

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

**HARTREE-FOCK-ROOTHAAN YAKLAŞIMINDA**  
**KESİR İNDİSLİ COULOMB POTANSİYELİ**  
**KULLANILARAK ATOM ÖZELLİKLERİNİN**  
**HESAPLANMASI**

**Hüseyin AKSU**

**Fizik Anabilim Dalı**

**Tezin Sunulduğu Tarih: 04.12.2009**

**Tez Danışman:**

**Prof. Dr. İsrail HÜSEYİN**

**ÇANAKKALE**

## DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

Hüseyin AKSU tarafından Prof.Dr. İsrail HÜSEYİN yönetiminde hazırlanan “HARTREE-FOCK-ROOTHAAN YAKLAŞIMINDA KESİR İNDİSLİ COULOMB POTANSİYELİ KULLANILARAK ATOM ÖZELLİKLERİNİN HESAPLANMASI ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İsmail TARHAN

Jüri Başkanı

Prof. Dr. İsrail HÜSEYİN

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Nurşen SEÇKİN GÖRGÜN

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Hilal GÖKTAŞ

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Fikret IŞIK

Jüri Üyesi

Sıra No:.....

Tez Savunma Tarihi:04/12/2009

Prof. Dr. Ahmet ERDEM

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

**Hazırlanan bu Doktora tezi Bap tarafından 2008/23 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**

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında, hiçbir zaman bilgi ve desteğini esirgemeyen ve beni çalıőmalarımda yenilendirerek tezi hazırlamama olanak sağlayan ve her adımda beni yönlendiren Prof. Dr. İsrafil Hüseyin (Guseinov)'e, programlama konusundaki önerileriyle Prof. Dr. Bahtiyar Mamedov'a, doktora tez çalışma süresi boyunca soru ve katkılarıyla bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Nurşen Seçkin Görgün, Doç. Dr. Hilal Göktaş, Prof. Dr. İsmail Tarhan, Yrd. Doç. Dr. Fikret Işık, Yrd. Doç. Dr. Ayőe Küçükarslan'a teşekkür ederim. Grup olarak çalışma fırsatını yakaladığım sevgili çalışma arkadaşlarım Murat Ertürk ve Ercan şahin'e teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerimi hiç esirgemeyen değerli aileme, hayatıma yön veren sevgili eőim Dr. Margit Eberharter Aksu'ya ayrıca sonsuz teşekkür ederim.

Polonya'da olduğum süre içinde bilgilerini esirgemeyen ve tez çalıőmama yapmış olduğu katkılardan dolayı Prof. Dr. Lessek Meissner'e teőekkürü bir borç bilirim.

Hüseyin AKSU

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

$n$	Baş kuantum sayısı
$l$	Yörüngesel kuantum sayısı
$m$	Manyetik kuantum sayısı
$\zeta$	Perdelenme sabiti
$\xi$	Yukawa perdelenme sabiti
$Z$	Çekirdeğin yükü
$\mu$	Potansiyelin tam indisli kuvveti
$\mu^*$	Potansiyelin kesir indisli kuvveti
$C_{qi}$	Çizgisel birleşim katsayıları
$\hat{F}^i$	Fock işlemcisi
$\hat{h}$	Hamilton işlemcisi
$\hat{G}^i$	Coulomb işlemcisi
$\varepsilon^i$	Yörüngesel özdeğer
$A_{kl}^{ij}$ ve $B_{kl}^{ij}$	Çiftlenim izdüşüm katsayıları
$L$	Toplam yörüngesel kuantum sayısı
$S$	Toplam manyetik spin kuantum sayısı
$J_{kl}^{ij}$	İki elektronlu Coulomb integrali
$K_{kl}^{ij}$	İki elektronlu değiş- tokuş integrali
$S$	Örtme integrali
$T$	Kinetik enerji integrali
$U$	Çekirdek –elektron etkileşim integrali
HF	Hartree-Fock
HFR	Hartree-Fock-Roothaan
STF	Slater Tipli Fonksiyonlar
GTF	Gauss Tipli Fonksiyonlar
ETF	Exponential Tipli Fonksiyonlar
MF	Moleküler Fonksiyon
Hy	Hylleraas
LCAO	Atom Yörüngelerinin Çizgisel Birleşimi
SCF	Öz Uyumlu Alan

## ÖZET

### HARTREE-FOCK-ROOTHAAN YAKLAŞIMINDA KESİR İNDİSLİ COULOMB POTANSİYELİ KULLANILARAK ATOM ÖZELLİKLERİNİN HESAPLANMASI

Hüseyin AKSU

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. İsrail Hüseyin

04.12.2009, 69

Atom ve moleküllerin temel durum enerjileri ve diğer fiziksel özelliklerinin hesaplanmasında genellikle Hartree-Fock-Roothaan yöntemi kullanılır. Bu sistemler için Hartree-Fock-Roothaan denklemleri çözülürken dalga fonksiyonlarının seçimi büyük önem taşımaktadır. Bu tez çalışmasında yeni önerilen tam birim boylu fonksiyonlar sistemi kullanılarak elde edilen kesir indisli tek ve iki elektronlu potansiyel etkileşmeleri için matris elemanları oluşturularak bazı açık (C, N) ve kapalı (He ve izo-elektronik serisi, Be ve izo-elektronik serisi Ne, Li<sup>-</sup>, B<sup>+</sup>, F<sup>-</sup>) kabuklu atomlar için temel durum enerjileri, yörüngesel enerjiler, viryal katsayısı hesaplanmıştır. Ayrıca genişletilmiş baz fonksiyonları da kullanılarak uyarılmış seviyelerinin enerjileri ve elektron bağlaşım hesabı yeni potansiyel dikkate alınarak yapılmıştır.

**Anahtar sözcükler** : Hartree-Fock-Roothaan, tam birim boylu fonksiyonlar, kesir indisli Coulomb potansiyel

## ABSTRACT

# CALCULATION OF ATOMIC PROPERTIES USING COULOMB POTENTIAL WITH NONINTEGER INDICES IN HARTREE-FOCK-ROOTHAAN APPROXIMATION

Hüseyin AKSU

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Science and Engineering

Chair for Physic Thesis of Doctorate

Advisor: Prof. Dr. İsrail Hüseyin

04.12.2009, 69

Generally Hartree–Fock–Roothaan method is used to calculate atomic and molecular ground state energies and physical properties. It is important to use exact wave function when we solve Hartree–Fock–Roothaan equations. In this thesis work, using recommended complete orthonormal wave function, we calculated ground state energies, orbital energies and virial ratios for open (C, N) and closed shell (He ve its isoelectronic series, Be ve its isoelectronic series, Ne, Li<sup>-</sup>, B<sup>+</sup>, F<sup>-</sup>) atoms by the use of one and two electrons integer and non–integer Coulomb potential. Taking into account new potential, we also calculated electron correlation and excitations energies using extended basis sets.

**Keywords** : Hartree-Fock-Roothaan, complete orthonormal functions, non–integer Coulomb potential

<b>İÇERİK</b>	<b>Sayfa</b>
TEZ SINAVI SONUÇ BELGESİ .....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR .....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	v
ÖZET .....	vi
ABSTRACT.....	vii
<b>BÖLÜM 1 – GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Atom ve Molekülün Kuantum Kuramı .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2. Tam Birim Boylu Fonksiyonlar Toplumu .....</b>	<b>4</b>
<b>1.3. Atomik Birimler.....</b>	<b>6</b>
<b>BÖLÜM 2 – ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....</b>	<b>8</b>
<b>2.1. Tam İndisli ve Kesir İndisli Coulomb Potansiyeli.....</b>	<b>8</b>
<b>2.2. Baz Fonksiyonu Seçimi.....</b>	<b>11</b>
<b>2.3. Baz Setleri.....</b>	<b>11</b>
<b>BÖLÜM 3 – MATERYAL VE ÖNTEM.....</b>	<b>13</b>
<b>3.1. Hartree-Fock Yöntemi.....</b>	<b>13</b>
<b>3.1.1. Hartree-Fock-Roothaan Kuramı .....</b>	<b>14</b>
<b>3.1.2. Matris Elemanları .....</b>	<b>16</b>
<b>3.1.3. Yinelemeli Yöntem.....</b>	<b>18</b>
<b>3.2. Kesir İndisli Bağlaşım Etkileşme Potansiyeli .....</b>	<b>21</b>
<b>3.2.1. İki bölge ve bir bölge toplam kuramı.....</b>	<b>21</b>
<b>3.2.2. Matris elemanları.....</b>	<b>23</b>
<b>3.2.3. Kesirli indis değerinin belirlenmesi.....</b>	<b>26</b>
<b>3.3. Diğer Bağlaşım Yöntemleri ve Uyarılmış Seviyelerinin Enerjileri.....</b>	<b>26</b>
<b>3.3.1. Dizilimler arası etkileşim yöntemi.....</b>	<b>26</b>
<b>3.3.2. Çiftlenmiş dizi yöntemi.....</b>	<b>28</b>
<b>3.3.3. Uyarılmış seviyelerin enerjilerinin hesaplanması.....</b>	<b>30</b>
<b>BÖLÜM 4-ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>32</b>
<b>BÖLÜM 5 – SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>44</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>46</b>
<b>Ekler .....</b>	<b>I</b>



