık kabuklu olan atomlar için yapılan hesaplamalardan elde edilen C-katsayılar matrisinden faydalanılarak hesaplanmıştır.

$N(1s^2 2s^1 2p^3 3s^1, {}^6S)$ terimi için

$$C^\dagger SC = \begin{pmatrix} 1s^2 & 2s^1 & 2p_x & 2p_z & 2p_y & 3s^1 \\ 1.0 & -7.7 \times 10^{-11} & 0.0 & 0.0 & 0.0 & -5.8 \times 10^{-11} \\ -7.7 \times 10^{-11} & 1.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & -1.4 \times 10^{-10} \\ 0.0 & 0.0 & 1.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 0.0 & 1.0 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & 1.0 & 0.0 \\ -5.7 \times 10^{-11} & -1.4 \times 10^{-10} & 0.0 & 0.0 & 0.0 & 1.0 \end{pmatrix},$$

$C(1s^2 2s^1 2p^2 3s^1, {}^5P)$ terimi için

$$C^\dagger SC = \begin{pmatrix} 1s^2 & 2s^1 & 2p_x & 2p_z & 2p_y & 3s^1 \\ 1.0 & -7.5 \times 10^{-10} & 0.0 & 0.0 & 0.0 & -2.3 \times 10^{-10} \\ -7.5 \times 10^{-10} & 1.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & -1.1 \times 10^{-9} \\ 0.0 & 0.0 & 1.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 0.0 & 1.0 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & 1.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & 1.0 \end{pmatrix},$$

$C(1s^2 2s^1 2p^3, {}^5S)$ terimi için

$$C^\dagger SC = \begin{pmatrix} 1s^2 & 2s^1 & 2p_x & 2p_z & 2p_y \\ 1.0 & 3.0 \times 10^{-20} & 0.0 & 0.0 & 0.0 \\ 2.2 \times 10^{-10} & 1.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 1.0 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 0.0 & 1.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & 1.0 \end{pmatrix},$$

$C^+(1s^2 2s^1 2p^2, {}^4P$ terimi için

$$C^{\dagger}SC = \begin{pmatrix} 1s^2 & 2s^1 & 2p_x & 2p_z & 2p_y \\ 1.0 & 0.0 & 6.1 \times 10^{-20} & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 1.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 \\ 7.2 \times 10^{-20} & 0.0 & 1.0 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 0.0 & 1.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 0.0 & 0.0 & 1.0 \end{pmatrix}.$$

Diklik şartının tam olarak sağlandığı, özellikle literatürde problem olarak bulunan aynı simetriye sahip orbitallerin açık kabuklu olmaları durumunda, yukarıdaki matrislerden gözükmemektedir.

Aşağıda Sodyum için yapılan hesaplama sonuçları da $1s$, $2s$ kapalı ve $3s$ açık kabuğu içerdiği için örnek olarak verilmiştir:

$$Z=11, \quad Na: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$$

ζ_q perdelenme sabitleri Clementi ve Roetti (1974) kaynağından alınmıştır.

Orbitallerin numaralandırılması : $nlm: 100 \quad 200 \quad 211 \quad 210 \quad 21-1 \quad 300$
 $i: 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6$

Çizelge 3E2. $Na(1s^2 2s^2 2p^6 3s^1)$ atomu temel terim enerjisi için perdelenme sabitleri ζ_q , orbital ε , kinetik, toplam enerji ve virial oranı değerleri, açılım katsayıları

χ_q	ζ_q	$\varepsilon_1 = \varepsilon_{1s}$ -40.38089	$\varepsilon_2 = \varepsilon_{2s}$ -2.620806	$\varepsilon_3 = \varepsilon_{2p_x}$ -1.254083	$\varepsilon_4 = \varepsilon_{2p_z}$ -1.254083	$\varepsilon_5 = \varepsilon_{2p_y}$ -1.254083	$\varepsilon_6 = \varepsilon_{3s}$ -0.876221
$\chi_1 = C(1s)$	10.62580 3.28573	-0.9972117	-0.2690675	0.0	0.0	0.0	-0.0356079
$\chi_2 = C(2s)$		-0.0109076	-1.0313526	0.0	0.0	0.0	-0.1452688
$\chi_3 = C(2p_x)$	3.40090	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0
$\chi_4 = C(2p_z)$	3.40090	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0
$\chi_5 = C(2p_y)$	0.83570	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0
$\chi_6 = C(3s)$		0.0009760	-0.1155282	0.0	0.0	0.0	-1.008245
Toplam enerji		Kinetik enerji		Virial oranı			
-161.1239219		161.1241121		-1.999998			