<b>Çizelgeler</b> .....	XV
<b>Şekiller</b> .....	XVIII
<b>Özgeçmiş</b> .....	XIX

## **BÖLÜM 1**

### **GİRİŞ**

#### **1.1. Atom ve Molekülün Kuantum Kuramı**

Atom ve moleküllerin kuantum teorisi kuantum mekaniğinin çok incelenmiş ve geliştirilmiş bölümüdür. Atom – molekül ve çekirdek sistemlerinin parçacıklarının yapısı ve özelliklerini incelemek için kuantum mekaniğinde çeşitli yaklaşım yöntemleri vardır. Bu yöntemlerden en çok kullanılanı Hartree-Fock (HF) yöntemidir (Szasz, 1992). HF yöntemi incelenilecek sistemin kabuk modeline dayalıdır. Kabuk modeli Schrodinger tarafından hidrojen atomu için incelenmiş ve uzay koordinatlarına bağlı  $\psi_{nlm}(xyz)$  dalga fonksiyonundan faydalanılarak hidrojen atomu için Schrodinger denklemi çözülmüştür (Levi, 2003; Szasz, 1931). Zamandan bağımsız Schrodinger denklemi aşağıdaki gibi yazabiliriz,

$$H\psi = E\psi . \quad (1.1)$$

Elektronların sayısı iki veya daha fazla olan atomların ve moleküllerin kuantum teorisi hidrojene benzer atomlar için bulunan sonuçlardan faydalanılarak incelenebilir. Bu sistemler için Schrödinger denkleminin yaklaşık çözülmesi gerekir. Hidrojene benzer atomların Schrödinger denkleminde bulunan dalga fonksiyonları elektron enerjisinin pozitif değerlerini içermediği için tam fonksiyonlar toplumu değildir. Bu nedenle seri açılımları yardımı ile atomların fiziksel özellikleri incelenirken yakınsaklık ile ilgili sorunlar ortaya çıkmaktadır. Yakınsaklık sorununun aşılabilmesi için yeni önerilen tam birim boylu fonksiyonlar sistemi olan hızla büyüyen (exponential) tipli fonksiyonlardan faydalanmamız gerekir. Hem klasik mekanikte hem de kuantum mekaniğinde elektronların sayısı 2 veya daha fazla atomlar için çözümün mümkün olmadığı görülmüştür. Kuantum kimyasının sonraki çalışmaları hidrojen atomu için önerilen teoriye dayalıdır. Yani, çok elektronlu atom-molekül ve çok nükleonlu çekirdeklerin kabuk modeli hidrojen atomunun genelleştirilmesidir. Yani bu sistemlerin kabuk modeline göre incelenmesi hidrojen atomu teorisine bağlıdır.

H atomu için (1.1) ile ifade edilen Schrodinger denkleminin atom birimlerinde çözümü

$$\varepsilon_n = -\frac{R}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.2)$$

dir. Buradaki  $R$ , Rydberg sabiti olup değeri 13,6056923 eV'dur. (1.2)'den görüldüğü gibi elektronların enerjisi  $l$  ve  $m$  kuantum sayılarına bağlı değildir. Başka bir deyişle  $\varepsilon_n$ ,  $l$  ve  $m$  kuantum sayılarına göre bozulmaya (dejenere) sahiptir. Schrodinger dalga denkleminin çözümünden elde edilen radyal dalga fonksiyonunun küresel fonksiyon ile çarpımını aşağıdaki gibi gösterebiliriz;

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \left[ \frac{(2\zeta)^3 (n-l-1)!}{(2n)[(n+l)!]^3} \right]^{1/2} r^l e^{-\zeta r} L_{n+l}^{2l+1}(2\zeta r) S_{lm}(\theta, \varphi), \quad (1.3)$$

buradaki  $l = 0, 1, \dots, n-1$ ;  $-l \leq m \leq l$  dir.

(1.3) ile belirlenen  $\psi_{nlm}$  dalga fonksiyonları toplumu birim boylu (ortonormal)'dur, ancak tam sistem değildir. Bunun nedeni, sürekli enerji ( $\varepsilon \geq 0$ ) değerlerine karşı gelen dalga fonksiyonunun  $\psi_{nlm}$ 'e dahil olmamasıdır. Bildiğimiz gibi hermityen işlemcilerin öz değerlerine karşı gelen öz fonksiyonlar tam sistemi oluştururlar. Bu nedenle  $\psi_{nlm}$  dalga fonksiyonunun uygulanması atom-molekül ve çekirdek sistemleri için sorun çıkarmaktadır.

Yer değiştirme simetrisinden dolayı serbest parçacıklar modeli durumunda sistemin dalga fonksiyonu determinant şeklindedir. Bu determinantlar aynı zamanda HF determinantı (veya fonksiyonu) olarak adlandırılır. HF dalga fonksiyonunu dolayısıyla enerjisi iyileştirecek yönde araştırmalar yapmalıyız. HF dalga fonksiyonu ortalama olarak elektronlar arası etkileşimi dikkate alır. Aslında elektronlar arası etkileşimi aynı zamanda hesaba katmalıyız. Sistemdeki her bir elektron çekirdeğe daha yakın olarak minimum enerji seviyesinde olmak ister, ama çekirdeğe en yakın olan elektron diğer elektronları iterek bu durumun oluşmasına engel olur. Elektronlar birbirlerini ittiklerinden dolayı, birbirlerini buldukları yerden uzak tutmaya çalışırlar. Uzak tutmaya çalıştıkları bu bölgede (Fermi Deliği) diğer elektronun bulunma olasılığı küçüktür. Bu yüzden elektronların hareketlerini bağımlı (correlation) bir hareket olarak incelemeliyiz. Dalga

fonksiyonunda elektron bağlaşımını dahil edecek bir yöntem gerekmektedir. Gerçekte HF dalga fonksiyonu elektron bağlaşımını içermez. HF dalga fonksiyonu anti-simetrik Pauli prensibini sağlar. Bu yüzden, iki elektron aynı spine veya aynı uzaysal koordinatlara sahip olamazlar. Fakat yinede HF fonksiyonu için elektronun, aynı uzaysal koordinatta aynı spine sahip olma olasılığı vardır ve bu olasılık oldukça küçüktür (Levine, 2000). Sonuçta HF fonksiyonu aynı spine sahip elektronların hareketinin bağlaşımına sahiptir. Bu yüzden HF enerjisi Hartree enerjisinden daha iyi bir sonuç vermektedir. Bağlaşımli enerji  $E_{bag}$ , relativistik olmayan (nonrelativistic) gerçek enerji  $E_{röl.olm.}$  ile HF enerji  $E_{HF}$  arasındaki farktır. Elektron bağlaşımını destekleyebileceğimiz iki yol vardır. Bunlardan biri, elektronlar arası uzaklığı gösteren  $\vec{r}_{ij}$ 'yi dalga fonksiyonuna dahil etmektir. Bu yöntem sadece birkaç elektronlu sistemler için pratik olarak uygulanabilir. Bir diğer yöntem ise, dizilimler arası etkileşimdir. İkinci yöntem ile ilgili anlatıma bölüm 3.3 de yer verilmiştir. Birinci yöntemle ilgili çalışmaları ilk olarak Hylleraas yapmıştır.  $\psi_{nlm}$  toplumu tam sistem olmadığına göre tamlik şartını sağlayan fonksiyonların bulunması için Hylleraas (1929; 1930 a,b), helyum atomu için tam özelliğine sahip olan fonksiyonlar sistemi önermiştir. Hylleraas'a göre He atomu için dalga fonksiyonunu yazmak istediğimizde, her bir elektronun dalga fonksiyonunun çarpımı şeklinde ayrı ayrı yazdığımızdan aslında bir yaklaşım yapmış oluyoruz. Hamiltonyendeki elektronlar arası etkileşmeyi gösteren terimi Schrödinger denkleminde ayrı ayrı yazamadığımızdan gerçek bir dalga fonksiyonunu her bir elektronun çarpımı şeklinde yazamayız. Hylleraas, bir elektronun diğer bir elektron hareketi üzerindeki etkisini görebilmek için varyasyonel bir fonksiyon kullandı (Levine, 2000). Bu fonksiyon elektronlar arası uzaklığı ifade eden  $\vec{r}_{21}$  terimini içermektedir. Hylleraas, helyum atomu için HF yönteminin dışına çıkarak bağlılışımı (correlation) dikkate almak için bu fonksiyondan faydalanmıştır (Slater, 1960). Hylleraas'ın bağlaşımli fonksiyonu (atomik birimlerde)

$$\psi = N[e^{-\zeta r_1} e^{-\zeta r_2} (1 + b r_{21})], \quad (1.4)$$

buradaki  $N$  normalleştirme sabiti ve  $\zeta$  ve  $b$  varyasyonel parametreleridir. Bu fonksiyonu kullanarak elektronik yapıyı incelemek ve bağlaşımli hesaplamalar yapmak zor bir iştir. Hylleraas'ın bu fonksiyonu genelleştirilmiş ve  $\psi_{nlm}^\alpha$  ortaya çıkmıştır (Guseinov, 2002).