ÇİZELGELER

Sayfa No

- Çizelge 1. Tekli-zeta yaklaşımında Helyum atomu izoelektronik serisi için temel durum enerjileri (E), virial oranları (V. O.) ve sayısal HF (SHF) sonuçlarından olan fark ($\Delta E_{NSTO-SHF}$) değerleri (Hartree atomik birimlerinde)..... 70
- Çizelge 2. Double-zeta yaklaşımında Helyum atomu izoelektronik serisi için temel durum enerjileri (E), virial oranları (V. O.) ve sayısal HF (SHF) sonuçlarından olan fark ($\Delta E_{NSTO-SHF}$) değerleri (Hartree atomic birimlerinde)..... 71
- Çizelge 3. Helyum izoelektronik serisi için optimal parametreler: Tek perdelenme sabiti (SZ) ve çift perdelenme sabiti (DZ) yaklaşımlarında baş kuantum sayısı (n^*) (Hartree atomik birimlerinde)..... 71
- Çizelge 4. Temel durumdaki (1S) Berilyum atomu izoelektronik serisi için tam (E_{STO}) ve kesir değerli baş kuantum sayılı orbitaller ile elde edilen toplam enerji (E_{KISTO}), virial oranı (V.O.) ve sayısal hesaplama sonuçlarından olan fark $\Delta E_{E_{STO}-E_{SHF}}$ ve $\Delta E_{E_{KISTO}-E_{SHF}}$ (Hartree atomik birimlerinde)..... 73
- Çizelge 5. Temel durumdaki (2P) Bor atomu izoelektronik serisi için tam (E_{STO}) ve kesir değerli baş kuantum sayılı orbitaller ile elde edilen toplam enerji (E_{KISTO}), virial oranı (V.O.) ve sayısal hesaplama sonuçlarından olan fark $\Delta E_{E_{STO}-E_{SHF}}$ ve $\Delta E_{E_{KISTO}-E_{SHF}}$ 74
- Çizelge 6. Temel durumdaki (3P) Karbon atomu izoelektronik serisi için, tam (E_{STO}) ve kesir değerli baş kuantum sayılı orbitaller ile elde edilen toplam enerji (E_{KISTO}), virial oranı (V.O.) ve sayısal hesaplama sonuçlarından olan fark $\Delta E_{E_{STO}-E_{SHF}}$ ve $\Delta E_{E_{KISTO}-E_{SHF}}$ (Hartree atomik birimlerinde)..... 75
- Çizelge 7. Temel durumdaki (4S) Azot atomu izoelektronik serisi için tam (E_{STO}) ve kesir değerli baş kuantum sayılı orbitaller ile elde edilen toplam enerji (E_{KISTO}), virial oranı (V.O.) ve sayısal hesaplama sonuçlarından olan fark $\Delta E_{E_{STO}-E_{SHF}}$ ve $\Delta E_{E_{KISTO}-E_{SHF}}$ (Hartree atomik birimlerinde)..... 76

Çizelge 8. Temel durumdaki (3P) Oksijen atomu izoelektronik serisi için tam (E_{STO}) ve kesir değerli baş kuantum sayılı orbitaller ile elde edilen toplam enerji (E_{KISTO}), virial oranı (V.O.) ve sayısal hesaplama sonuçlarından olan fark $\Delta E_{E_{STO}-E_{SHF}}$ ve $\Delta E_{E_{KISTO}-E_{SHF}}$ (Hartree atomik birimlerinde).....	77
Çizelge 9. Temel durumdaki (2P) Flor atomu izoelektronik serisi için tam (E_{STO}) ve kesir değerli baş kuantum sayılı orbitaller ile elde edilen toplam enerji (E_{KISTO}), virial oranı (V.O.) ve sayısal hesaplama sonuçlarından olan fark $\Delta E_{E_{STO}-E_{SHF}}$ ve $\Delta E_{E_{KISTO}-E_{SHF}}$ (Hartree atomik birimlerinde).....	78
Çizelge 10. Temel durumdaki (1S) Neon atomu izoelektronik serisi için tam (E_{STO}) ve kesir değerli baş kuantum sayılı orbitaller ile elde edilen toplam enerji (E_{KISTO}), virial oranı (V.O.) ve sayısal hesaplama sonuçlarından olan fark $\Delta E_{E_{STO}-E_{SHF}}$ ve $\Delta E_{E_{KISTO}-E_{SHF}}$ (Hartree atomik birimlerinde)	79
Çizelge 11. GÜTO fonksiyonları için optimize edilmiş μ değerleri.....	89
Çizelge 12. GÜTO fonksiyonları için optimize edilmiş n^* değerleri	92
Çizelge 13. N atomu ve izoelektronik serisinde temel durum olan 4S terimi için KİSTO ve GÜTO ile elde edilen toplam enerjiler (E_{KISTO} ve $E_{GÜTO}$), optimum μ parametresi (parantez içinde) ve enerji farkları $\Delta E_{E_{KISTO}-E_{SHF}}$ ve $\Delta E_{E_{GÜTO}-E_{SHF}}$ (Hartree atomik birimlerinde).....	93
Çizelge 14. K [Ar]4s ⁰ 3d ¹ izoelektronik serisinde temel durum olan 2D terimi için KİSTO ve GÜTO ile elde edilen toplam enerjiler (E_{KISTO} ve $E_{GÜTO}$), optimum μ parametresi (parantez içinde) ve enerji farkları $\Delta E_{E_{KISTO}-E_{SHF}}$ ve $\Delta E_{E_{GÜTO}-E_{SHF}}$ (Hartree atomik birimlerinde)	94