Buradaki  $\alpha = 1, 0, -1, \dots$  değerlerini alır ve  $\alpha = 1$  ve  $\alpha = 0$  durumunda  $\psi_{nlm}^\alpha$ 'dan Hylleraas'ın fonksiyonu bulunur. Böylece  $\alpha$ 'nın çeşitli değerlerinde çok sayıda tamlık sayısına sahip olan fonksiyonlar elde edilebilir. Hartree-Fock Roothaan (HFR) yaklaşımında lineer birleştirmelerin tam fonksiyonlar aracılığı ile yapılması gerekir.

Slater, Schrödinger dalga denkleminin den faydalanılarak radyal ve küresel iki fonksiyonun çarpımı şeklinde ifade ettiği dalga fonksiyonun radyal çözümünde karşısına çıkan polinomdaki en yüksek mertebeli polinomun katsayısını radyal fonksiyon olarak almış ve normalleştirdikten sonra STF ifadesini aşağıdaki gibi bulmuştur

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}) = \frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\zeta r} S_{lm}(\theta, \varphi), \quad (1.5)$$

buradaki  $\zeta$  ise perdelenme sabiti olarak adlandırılır. Slater tipli fonksiyonlar (STFs) da tam değildir. Yani,  $\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r})$  STFs sadece  $l$  ve  $m$  kuantum sayılarına göre birim boyludurlar. Baş kuantum sayısı olan  $n$ 'e göre birim boylu değildirler. Bunu aşağıda (1.6) ile verilen eşitlikte görebiliriz

$$\int \chi_{nlm}^*(\zeta, \vec{r}) \chi_{n'l'm'}(\zeta, \vec{r}) dv = \frac{(n+n')!}{[(2n)!(2n')!]^{1/2}} \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (1.6)$$

## 1.2. Tam Birim Boylu Fonksiyonlar Toplumu

Bildiğimiz gibi atom ve molekül sistemlerinin yapılarını incelerken Hamilton işlemcisine dahil olan ve çekirdek –elektron ve elektron –elektron etkileşmelerini gösteren Coulomb potansiyeli  $r$ 'nin tam kuvvetleri  $(-1, 2, \dots)$  ile ifade edilmiştir. Şu ana kadar bu kuvvetin dışında herhangi bir değerde bir inceleme yapılmamıştır. Bunun sebeplerinden biriside tam birim boylu fonksiyonlarının olmayışıdır. Kuantum mekaniğine göre, eğer elimizde tam birim boylu fonksiyonlar varsa istenilen keyfi bir fonksiyonu bu fonksiyon üzerinden seri açılımı yazmak mümkündür. Böyle bir fonksiyon Guseinov (2002) tarafından önerilmiştir. Bu tam birim boylu fonksiyon

$$\psi_{nlm}^\alpha(\zeta, \vec{r}) = (-1)^\alpha \left[ \frac{(2\zeta)^3 (n-l-1)!}{(2n)^\alpha [(n+l+1-\alpha)!]^3} \right]^{1/2} (2\zeta r)^l e^{-\zeta r} L_{n+l+1-\alpha}^{2l+2-\alpha}(2\zeta r) S_{lm}(\theta, \varphi) \quad (1.7)$$

şeklinde ifade edilir. Buradaki  $L_q^p(x)$  genelleştirilmiş Laguerre polinomu,  $S_{lm}(\theta, \varphi)$  ise küresel harmonik fonksiyonu,  $\alpha = 1, 0, -1, \dots$  değerlerini alır ve her bir  $\alpha$  parametresinin değerinde farklı bir tam fonksiyon bulunur. (1.7) ile verilen  $\psi_{nlm}^\alpha(\zeta, \vec{r})$  hızla artan tipli fonksiyonlarını (exponential type function –ETF) STF'lar ile ifade olunan seri açılımını kullanarak

$$\Psi_{nlm}^\alpha(\zeta, \vec{r}) = \sum_{n'=l+1}^n \omega_{nn'}^{\alpha l} \chi_{n'lm}(\zeta, \vec{r}), \quad (1.8)$$

şeklinde gösterebiliriz. Buradaki serinin katsayısı olan  $\omega_{nn'}^{\alpha l}$  ise tam fonksiyonun birim boyulu olma özelliğinden faydalanılarak bulunur ve

$$\omega_{nn'}^{\alpha l} = (-1)^{n'-l-1} \left[ \frac{(n'+l+1)!}{(2n)^\alpha (n'+l+1-\alpha)!} F_{n'+l+1-\alpha} (n+l+1-\alpha) F_{n-l-1} (n-l-1) F_{n-l-1} (2n') \right]^{1/2}, \quad (1.9)$$

ile gösterilir. Buradaki  $F_p(q)$  binomial katsayı olup

$$F_s(n) = \frac{n!}{[s!(n-s)!]}, \quad (1.10)$$

ile gösterilir.

Bildiğimiz gibi Coulomb potansiyeli sadece Hidrojen atomu için geçerlidir ve atomik birimlerde  $1/r$  olarak gösterilir. İki veya daha elektrona sahip sistemlerdeki etkileşim potansiyelini, Coulomb potansiyelinden ziyade merkezci bir potansiyel olarak ele almalıyız. Yani çok elektronlu sistemde her bir elektron diğer elektronların çekirdeğin yükünü azalttığı elektrik alanında hareket eder. Dolayısıyla buradaki çekirdeğin yükü perdelenmiş olup elektron bu perdelenmiş alanda Hidrojen atomuna benzer bir şekilde hareket eder. Buradaki potansiyel merkezci potansiyel olup bir yaklaşım yapılarak kullanılan potansiyeldir. Dolayısıyla Hamiltonien'e ait olan potansiyel etkileşmesini gösteren ifade  $V(r)$  ortalama bir potansiyeldir. Aynı zamanda bu potansiyelin kuvveti tamdır ve kesir indisli durumlarını incelemek ve araştırmak teorik açıdan mümkündür. Böyle bir çalışma yapmak merkezci potansiyelini daha iyi tanımlayabilme şansı verecektir.

### 1.3. Atomik Birimler

Genellikle kuantum kimyası hesaplamalarında sonuçlar atomik birimde verilir. İlk olarak cgs Gaussian birim sistemini göz önüne aldığımızda, Hidrojen atomun Hamiltonyeni bu birimlerde ( çekirdek kütesini sonsuz büyük kabul ettiğimizde) aşağıdaki gibi gösterilir;

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e'^2}{r} . \quad (1.11)$$

Atomik birim sistemi Gaussian birimlerine bağlıdır; kütle birimi gramdan ziyade elektronun kütlesi  $m_e$  (kütle birimi kuantum kimyasında çok kullanılan  $^{12}\text{C}$  atomunun kütesinin 1/12 si olan 1 amu birimi ile karıştırılmamalıdır.), elektrik yükünün birimi statcoulomb'dan ziyade protonun yükü  $e'$ , açısal momentumun birimi  $\text{g cm}^2/\text{s}$  den ziyade  $\hbar$  dir. Atomik birimlere geçtiğimizde  $\hbar$ ,  $m_e$  ve  $e'$  'nin her biri 1'e eşittir (Levine, 2000). Bundan dolayı cgs Gaussian birim sisteminden atomik birim sistemine geçtiğimizde, bahsedilen sabitlerin birimlerini 1'e eşitleyebiliriz. Dolayısıyla Hidrojen atomun Hamiltonyeni atomik birimlerde

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r} . \quad (1.12)$$

dir. Buradaki  $r$ , cm den ziyade uzunluğun atomik birimi olarak gösterilir. Hidrojen atomunun temel durum enerjisi

$$-\frac{1}{2} (e'^2 / a_0), \quad (1.13)$$

ile verilir. Buradaki  $a_0$  Bohr yarıçapı olup cgs Gaussian birim sisteminde  $\hbar^2 / m_e e'^2$  olarak gösterilir. Bohr yarıçapı atomik birim sisteminde 1 olarak alınır. Dolayısıyla, Hidrojen atomunun temel durum enerjisi atomik birimlerde  $-1/2$  dir. Enerji atomik birimlerde hartree ( $e'^2 / a_0$ ) olarak adlandırılır,

$$1 \text{ hartree} \equiv E_h \equiv e'^2 / a_0 = e^2 / 4\pi\epsilon_0 a_0 = 27,2114 \text{ eV} . \quad (1.14)$$

Uzunluğun atomik birimi ise Bohr olarak adlandırılır ve değeri  $0,529177 \text{ \AA}$  dur (Levine, 2000). Bu tez çalışmasında yapılan tüm hesaplamalar atomik birimler göz önüne alınarak yapılmış ve tüm enerji değerlerinin birimi hartree olarak sunulmuştur.



## BÖLÜM 2 ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

### 2.1. Tam İndisli ve Kesir İndisli Coulomb Potansiyeli

Bilindiği gibi atomik ve moleküler hesaplamalarda elektronik yapı incelemesi için Schrödinger denkleminin tam çözülmesi gerekir. Çözümlerin iyileştirilmesi için Hylleraas tarafından önerilen bağlaşımlı dalga fonksiyonu (Hy) ve dizilimler arası etkileşim yaklaşımı (Configuration Interaction –CI) içeren tam dalga fonksiyonuna ihtiyaç vardır. Bu tezde tüm atomik hesaplamalarda Guseinov tarafından önerilen tam dalga fonksiyonu olan  $\psi_{nlm}^{\alpha}(\zeta, \vec{r})$  üstel tipli tam birim boylu dalga fonksiyonu kullanılarak kesir indisli Coulomb potansiyeli ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Atomik hesaplamalarda HFR denklemlerine dahil olan bir elektronlu ve iki elektronlu kesir indisli Coulomb potansiyel ifadeleri yayınlanan makalelerde mevcuttur (Guseinov, 2004, 2007, 2008).

Bilindiği üzere, HFR denklemlerinin çözümünde en iyileştirme (optimization) yönteminden faydalanılacağı için öncelikle bununla ilgili yapılan çalışmalara bakmakta fayda vardır. Literatür incelendiğinde en minimum enerji değerini verecek ve baz fonksiyonlarına dahil olan perdelenme sabitlerinin hesaplanması zor bir iştir. Bunun için yarı deneysel ve analitik olmak üzere iki yöntem bulunmaktadır. İlk yöntem göre, Schrödinger dalga fonksiyonunun radyal kısmı  $e^{-(Z/n)r}$ , Laguerre polinomunun çarpımından oluşmaktadır. Laguerre polinomu

$$L_q^p(x) = \sum_{i=0}^{q-p} (-1)^{p+i} \frac{(q!)^2}{i!(p+i)!(q-p-i)!} x^i, \quad (2.1)$$

olarak gösterilir. Slater, Polinomun seriye açılımında  $\dots + r^{n-1} e^{-(Z/n)r} + \dots$  en yüksek derecesi olan  $r^n$ 'nin katsayısını dikkate almıştır. Slater iki ve daha fazla elektronlu sistemler için perdelenme sabitini gösteren katsayıyı genelleştirerek  $\zeta = (Z - \gamma)/n$  olarak dalga fonksiyonunda ifade etmiştir (bakınız eşitlik (1.5)). Slater  $\gamma$  sabitinin yaklaşık değerini bulmak için, periyodik tablodaki herhangi bir atomun elektron kabuklarını gruplara ayırmıştır. Yani elektron dizilimini, (1s)(2s2p)(3s3p)(3d)(4s4p)(4d)(4f)... şeklinde gruplara ayırarak  $\gamma$  sabiti için kurallar önermiştir:

- a) Baktığımız grup dışında olan grupların  $\gamma$ 'ya katkısı yoktur.
- b) Baktığımız grubun her bir elektronu için; öteki elektronların katkısı 0,35 dir. 1s durumunda ise bu katkı 0,30 dur.
- c) (s, p) grubuna dahil her bir elektron için baş kuantum sayısı (n-1) durumunda olan elektronların katkısı 0,85 dir. (n-2) veya daha derinde bulunan elektronlar için bu katkı "1" dir.
- d) (d, f) grupları durumunda derinde olan elektronların hepsinin katkısı "1" dir.

Bu yarı deneysel kurallarla elektronik yapı incelemeleriyle elde edilen enerjiler deneysel verilerle kıyaslandığında uygunluğu çok kaba çıkmaktadır. Bunun için analitik olarak ifade edilen (1.5) eşitliğini enerjinin genel ifadesinde integrallerde yerine koyarak en iyileştirme yöntemiyle perdelenme sabitleri ( $\zeta$ ) için değerler elde edilir. Bunun için yapılan çalışmalara bakıldığında Clementi ve Raimondi (1963)'nin yayınladıkları makale atom numarası Z=2 den Z=36 ya kadar olan tüm atomlar için en iyi perdelenme sabiti toplam enerjinin minimumluğuna göre elde edilmiştir. Bunun arkasından Clementi ve ark. (1967) yayınladıkları çalışmaya Z=36 den Z=54 e kadar atomları da dahil ederek literatüre çok iyi bir referans çalışması çıkarmışlardır. Bu yapılanlar sadece temel elektron dizgesi için geçerlidir. Literatürden de bilindiği gibi, ikili (double) veya çoklu perdelenme (multi zeta) yaklaşımlarının dikkate alınması elde edilen sonuçları daha da hassaslaştırmaktadır. Bu konuyla ilgili çalışmalar yine Clementi ve Roetti (1974) tarafından, ikili ve çoklu perdelenme yaklaşımlarıyla sadece temel elektron dizgesi ve negatif ve pozitif iyonlu atomlar için "Atomic Data ve Nuclear Data Tables" olarak literatürde yayınlanmıştır. Örnek verecek olursak, He atomu için tek fonksiyon kullanılarak ve bu fonksiyona ait olan perdelenme sabitini virgülden sonra 5 basamak ( $\zeta = 1,68750$ ) hassasiyetle aranan değerinin HFR denklemlerinde yerine konularak elde edilen enerji hartree biriminde -2,8476563 dir. Bu değer deneysel verilerde sıklıkla kullanılan eV cinsinden -77,4887 eV dur (Clementi ve Raimondi, 1963). Bu sonucun deneysel verilere ve en iyi hesaplama yöntemleri kullanılarak elde edilen sonuçlara hala uzak kaldığı için moleküler fonksiyonumuza dahil olan baz fonksiyonların sayısını arttırılması gerekir. Bunun için He atomunu temsil eden dalga fonksiyonunu, perdelenme sabitleri sırasıyla  $\zeta_1 = 2,91093$  ve  $\zeta_2 = 1,45363$  olan iki baz fonksiyonun lineer toplamı şeklinde ifade edip hesaplama yapıldığında He atomun temel durum enerjisi -2.8616726 hartree yani -77.8701 eV

(Clementi ve Roetti, 1974) olarak bulunur. Bu iki sonuçtan da görüldüğü gibi -0,3814 eV luk bir iyileşme olmaktadır. Bu da göstermektedir ki baz fonksiyonun sayısı ve perdelenme sabitinin hassas değeri toplam enerjiye büyük etkisi vardır. Yapılan bu çalışmalar çok büyük bir referans kitlesi oluşturmuştur. Daha sonraki yapılan çalışmalarda baş kuantum sayısı kesirli olan STF'lar kullanılarak yapılan çalışmaların daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Özellikle, son 20 yıldaki çalışmalardan görülmektedir ki, kesirli baş kuantum sayılı fonksiyonlar ile yapılan hesaplamaların önemi artmıştır. E.Clementi ve ark. (1997) yaptıkları çalışmalar, Koga ve ark. (1997) tarafından kesirli baş kuantum sayılı STF kullanılarak  $Z=2$  den  $Z=54$ 'e kadar olan atomların yine temel elektron dizgesi için yapılmış ve daha iyi sonuçlar elde edildi. Koga ve ark. (2000) bir adım daha ileri giderek kesirli baş kuantum sayılı STF ile ikili perdelenme yaklaşımını çalışmalarıyla yayınlamışlardır. He atomunun tek fonksiyonlu kesir indisli baş kuantum sayılı temel durum enerjisi -77,6670 eV (Koga ve ark., 1997) olup bu tam indisli fonksiyon için bulunan değerinden (-77,4887 eV) -0,1783 eV luk daha minimum enerji değeri verir. Dalga fonksiyonunu veya Hamiltoniyeni daha iyi ifade edebilmek için çalışmalar yapılmıştır. Diğer bir yaklaşım olarak dalga fonksiyonuna bağlı bağlaşımlı enerjiyi dikkate almalıyız. Be atomu için genişletilmiş baz fonksiyonları kullanılarak elde edilen rölativistik olmayan temel durum enerji -396,5515 eV dur ve dizilimler arası etkileşim yöntemini kullanarak elde edilen bağlaşımlı enerji -2,1589 eV luk bir iyileşme olmaktadır (Ema ve ark., 2003). Bunlardan biride tam indisli Coulomb potansiyelini kesir indisli olarak alınması ve bu yönde çalışmalar yapılmasıdır. Kesir indisli Coulomb potansiyeli ile ilgili integral hesaplamaları Guseinov (2004; 2008) tarafından iki makale olarak yayınlanmıştır. Şu ana kadar yapılan tüm çalışmalarda kesir indisli Coulomb potansiyeli etkileşmesi yani,  $1/r$  olarak gösterilen Coulomb potansiyeli yerine  $1/r^{1-\mu^*}$  ( $\mu^*$  kesirli değerler alabilen değişken) ifadesinde olduğu gibi kesir indisli değişken içeren yeni potansiyel dikkate alınarak enerji değerleri ve atom özellikleri hesaplanmamıştır. Kesir indisli Coulomb potansiyeli etkileşmesinin dikkate alınarak atom enerjisini hesaplanması, viryal katsayısının hesabının yapılması, genişletilmiş baz fonksiyonlarının dikkate alınması, dalga fonksiyonuna bağlı bağlaşımlı yaklaşımların ve uyarılmış enerji seviyelerinin enerjilerinin hesaplanması bu tez çalışmasına ayrı bir önem katmaktadır. Yukarıda bahsedilen ve tezde dikkate alınacak yaklaşımlar bazı açık (C, N) ve kapalı (He ve izo-elektronik serisi, Be ve izo-elektronik serisi, Ne, Li<sup>-</sup>, B<sup>+</sup>, F<sup>-</sup>) kabuklu atomlar için elde edilecektir. Elde edilecek sonuçlar, önerilen yöntemin uygulanabilirliğini göstermesi açısından ve periyodik tablodaki diğer ağır atomları inceleme olanağı sunacağı için önem taşımaktadır.