Çizelge 15. Cr ⁺ [Ar] 4s ⁰ 3d ⁵ izoelektronik serisinde temel durum olan ⁶ S terimi için KİSTO ve GÜTO ile elde edilen toplam enerjiler ($E_{KİSTO}$ ve $E_{GÜTO}$), optimal μ parametresi (parantez içinde) ve enerji farkları $\Delta E_{E_{KİSTO}-E_{SHF}}$ ve $\Delta E_{E_{GÜTO}-E_{SHF}}$ (Hartree atomic birimlerinde)	95
Çizelge 16. Berilyum atomu ve izoelektronik serisi temel durum (¹ S) terimi için orbitallerin optimum μ parametleri.....	97
Çizelge 17. Bazı atomların, anyonların ve katyonların KİSTOHK ve GÜTOHK fonksiyonları kullanılarak hesaplanan temel durum enerjileri (KİSTOHK enerjisi: $E_{KİSTOHK}$, GÜTOHK enerjisi: $E_{GÜTOHK}$) (Hartree atomic birimlerinde)...	100
Çizelge 18. GÜTOHK fonksiyonları için optimum μ parametresi değerleri.....	103
Çizelge 19. Kalsiyum (Ca (Z=20)) atomu temel durum enerjisi hesabına göre KİSTOHK ve GÜTOHK fonksiyonları için orbital enerjileri (ϵ) ve parametreleri (Hartree atomik birimlerinde).....	104
Çizelge 20. K ⁻ (Z=19) anyonu temel durum enerjisi hesabına göre KİSTOHK ve GÜTOHK fonksiyonları için orbital enerjileri (ϵ) ve parametreleri (Hartree atomik birimlerinde).....	104
Çizelge 21. Sc ⁺ (Z=21) katyonu temel durum enerjisi hesabına göre KİSTOHK ve GÜTOHK fonksiyonları için orbital enerjileri (ϵ) ve parametreleri (Hartree atomik birimlerinde).....	105
Çizelge 22. Çift-perdelenme (-E _{CDZ}), DKİSTOHK ($E_{DKİSTOHK}$), DGÜTOHK ($E_{DGÜTOHK}$), sayısal HF (E_{SHF}) toplam enerji hesaplama sonuçları ve DGÜTOHK için optimum μ parametreleri	106
Çizelge 23. Mg (Z=12) nötral atomu temel durum enerjisi hesabına göre DKİSTOHK ve DGÜTOHK fonksiyonları için optimum parametreler.....	107
Çizelge 24. p^N elektron dizilimi için temel durum enerjisi çiftlenim- izdüşüm katsayıları	117