## 2.2. Baz Fonksiyonu Seçimi

Atomik ve moleküler enerji hesaplamalarında en yaygın olarak kullanılan fonksiyonlar sırasıyla Gaussian ve STF'lardır. Gaussian tipli fonksiyonlar (GTF) kullanılarak 3 ve 4 merkezli integralleri ifade etmek ve hesaplama yapmak daha kolay olmasına rağmen, çekirdeğin Cusp şartını (cusp condition) yani uzak mesafelerdeki üstel bozulmayı iyi sunamamaktadır. Tam tersi STF'lar atomu uzak mesafelerde daha iyi temsil etmektedir. Yani GTF'ları değeri  $r$ 'nin sıfıra gittiği durumlarda çok hızlı bir şekilde sıfıra yaklaşmaktadır, aynı durum  $r$ 'nin sonsuza giderken fonksiyonun değerinin hızlı bir şekilde sıfıra gitmesinden dolayı elektronik yapı çalışmalarında sıkıntılar yaratmaktadır. STF'larda bu tür sıkıntılar görülmemektedir. Bu yüzden hesaplamalarda, atomun fiziksel durumunu Gaussian tipli fonksiyonlara göre daha iyi temsil eden Slater tipli üstel fonksiyonlar kullanmak daha avantajlıdır (Fernandez Rico ve ark., 2000). Bu tezde tam ve kesir indisli Coulomb potansiyeli için elde edilen matris elemanları ifadesi üstel fonksiyon olan ve atomu daha iyi temsil eden STF (Zener, 1930; Slater, 1930)'lar kullanılarak elde edilmiştir.

## 2.2.Baz Setleri

Kuantum kimyasında kullanılan bir çok baz setleri vardır. Bu baz setlerinin sayısı arttıkça atomun dalga fonksiyonunun daha iyi temsil etmiş oluruz ve gerçek enerjiye yakın değerler elde edebiliriz. Atomik hesaplamalarda, en çok kullanılan minimal baz setidir (Örneğin karbon atomu için elektron dizilimini  $1s^2 2s^2 2p^2$  şeklinde gösterebiliriz), yani periyodik tabloda verilen atomların elektron konfigürasyonunun dışına çıkmadan kullanılan setleridir. Bu minimal baz setindeki her bir yörüngeyi temsil eden fonksiyona ek olarak kullandığımız sanal fonksiyon yani ikili, üçlü..., (He atomunu örnek verecek olursak, He atomunun sahip olduğu  $1s^2$  yörüngesine bir tane daha  $1s^2$  eklersek ikili perdelenme yaklaşımını dikkate almış oluruz.) sanal set takımlarını da hesaplama sonuçlarını iyileştirmek için kullanılır. Sanal fonksiyon, aslında var olamayan ama hesaplamalarda dikkate aldığımızda dalga fonksiyonunu daha iyi temsil edeceğimiz fonksiyonlar demektir. Bu tür sanal baz seti kullanılarak oluşturulan baz setlerine genişletilmiş baz setleri denir. Moleküler hesaplamalarda sıklıkla kullanılan Polarize baz setleri de (Daha çok moleküler yapı incelemelerinde kullanılan ve aslında HF enerjisine katkısından ziyade elektron

bağlaşımlı enerji hesaplamalarında kullanışlı olan baz setleridir. Örneğin  $(1s^1 1s^1)$   $(2s^1 2s^1)$   $(2p^1 2p^1)$   $(3d^1 3d^1)$ ... elektron diziliminde görüldüğü gibi farklı bir yörüngesel fonksiyon ekleyerek polarize baz setlerini elde edebiliriz), dalga fonksiyonuna bağlı elektron bağlaşımlı hesaplamalarda kullanıldığı için atomik hesaplamalarda da bunun kullanışlı olduğu görülebilmektedir.

## **BÖLÜM 3 MATERYAL VE YÖNTEM**

### **3.1. Hartree Fock Yöntemi**

Hartree tarafından önerilen perdelenmiş alan yaklaşımı, çok elektronlu sistemin (atom veya molekül) dalga fonksiyonu tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımıyla oluşturulur. Hartree'nin perdelenmiş alan yaklaşımı için bulduğu denklemler sistemine Hartree denklemler sistemi denir. Fock, Hartree denklemlerinde Pauli ilkesinin de dikkate alınması gerektiğini öne sürmüştür. Böylece bulunan yeni denklemler sistemine HF denklemler sistemi denir. HF denklemleri sadece sayısal olarak çözülebilir. Yani verilen koordinatların her bir değerinde fonksiyonların sayısal değerleri bulunur. Bu nedenle HF denklemleri yardımıyla sistemin fiziksel özelliklerini incelemek mümkün değildir. Analitik çözümler bulmak için moleküler fonksiyon (MF) yaklaşımı önerilmiştir (Roothaan, 1951). Bu yaklaşımda moleküler fonksiyonlar, analitik ifadeleri bilinen atom fonksiyonlarının doğrusal dizilimi şeklinde eşitlik (3.1) deki gibi ifade edilmektedir. Varyasyon ilkesi uygulanarak doğrusal dizilim katsayıları için HFR denklemleri bulunmuştur. Roothaan (1960) kapalı kabuklu sistemleri incelemiş, açık kabuklu sistemler için genelleştirme yapmıştır. Ancak sistemde birden fazla açık kabuk bulunması durumunda yöntemde bazı yetersizlikler ortaya çıkmıştır. Bunlar;

- a) Toplam enerji formülü yörüngesel fonksiyonların birimsel dönüşümlerine göre değişmez değildir. Bu nedenle bulunan HFR denklemleri de değişmez değildir.
- b) Enerji formülü değişmez olmadığı için varyasyon ilkesinden bulunan HF denklemlerini köşegenleştirmek mümkün değildir.
- c) Hesaplamalarda ortaya çıkan Coulomb ve değiş-tokuş (exchange) integralleri (kapalı kabuklardaki gibi) iki indise bağlıdır. Bu integrallerin genel olabilmesi için dört indisli olması gerekmektedir.

Bu tür sorunları ortadan kaldıran bir çalışma Guseinov (2007) tarafından ele alınmış ve uygulama çalışmaları yapılmıştır (Guseinov ve ark., 2007).

**3.1.1. Hartree Fock Roothaan Kuramı**

HF denklemler sistemini sadece sayısal çözmek mümkündür. Yani koordinatların her bir değerinde fonksiyonların sayısal değerleri bulunur. Bu sebepten dolayı HF denklemlerinin analitik çözümünü bulmak önem taşımaktadır. Bu nedenle Roothaan (1951) sistemin dalga fonksiyonunu atom yörüngesel fonksiyonlarının çizgisel toplamı (Linear Combination of Atomic Orbital -LCAO) şeklinde ifade etmiş ve çizgisel değişim yöntemini (Linear Variation Method) uygulayarak katsayılar için denklemler bulmuştur. Baz fonksiyonunu  $\chi$  ile ifade edecek olursak, sistemin dalga fonksiyonunu yani moleküler fonksiyonunu

$$u_i = \sum_{q=1}^m \chi_q C_{qi} \quad (3.1)$$

şeklinde yazabiliriz. Burada  $C_{qi}$  'ler bilinmeyen katsayılardır.  $C_{qi}$  'leri bulmak için toplam enerjinin ifadesindeki integrallerde  $u_i$  yerine (3.1) ifadesini yazarak ve değişim ilkesinden (Variation Method) yararlanarak  $\delta E(C) = 0$  eşitliğinden C ler için cebirsel denklemler bulunur. (3.1) ile ifade edilen eşitliği aşağıda gösterilen (3.3) eşitliğinde de dikkate alırsak HFR denklemler sistemini elde etmiş oluruz (Ek.1). Şimdi HFR denklemlerine dahil olan işlemciler ve matris elemanlarını ifade edelim (Guseinov, 1998).

Açık ve kapalı kabuk için Fock işlemcisinin genel hali

$$\hat{F}^i = f_i \hat{h} + \hat{G}^i, \quad (3.2)$$

ve Hartree-Fock eşitliği

$$\hat{F}^i u_i = \varepsilon_i u_i, \quad (3.3)$$

şeklinde gösterilir. Burada Fock işlemcisine ait olan tek elektronlu ve iki elektronlu işlemci sırasıyla

$$\hat{h} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r}, \quad (3.4)$$

$$\hat{G}^i = \sum_{j,kl}^n (2\hat{A}_{kl}^{ij}\hat{J}_{kl} - \hat{B}_{kl}^{ij}\hat{K}_{kl}), \quad (3.5)$$

dir. Burada  $i, j, k$  ve  $l$  indisleri elektron bulunan kabukları,  $Z$  çekirdek yükünü,  $f_i, i$  kabukta bulunan elektronların dolu kabuktaki toplam elektron sayısına göre bulunma oranıdır (Li atomunu örnek verecek olursak, 2 tanesi 1s 1 tanesi de 2s kabuğunda olmak üzere 3 elektronu vardır, bulunma oranı  $f_i$ , 1s kabuğu için  $f_{1s} = 2/2$ , 2s kabuğu için  $f_{2s} = 1/2$ ). (3.5) ile gösterilen ifadedeki  $\hat{J}_{kl}$ ,  $\hat{K}_{kl}$ ,  $\hat{A}_{kl}^{ij}$  ve  $\hat{B}_{kl}^{ij}$  işlemcileri sırası ile:

Coulomb işlemcisi

$$\hat{J}_{kl}(\vec{r}_1)\varphi(\vec{r}_1) = \left( \int u_k^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{21}} u_l(\vec{r}_2) dv_2 \right) \varphi(\vec{r}_1), \quad (3.6)$$

değiş –tokuş işlemcisi

$$\hat{K}_{kl}(\vec{r}_1)\varphi(\vec{r}_1) = \left( \int u_k^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{21}} \varphi(\vec{r}_2) dv_2 \right) u_l(\vec{r}_1), \quad (3.7)$$

$$\hat{A}_{kl}^{ij} u_i = A_{kl}^{ij} u_j \quad \text{ve} \quad \hat{B}_{kl}^{ij} u_i = B_{kl}^{ij} u_j, \quad (3.8)$$

dir. (3.8)'de görüldüğü gibi  $\hat{A}_{kl}^{ij}$  ve  $\hat{B}_{kl}^{ij}$  işlemcileri moleküler fonksiyon üzerinde bir çeşit fonksiyon dönüştürme işlevi görürler ve sistemin fiziksel özelliklerinde her hangi bir değişiklik meydana getirmezler. Bu çiftlenim –izdüşüm katsayılarının kapalı ve açık kabuklu sistemlerdeki özel durumlarını inceleyelim.

Kapalı –kapalı kabuk için, yani periyodik tablodaki son yörüngesi tamamen dolu atomlar için  $i, j, k$  ve  $l$  indislerinin alacağı tüm değerler için:

$$A_{kl}^{ij} = B_{kl}^{ij} = 1. \quad (3.9)$$

kapalı-açık kabuk, yani periyodik tablodaki son yörüngesi yarı dolu atomlar için :

$$A_{kl}^{ij} = B_{kl}^{ij} = f_i f_k \delta_{ij} \delta_{kl}. \quad (3.10)$$



şeklinde belirlenir. Açık –açık kabuklu atomları etkileşmelerinde karşımıza çıkan  $A_{kl}^{ij}$  ve  $B_{kl}^{ij}$  çiftlenim –izdüşüm katsayılarının hesaplanması için (3.11) ve (3.12) eşitliklerinden yararlanılır (Ek.3). Enerji için beklenen değer ifadesi iki farklı şekilde

$$E(LS) = \frac{1}{(2L+1)(2S+1)} \sum_{M_L=-L}^L \sum_{M_S=-S}^S \int \Psi_{M_L M_S}^{LS*} \hat{H} \Psi_{M_L M_S}^{LS} d\tau, \quad (3.11)$$

$$E = 2 \sum_i^n f_i h_i + \sum_{i,j,k,l} (2 A_{kl}^{ij} J_{kl}^{ij} - B_{kl}^{ij} K_{kl}^{ij}), \quad (3.12)$$

olarak gösterilir. Buradaki  $L$  toplam yörüngesel kuantum sayısını,  $S$  toplam spin kuantum sayısını göstermektedir. Enerji formülünün (3.12)'de gösterilen genel ifadesinin çıkarılışı Ek.4 ve Ek.5'de incelenebilir. Hamilton işlemcisinin (3.11)'deki açık hali ve iki elektronlu integrallerin kapalı hali sırasıyla aşağıda gösterilmiştir:

$$\hat{H} = \sum_{\mu=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \frac{Z}{r_{\mu}} \right) + \sum_{\mu=1}^{N-1} \sum_{\nu=\mu+1}^N \frac{1}{r_{\mu\nu}}, \quad (3.13)$$

$$h_i = \int u_i^*(\vec{r}_1) \hat{h} u_i(\vec{r}_1) dv_1, \quad (3.14)$$

iki elektronlu Coulomb integrali

$$J_{kl}^{ij} = \int \int u_i^*(\vec{r}_1) u_k^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{21}} u_j(\vec{r}_1) u_l(\vec{r}_2) dv_1 dv_2, \quad (3.15)$$

iki elektronlu değiş –tokuş (exchange) integrali

$$K_{kl}^{ij} = \int \int u_i^*(\vec{r}_1) u_k^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{21}} u_l(\vec{r}_1) u_j(\vec{r}_2) dv_1 dv_2. \quad (3.16)$$

### 3.1.2. Matris Elemanları

$\psi^{\alpha}$  fonksiyonundan faydalanılarak tam ve kesir indisli merkezci ve merkezci olmayan potansiyeller durumunda tam indisli baş kuantum sayılı STF'ları içeren istenilen atom (tek merkezli) ve molekül (çok merkezli) için matris elemanları hesaplanabilir. Başka

bir değişle  $\psi^\alpha$  yardımıyla HFR kuramında ve sistemin fiziksel özelliklerini hesaplamak için bağlaşımli Coulomb potansiyeli de dikkate alınmıştır. HFR denklemlerini çözmek ve fiziksel özellikleri incelemek için önce Coulomb potansiyelini dikkate almamız gerekir. Bunun için HFR denklemlerine dahil olan tek merkezli integralleri yapmalıyız. Önce atom fonksiyonlarını STF bazında inceleyeceğiz daha sonra ise  $\psi^\alpha - ETF$  baz fonksiyonunu kullanacağız.

Eşitlik (1.5)'i aşağıdaki gibi radyal ve küresel fonksiyonların çarpımı şeklinde de gösterebiliriz.

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}) = R_n(\zeta, r) S_{lm}(\theta, \varphi). \quad (3.17)$$

Radyal kısmı bulmak için radyal Schrödinger dalga denklemini çözmemiz gerekir. Bu radyal denklem  $V(r)$  potansiyelini ve  $\varepsilon_n$  yörünge enerjilerini içermektedir.  $V(r)$ 'nin belli bir ifadesinde HFR denklemlerine dahil olan atom integrallerinin kapalı ifadeleri şöyledir.

tek merkezli örtme integrali:

$$S_{pp'}(\zeta, \zeta') = \int \chi_p^*(\zeta, \vec{r}) \chi_{p'}(\zeta', \vec{r}) dv, \quad (3.18)$$

kinetik enerji integrali:

$$T_{pp'}(\zeta, \zeta') = \int \chi_p^*(\zeta, \vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2\right) \chi_{p'}(\zeta', \vec{r}) dv, \quad (3.19)$$

çekirdek etkileşim integrali:

$$U_{pp'}(\zeta, \zeta') = \int \chi_p^*(\zeta, \vec{r}) \left(\frac{1}{r}\right) \chi_{p'}(\zeta', \vec{r}) dv, \quad (3.20)$$

tek merkezli Coulomb etkileşim integrali:

$$I_{p_1 p_1', p_2 p_2'}(\zeta_1 \zeta_1', \zeta_2 \zeta_2') = \iint \chi_{p_1}^*(\zeta_1, \vec{r}_1) \chi_{p_1'}(\zeta_1', \vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{p_2}(\zeta_2, \vec{r}_2) \chi_{p_2'}^*(\zeta_2', \vec{r}_2) dv_1 dv_2. \quad (3.21)$$

Yukarıdaki (3.18), (3.19), (3.20) ve (3.21) ile verilen eşitliklerin açık ifadeleri Ek.2'de bulunabilir.

Atom durumunda, Fock operatörü ve HFR eşitliği sırasıyla (3.22) ve (3.23) deki gibidir;

$$\hat{F}^i = f_i \hat{h} + \hat{G}_{pq}^i, \quad (3.22)$$

$$\sum_q (F_{pq}^i - \varepsilon_i S_{pq}) C_{qi} = 0, \quad (3.23)$$

burada,  $i \equiv nlm$ ,  $p \equiv \mu lm$  ve  $q \equiv \nu lm$  dir. Eşitlik (3.23) lineer homojen denklemleri içermektedir. Buradaki  $C_{qi}$  bilinmeyen katsayıları moleküler fonksiyonu belirlemede büyük öneme sahiptir. Sıfırdan farklı (nontrivial) çözüm için (3.23) eşitliğini,

$$\det(F_{pq}^i - \varepsilon_i S_{pq}) = 0, \quad (3.24)$$

ile gösterilen formda yazarak çözüm aramalıyız. Bu eşitlik kökleri yörüngesel enerjiyi  $\varepsilon_i$ 'yi veren ifadedir. HFR denklemleri,  $F_{pq}$  integralleri (3.1), (3.2) ve (3.3) eşitliklerinden görüldüğü gibi baz fonksiyonu olan  $\chi_q$  ve bilinmeyen katsayıları gösteren  $C_{qi}$ 'lere bağlı olduğundan yinelemeli yöntemle çözümlenmelidir.

### 3.1.3. Yinelemeli Yöntem

Atomik ve moleküler yapı incelemelerinde HFR denklemler sistemini denklem (3.23) gösterildiği gibi katsayılar determinantı şeklinde çözmek zor ve zaman isteyen bir iştir. Eşitlik (3.23) deki ifadeyi matris halinde çözmemiz gerekmektedir. Bunun için (3.23) eşitliğinden faydalanarak (kapalı kabuk için) matris formunu

$$\sum_q F_{pq} C_{qi} = (FC)_{pi}, \quad (3.25)$$

ve

$$\sum_q \varepsilon_i S_{pq} C_{qi} = \sum_q S_{pq} C_{qi} \varepsilon_i = \sum_{jq} S_{pq} C_{qi} \varepsilon_{ij} = \sum_j (SC\varepsilon)_{pj} = \sum_i (SC\varepsilon)_{pi}, \quad (3.26)$$

$$\varepsilon_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \delta_{ji}, \quad (3.27)$$

(3.25) ve (3.26) formüllerini eşitlersek  $FC=SCE$  (Atkins ve Friedman, 1996; Levine, 2000)

şeklinde yazabiliriz.  $FC=SCE$  Roothaan denklemlerinin matris formudur. Matris formunda yazarak çözüm yapmak zaman açısından daha yararlıdır.