Çizelge 1E1. $F(1s^2 2s^2 2p^5)$ elektron diziliminden bulunan bağımsız determinantlar.....	II
Çizelge 2E1. $F(1s^2 2s^2 2p^5)$ atomu için determinant dalga fonksiyonları (5 elektronun $2p$ kabuğundaki yerleşimlerine göre)	III
Çizelge 3E1. $C(1s^2 2s^2 2p^2, ^3P)$ atomu ve izoelektronik serileri için temel durum elektron diziliminden bulunan 3P terimi açık-açık çiftlenim-izdüşüm A_{kl}^{ij} ve B_{kl}^{ij} katsayıları	VI
Çizelge 4E1. $N(1s^2 2s^2 2p^3, ^4S)$ atomu ve izoelektronik serileri için temel durum elektron diziliminden bulunan 4S terimi açık-açık çiftlenim-izdüşüm A_{kl}^{ij} ve B_{kl}^{ij} katsayıları	VI
Çizelge 5E1. $O(1s^2 2s^2 2p^4, ^3P)$ atomu ve izoelektronik serileri için temel durum elektron diziliminden bulunan 3P terimi açık-açık çiftlenim-izdüşüm A_{kl}^{ij} ve B_{kl}^{ij} katsayıları	VI
Çizelge 6E1. $F(1s^2 2s^2 2p^5, ^2P)$ atomu ve izoelektronik serileri için temel durum elektron diziliminden bulunan 2P terimi açık-açık çiftlenim-izdüşüm A_{kl}^{ij} ve B_{kl}^{ij} katsayıları	VI
Çizelge 7E1. $Cr^+(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^5, ^6S)$ iyonu ve izoelektronik serileri için temel durum elektron diziliminden bulunan 6S terimi açık-açık çiftlenim-izdüşüm A_{kl}^{ij} ve B_{kl}^{ij} katsayıları	VII
Çizelge 8E1. $Ti(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2, ^3F)$ atomu ve izoelektronik serileri için temel durum elektron diziliminden bulunan 3F terimi açık-açık çiftlenim-izdüşüm A_{kl}^{ij} ve B_{kl}^{ij} katsayıları	VIII
Çizelge 9E1. $Ti(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2, ^3F)$ atomu hesaplama sonucu verileri...	IX

Çizelge 1E2. $N(1s^2 2s^1 2p^3 3s^1)$ elektronik dizilimi durumunda bağımsız determinant dalga fonksiyonları.....	X
Çizelge 2E2. $N(1s^2 2s^1 2p^3 3s^1)$ elektronik dizilimi durumunda ortaya çıkan terimler	XII
Çizelge 3E2. $Na(1s^2 2s^2 2p^6 3s^1)$ atomu temel terim enerjisi için perdelenme sabitleri ζ_q , orbital ε , kinetik, toplam enerji ve virial oranı değerleri, açılım katsayıları.....	XVI

ŞEKİLLER

Sayfa No

- Şekil 1. Bazı Nötral atomlar ve izoelektronik serileri için atom numarasına (Z) göre toplam enerji farkları $\Delta E = E_{KISTO} - E_{SHF}$ 81
- Şekil 2. Berilyum atomundan Neon atomuna kadar olan atomlar için atom numarasına (Z) göre atomların izoelektronik serilerinde optimum baş kuantum sayısı değerlerinin, n^* , değişimleri ($n^* \equiv n_{1s}$)..... 82
- Şekil 3. Berilyum atomundan Neon atomuna kadar olan atomlar için atom numarasına Z göre atomların izoelektronik serilerinde optimum baş kuantum sayısı değerlerinin n^* değişimleri ($n^* \equiv n_{2s}$)..... 83
- Şekil 4. Berilyum atomunda Neon atomuna kadar olan atomlar için atom numarasına Z göre atomların izoelektronik serilerinde optimum baş kuantum sayısı değerlerinin n^* değişimleri ($n^* \equiv n_{2p}$)..... 83
- Şekil 5. Karbon atomu için izoelektronik serilerinde (Z) optimum baş kuantum sayısı değerlerinin n^* değişimleri ($n_2^* \equiv n_{2s}, n_3^* \equiv n_{2p}$)..... 84
- Şekil 6. Karbon izoelektronik serisinde en uygun (optimum) perdelenme sabiti (ζ) değerinin atom numarasına (Z) göre değişimi ($\zeta_1 \equiv \zeta_{1s}, \zeta_2 \equiv \zeta_{2s}, \zeta_3 \equiv \zeta_{2p}$)... 85
- Şekil 7. Karbon izoelektronik serisi için atom numarasının (Z) artmasına göre en uygun ζ parametrelili ve lineer denklemlerden bulunan ζ^* parametrelili toplam enerji farkları ($\Delta E = E_{KISTO}(\zeta^*) - E_{KISTO}(\zeta)$) 86
- Şekil 8. Berilyum atomundan Neon atomuna kadar olan atomlar için artan atom numarasına (Z) göre izoelektronik serilerde temel durum enerji farkları ($\Delta E = E_{KISTO} - E_{GÜTO}$) değişimi 88
- Şekil 9. Berilyumdan Neon atomuna kadar olan atomlar ve izoelektronik serileri için atom numarasına (Z) göre enerji farkları ($\Delta E = E_{GÜTO} - E_{SHF}$) 91
- Şekil 10. Berilyum atomu izoelektronik serisi için atom numarasına (Z) göre enerji farkları ($\Delta E = E_{SGÜTO} - E_{SHF}$) 98