$K \times K$  boyutlu  $C$  matrisinin elemanları  $C_{qi}$  katsayılarından oluşur.

$$C = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdot & \cdot & c_{1K} \\ c_{21} & c_{22} & \cdot & \cdot & c_{2K} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ c_{K1} & c_{K2} & \cdot & \cdot & c_{KK} \end{pmatrix} \quad (3.28)$$

$E$ , elemanları orbital enerji olan köşegen (diagonal) matrisdir.

$$E = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & \varepsilon_1 & \cdot & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & \cdot & \cdot & \varepsilon_K \end{pmatrix} \quad (3.29)$$

$FC=SCE$  ifadesi aynı zamanda genelleştirilmiş öz değer problemi olarak da adlandırılır, problemin çözümünü bu şekilde aramak zordur bu yüzden genelleştirilmiş öz değer probleminden normal öz değer problemine indirgememiz gerekir. Bunu ise aşağıda Şekil 1.'deki gibi birim boylu (orthogonalization) yöntem ile yapmak mümkündür (Szabo ve Oustlund, 1947).

$$S^{-1/2} S S^{-1/2} = I$$

$$S^{-1/2} F C = S^{-1/2} S C E$$

$$S^{-1/2} F (S^{-1/2} S^{1/2}) C = S^{-1/2} C E$$

$$S^{-1/2} F S^{-1/2} (S^{-1/2} C) = (S^{-1/2} C) E$$

$$F' C' = C' E$$

$$F' = S^{-1/2} F S^{-1/2}$$

$$C' = S^{-1/2} C$$

$$C = S^{-1/2} C'$$

Şekil 1. Genelleştirilmiş öz değer probleminin normal öz değer problemine indirgenmesi.

$F' C' = C' E$  şeklinde basit formda ifademizi elde ettikten sonra HFR denklemlerinin çözümü için programlama mantığı Şekil 2’de verilen sırayı izlemelidir.

- Girdileri okuma
  - Örtme integrali (S)
  - Kinetik enerji integrali (T)
  - Potansiyel enerji integrali oku (V)
  - Bir elektronlu integralleri oluştur (H=T+V)
  - İki elektronlu integralleri okuma (J, K)
- $S^{-1/2}$  matrisini oluştur .
- Başlangıç yoğunluk matrisini oluştur.
$$D_{\mu\nu}^0 = \sum_i C_{\mu i}^0 C_{\nu i}^0$$
- $F' = S^{-1/2} F S^{-1/2}$  matrisini oluştur.
- $F' C' = C' E$  özdeğer denklemini çöz.
- C matrisini  $C = S^{-1/2} C'$  den oluştur.
- Yeni yoğunluk matrisini hesapla.
$$D_{\mu\nu} = \sum_i C_{\mu i} C_{\nu i}$$
- Yakınsaklığı kontrol et

Şekil 2. Hartree-Fock-Roothaan denklemler sisteminin çözüm şeması.

Böyle bir döngü izlenerek yapılan işleme kendi kendine öz uyumlu alan (Self Consistent Field-SCF) denir. Bu döngüsel işlem yapılmadan önce atomik fonksiyonlara dahil olan perdelenme sabitleri enerjinin minimumluğu ilkesinden yararlanılarak en – iyileştirme (optimization) programlama tekniği ile belirlenmelidir. Bu tür hesaplamaları yapabilecek birçok programlama dilleri vardır. Kullanılması kolay olması bakımından tüm hesaplamalarda Mathematica 6.0 programlama dili kullanılmıştır. Yukarıda (3.12) eşitliği ile verilen enerjinin genel ifadesi ve HFR denklemleri Mathematica programında yazılarak atomların açık kabuk durumunda elde edilmesi gereken çiftlenim-izdüşüm katsayıları (Ek.3), perdelenme sabitleri, enerjileri, viryal değerleri ve fortran (f77) dilinde yazılmış tekli dizilimler arası etkileşim (Configuration Interaction Single – CIS – CISD ve CCSD) programı sayesinde uyarılmış seviyelerin enerjileri hesaplanmıştır.

### 3.2. Kesir İndisli Bağımlı Etkileşme Potansiyeli

#### 3.2.1. İki bölge ve bir bölge toplam kuramı

Literatürden bildiğimiz gibi elektron-elektron ve elektron-çekirdek Coulomb etkileşmelerinde etkileşme işlemcisinin kuvveti hep tam alınmıştır. İki elektronlu Coulomb etkileşmesinden söz edecek olursak (3.30) ile verilen eşitlikte 1. elektron üzeri alınan integral 2. elektronu ifade eden integral için potansiyel görevi görür

$$U_{p_1 p_1'}(\zeta_1 \zeta_1', \vec{r}_2) = \int \chi_{p_1}(\zeta_1, \vec{r}_1) \chi_{p_1'}^*(\zeta_1', \vec{r}_1) \frac{1}{r_{21}} dv_1. \quad (3.30)$$

Yukarıda ifade edilen eşitlik dikkate alındığında iki elektronlu Coulomb integrali

$$I_{p_1 p_1', p_2 p_2'}(\zeta_1 \zeta_1', \zeta_2 \zeta_2') = \int U_{p_1 p_1'}^*(\zeta_1 \zeta_1', \vec{r}_2) \chi_{p_2}(\zeta_2, \vec{r}_2) \chi_{p_2'}^*(\zeta_2', \vec{r}_2) dv_2 \quad (3.31)$$

şeklinde bulunur. (3.30) eşitliği ile verilen ifadedeki “iki bölge” Laplace ifadesi aşağıdaki gibidir (Atkins ve Friedman, 1996).

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \left(\frac{r_{<}}{r_{>}}\right)^l S_{lm}^*(\theta_1, \varphi_1) S_{lm}(\theta_2, \varphi_2). \quad (3.32)$$

Laplace açılımını kullanarak (3.30) eşitliğini integrale yapmak istersek, uzayı ikiye bölerek bu işlemi yapmamız gerekir. Bununla ilgili işlemler Ek.6’de verilmiştir.

Moleküler integralleri daha verimli ve güvenli hesaplamak için başka bir “toplam” kuramına ihtiyaç duyulmaktadır. Böyle bir “toplam” kuramı  $a$  merkezli fonksiyonu  $b$  merkezli tam birim boylu bir fonksiyon aracılığıyla açarak ifade edebiliriz. Bu “toplam” kuram,  $a$  merkezli bağımlılık tamamen örtme integrallerini içermektedir. Eğer “bir bölge toplam” kuramından meydana gelen tam birim boylu fonksiyon üstel bozulma fonksiyonunu içeriyorsa, onun elemanları STF’ların çizgisel birleşmeleri üzerinden sonlu seriler olarak yazılabilirler. Coulomb etkileşim potansiyelini göz önüne aldığımızda “bir

bölgeli toplam” kuramından yararlanmak için, tam birim boylu fonksiyonlar (Guseinov, 2002) aracılığı ile dönüşümü yapılan STF’ların seri açılımının atom için ifadesini kullanmalıyız

$$\chi_{\mu\nu\sigma}(\zeta, \vec{r}_{a1}) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^N \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l V_{\mu\nu\sigma, nlm}^{\alpha N}(\zeta, \eta, \vec{R}_{ab}) \chi_{nlm}(\eta, \vec{r}_{b1}) \quad (3.33)$$

burada  $\eta$  ( $\eta > 0$ ),  $\psi^\alpha - ETF$  ’nun perdelenme sabiti olup,  $\vec{R}_{ab} = \vec{r}_{a1} - \vec{r}_{b1}$  dir.  $\mu = 0$  ve  $\zeta = 0$  için küresel simetrik STF’lar ( $\nu = \sigma = 0$ ) durumunda eşitlik (3.33)

$$\frac{1}{r_{a1}} = 4\pi \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^N \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l \left[ \lim_{\zeta \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{4\pi} (2\zeta)^{1/2}} V_{000, nlm}^{\alpha N}(\zeta, \eta, \vec{R}_{ab}) \right] \chi_{nlm}(\eta, \vec{r}_{b1}), \quad (3.34)$$

halini alır. Guseinov (2002) makalesindeki  $V_{000, nlm}^{\alpha N}(\zeta, \eta, \vec{R}_{ab})$  ’nın ifadesini kullanırsak,

$$\lim_{\zeta \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{4\pi} (2\zeta)^{1/2}} V_{000, nlm}^{\alpha N}(\zeta, \eta, \vec{R}_{ab}) = (-1)^l \sum_{n'=l+1}^N \Omega_{nn'}^{\alpha l}(N) U_{n'-\alpha lm}(\eta, \vec{R}_{ab}) \quad (3.35)$$

burada

$$U_{nlm}(\eta, \vec{R}_{ba}) = \frac{1}{4\pi} \int \chi_{nlm}^*(\eta, \vec{r}_{b1}) \frac{1}{r_{a1}} d\Omega_1. \quad (3.36)$$