Şekil 11. Nötral atomların, anyonların ve katyonların temel durum enerjileri için $E_{GÜTOHK}$ değerlerinin SHF değerlerinden olan farkı ($\Delta E = E_{GÜTOHK} - E_{SHF}$)...	102
Şekil 12. Bazı atomların toplam enerji değerleri için kullanılan baz fonksiyonları (X) ile SHF sonuçlarından olan farkı ($X \equiv CDZ, NDZ, DKİSTOHK, DGÜTOHK$)	109
Şekil 13. Bazı atomların toplam enerji değerleri için kullanılan baz fonksiyonları (X) ile SHF sonuçlarından olan farkı ($X \equiv NDZ, DKİSTOHK, DGÜTOHK$)	111
Şekil 14. Bazı atomların toplam enerji değerleri için, kullanılan NDZ, DKİSTOHK ve DGÜTOHK baz fonksiyonları (X) ile elde edilen sonuçların karşılaştırılması	113

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER:

Adı Soyadı : Murat ERTÜRK

Doğum Yeri : Eskişehir

Doğum Tarihi : 23/08/1979

EĞİTİM DURUMU:

Lisans Öğrenimi : 1997 -2002 Lisans: Akdeniz Üniversitesi Fen Edebiyat
Fakültesi Fizik Bölümü

Yüksek Lisans Öğrenimi : 2003-2005 Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen
Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLER:

a) Yayınlar –SCI –Diğer

- 1) I. I. Guseinov, B. A. Mamedov, **M. Ertürk**, H. Aksu ve E. Şahin “Application of Hartree-Fock Theory to Atoms with Arbitrary Number of Closed and Open Shells of Any Symmetry” *Few Body Systems* 41 (2007) 211-220.
- 2) 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” *journal of Chinese Chemical Society* 55 (2008) 303-306.
- 3) I. I. Guseinov, **M. Ertürk**, E. Şahin, H. Aksu “Calculations of isoelectronic series of He using noninteger n-Slater type orbitals in single and double zeta approximations” *Chinese Journal of Chemistry* 26 (2008) 213-215.
- 4) I. I. Guseinov, **M. Ertürk**, “Construction of different kinds of atomic and molecular orbitals using complete orthonormal sets of Ψ^α -ETO in single exponent approximation” *Chinese Physics Letters* 25-7 (2008) 2444-2447.
- 5) I. I. Guseinov, **M. Ertürk**, “Application of Combined Hartree-Fock-Roothaan Theory to Isoelectronic Series of Atoms Using Noninteger n-Generalized Exponential Type Orbitals”, *MATCH Communications in Mathematical and in Computer Chemistry*, 61 (2009) 603-613.

- 6) I. I. Guseinov, **M. Ertürk** “Use of Noninteger n-Slater Type Orbitals in Combined Hartree-Fock-Roothaan Theory for Calculation of Isoelectronic Series of Atoms Be to Ne, International Journal of Quantum Chemistry, 109-2 (2009) 176-184.
- 7) I. I. Guseinov, **M. Ertürk**, 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 76-1 (2011) 109-117.
- 8) I. I. Guseinov, **M. Ertürk** “Use of Noninteger n-Generalized Exponential Type Orbitals with Hyperbolic Cosine in Atomic Calculations, International Journal of Quantum Chemistry, (Kabul edildi.) 2011.

b) ULUSAL /ULUSLARARASI TOPLANTILARDA SUNULAN BİLDİRİLER:

1. Türk Fizik Derneği Ulusal 22. Fizik Kongresi “Bazı Hafif Atomlar için HARTREE-FOCK-ROOTHAAN Yöntemi ile Multiplet Terim Enerjilerinin Hesaplanması”, I. I. Guseinov, Y. Ektiren, **M. Ertürk**, (sözlü bildiri) 14-17 Eylül 2004 Bodrum/Türkiye.
2. Atom-Molekül ve Çekirdek Sistemlerinin Yapıları ve Spektrumları Çalıştayı “Bazı Açık Kabuklu Atomlar ve İyonlar İçin Hartree-Fock-Roothaan Denklemlerinin STO Bazında Çözülmesi”, I. I. Guseinov, B. A. Mamedov, **M. Ertürk**, (Ulusal Toplantı), 8-9 Temmuz 2005, Çanakkale (Tam metin).
3. Türk Fizik Derneği Uluslararası 23. Fizik Kongresi “Bazı Hafif Atomların Multiplet Terim Enerjilerinin Ψ^a – ETO Bazları Kullanılarak Hesaplanması”, I. I. Guseinov, **M. Ertürk**, H. Aksu, (poster bildiri), 13-16 Eylül 2005 Muğla/Türkiye
4. Türk Fizik Derneği 24. Uluslararası Fizik Kongresi, “Application of Hartree-Fock-Roothaan Theory to Atoms and Molecules with Arbitrary Number of Open Shells”, A. Bağcı, I.I. Guseinov, B. A. Mamedov, **M. Ertürk**, E. Şahin, H. Aksu and N.Özcan sözlü bildiri, 28-31 Ağustos 2007 İnönü Üniversitesi/Malatya.
5. Symposium on Advanced Methods of Quantum Chemistry and Physics, “Use of noninteger n-Slater type orbitals in calculation of isoelectronic series of the atoms Be to Ne” **M. Ertürk**, I. I. Guseinov, SAMQCP 2007-Torun-Poland, (Poster Bildiri).

6. 8. Kimyasal Fizik Kongresi, “Noninteger n -STOs and generalized exponential functions applied to Combined Hartree-Fock-Roothaan calculations for open shell atoms”, **M. Ertürk**, I. I. Guseinov, 24-25 Nisan 2008, İTÜ-İSTANBUL (Poster Bildiri).
7. Türk Fizik Derneği Uluslararası 25. Fizik Kongresi, “Calculations of isoelectronic series of some open shell atoms using generalized exponential functions”, **M. Ertürk**, I. I. Guseinov, 25-29 Ağustos 2008, Bodrum-Muğla (poster Bildiri).
8. Türk Fizik Derneği 26. Uluslararası Fizik Kongresi, “Comparison of Møller-Plesset perturbation and Configuration interaction with Single and Double calculations for Be and Ne using Slater type basis sets”, **M. Ertürk**, I. I. Guseinov and L. Meissner 24-27 Eylül 2009 Bodrum/Muğla (sözlü bildiri)
9. 9. Kimyasal Fizik Kongresi, “A Comparative Study of Two Kinds of Hyperbolic Cosine Functions with Exponential Type Functions for Atomic Calculations”, **M. Ertürk**, 14-16 Ekim 2010, İYTE, İzmir-Çeşme -(Poster Bildiri)
10. Türk Fizik Derneği Uluslararası 27. Fizik Kongresi, “Use of noninteger n -Slater type functions with generalized hyperbolic cosine functions for atomic calculation”, **M. Ertürk**, 14-17 Eylül 2010, İstanbul Üniv. İstanbul (Sözlü Bildiri).
11. XVth Quantum Systems in Chemistry and Physics, “Comparative study of Hyperbolic Cosine Functions with Generalized Exponential Functions and Slater Type Functions for the Ground States of Atoms" Poster Bildiri, 31 Ağustos-5 Eylül 2010, Cambridge – İngiltere (En iyi poster ödülü).

c) Katıldığı Projeler

1. “Atomlara Ait Multiplet Tablolarının Kuantum Mekaniksel Yolla Yenilenmesi”
TBAG-2396 (103T172) nolu proje önerisidir.(Araştırmacı Olarak)

Başlama tarihi: 01/07/2004 Bitiş Tarihi:01/07/2007; Proje YÖNETİCİSİ: Prof. Dr. Osman DEMİRCAN
2. “Kesirli baş Kuantum Sayılı Orbitaler kullanılarak He-Ne İzoelektronik Serilerinin Bazı Parametrelerinin Çift Perdelenme Sabiti Yaklaşımında Hesaplanması Proje No: 2007/85 Proje Yöneticisi: Prof. Dr. İsrail HÜSEYİN (Doktora Tezi projesi)

İŞ DENEYİMİ:**Çalıştığı Kurumlar ve Yıl:**

Araştırma Görevlisi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı 2005-2010.

Araştırma Görevlisi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü 2010-...(Devam etmekte).

İLETİŞİM:

E-posta Adresi : merturk@comu.edu.tr

mertrk@yahoo.com