Eşitlik (3.35)’i (3.34)’de dikkate alırsak ( $a \rightarrow 2, b \rightarrow a$  ve  $\vec{R}_{ba} = \vec{r}_{a2}$ ), Laplace eşitliğinin yeni ifadesi (Guseinov, 2005)

$$\frac{1}{r_{21}} = 4\pi \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^N \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l \sum_{n'=l+1}^N (-1)^l \Omega_{nn'}^{\alpha l}(N) U_{n'-\alpha lm}^*(\eta, \vec{r}_2) \chi_{nlm}(\eta, \vec{r}_1), \quad (3.37)$$

şeklinde yazılabilir. Bu ifadeyi iki elektronlu Coulomb etkileşmesinde dikkate alarak matris elemanın ifadesini doğrudan integralleme ile basit ifadesini aşağıdaki gibi bulabiliriz (Ek.7),

$$I_{p_1 p_1' p_2 p_2'}^{p_2 p_2'}(\zeta_1 \zeta_1', \zeta_2 \zeta_2') = 4\pi \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^N \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l \sum_{n'=l+1}^N (-1)^l \Omega_{nn'}^{\alpha l}(N) S_{p_1, p_1', p}(\zeta_1 \zeta_1', \eta) U_{p', p_2, p_2'}(\eta, \vec{r}_2), \quad (3.38)$$

buradaki  $U_{p', p_2, p_2'}(\eta, \vec{r}_2)$  'nin açık ifadesi

$$U_{n'l m_2 n_2' m_2' m_2}(\eta, \vec{r}_2) = \frac{2^{n'-\alpha+1}(n'-\alpha+l+1)!}{(2l+1)[2(n'-\alpha)]!(2\eta)^{l/2} k_2^{l+1}} N_{n_2 n_2'}(l, t_2) C^{lm} (l_2 m_2, l_2' m_2') A_{m_2 m_2'}^m$$

$$\times \begin{cases} F_{-(l+1-n_2-n_2')}^{k_2} - \sum_{\sigma=l+1-n_2-n_2'}^{n'-\alpha+l} \gamma'_\sigma(n'-\alpha) k_2^\sigma \frac{[\sigma-(l+1-n_2-n_2')]!}{(k_2+1)^{\sigma-(l-n_2-n_2')}} & l+1-n_2-n_2' > 0 \\ |l+1-n_2-n_2'|! - \sum_{\sigma=l+1-n_2-n_2'}^{n'-\alpha+l} \gamma'_\sigma(n'-\alpha) k_2^\sigma \frac{[\sigma+|l+1-n_2-n_2'|]!}{(k_2+1)^{\sigma+|l+1-n_2-n_2'|+1}} & l+1-n_2-n_2' \leq 0, \end{cases} \quad (3.40)$$

şeklinindedir. Bulunan bu ifadeden yararlanarak, bazı atomlar için tam ve kesir indisli iki elektronlu Coulomb integrali bazı değerler için hesaplanarak sonuçlar karşılaştırılmıştır.

### 3.2.2. Matris elamanları

Bölüm 3.2.1 de anlatılan “bir bölge toplam” kuramından yola çıkarak iki elektronlu ve tek elektronlu kesir indisli Coulomb ve çekirdek etkileşim potansiyelleri için matris elemanlarını türetebiliriz. Bunun için Guseinov (2008)  $\Psi^\alpha - ETS$  yardımıyla Coulomb ( $\xi = 0$ ) ve Yukawa ( $\xi > 0$ ) benzeri etkileşim potansiyelleri için genel bir potansiyel önermiştir. Biz burada Coulomb benzeri etkileşim potansiyelleri ile ilgileneceğiz. Yukarıda tam indisli durum için matris elemanlarının eşitlikleri verilen çekirdek etkileşim ve elektronlar arası Coulomb potansiyelinin kesir indisli ifadeleri aşağıdaki gibidir.

Kesir indisli tek elektronlu elektron-çekirdek ve elektronlar arası Coulomb etkileşimi gösteren matris elemanlarını sırasıyla;

$$I_{p_1 p_1'}^{q*}(\zeta_1, \zeta_1') = \int \chi_{p_1}^*(\zeta_1, \vec{r}_1) \chi_{p_1'}(\zeta_1', \vec{r}_1) f_{q^*}(\vec{r}_1) dv_1, \quad (3.41)$$

$$I_{p_1 p_1', p_2 p_2'}^{q*}(\zeta_1, \zeta_1'; \zeta_2, \zeta_2') = \iint \chi_{p_1}^*(\zeta_1, \vec{r}_1) \chi_{p_1'}(\zeta_1', \vec{r}_1) f_{q^*}(\vec{r}_1) \chi_{p_2}(\zeta_2, \vec{r}_2) \chi_{p_2'}^*(\zeta_2', \vec{r}_2) dv_1 dv_2, \quad (3.42)$$

ile gösterilir. Buradaki  $f$  potansiyel genel ifadelerini

$$f_{q^*}(\vec{r}) = \left( \frac{4\pi}{2\nu+1} \right)^{1/2} r^{\mu^*-1} S_{\nu\sigma}(\theta, \varphi), \quad (3.43)$$

$$f_{q^*}(\vec{r}) = \left( \frac{4\pi}{2\nu+1} \right)^{1/2} \lim_{M \rightarrow \infty} \sum_{\mu=\nu+1}^M Q_{\mu^* \nu, \mu\nu}^{\alpha M}(\eta) \frac{[(2\mu)!]^{1/2}}{(2\eta)^{\mu+\frac{1}{2}}} \chi_{\mu\nu\sigma}(\eta, \vec{r}), \quad (3.44)$$



şekilde gösterebiliriz. Burada  $q^* \equiv \mu^* \nu \sigma$ ,  $q \equiv \mu \nu \sigma$ ,  $\eta > 0$  dır. Bu Coulomb benzeri etkileşim potansiyellerine dahil olan  $Q$  ve  $\Omega$ 'nın genel ifadeleri ise aşağıdaki gibidir;

$$Q_{\mu^* \nu, \mu \nu}^{\alpha M}(\eta) = \eta^{\mu - \mu^*} \sum_{\mu' = \nu + 1}^M \Omega_{\mu \mu'}^{\alpha \nu}(M) \frac{2^{\mu + \mu' - \alpha + 1} \Gamma(\mu^* + \mu' - \alpha + 1)}{[\Gamma(2\mu + 1)\Gamma(2\mu' - 2\alpha + 1)]^{1/2}}, \quad (3.45)$$

$$\Omega_{uu'}^{\alpha l}(N) = \left[ \frac{[2(u' - \alpha)]!}{(2u')!} \right]^{1/2} \sum_{n = \max(u, u')}^N (2n)^\alpha \omega_{nu}^{\alpha l} \omega_{nu'}^{\alpha l}. \quad (3.46)$$

Buradaki  $\Gamma(n)$  gamma fonksiyonu olup  $n$ 'nin kesir indisli durumlarında hesaplamada yardımcı olmaktadır. Yukarıda verilen yardımcı ifadeleri kullanarak (3.41) ve (3.42) eşitliği ile verilen matris elemanlarını Coulomb benzeri etkileşim potansiyeli durumunda sırasıyla aşağıdaki gibi yazabiliriz;

$$I_{p_1 p_1}^{q^*}(\zeta_1, \zeta_1') = \lim_{M \rightarrow \infty} \sum_{\mu = \nu + 1}^M Q_{\mu^* \nu, \mu \nu}^{\alpha M}(\xi, \eta) J_{p_1 p_1}^q(\zeta_1, \zeta_1', \eta), \quad (3.47)$$

$$I_{p_1 p_1'; p_2 p_2'}^{q^*}(\zeta_1, \zeta_1'; \zeta_2, \zeta_2') = \lim_{M \rightarrow \infty} \sum_{\mu = \nu + 1}^M Q_{\mu^* \nu, \mu \nu}^{\alpha M}(\eta) J_{p_1 p_1'; p_2 p_2'}^q(\zeta_1, \zeta_1'; \zeta_2, \zeta_2'; \eta). \quad (3.48)$$

Buradaki tam indisli tek elektronlu ve iki elektronlu Coulomb potansiyeli ile gösterilen ifadelerin matris elemanları ve takip eden eşitlikler aşağıdaki gibi;

$$J_{p_1 p_1}^q(\zeta_1, \zeta_1', \eta) = \frac{1}{(2\nu + 1)^{1/2}} \frac{[(2\mu)!]^{1/2}}{(2\eta)^{\mu + \frac{1}{2}}} S_{p_1 p_1 q}(\zeta_1, \zeta_1', \eta), \quad (3.49)$$

$$J_{p_1 p_1'; p_2 p_2'}^q(\zeta_1, \zeta_1'; \zeta_2, \zeta_2'; \eta) = \frac{2^{3/2}}{(2\eta)^{\mu + 2}} \lim_{N_1 \rightarrow \infty} \sum_{\mu_1 = 1}^{N_1} \sum_{\nu_1 = 0}^{\mu_1 - 1} \sum_{\sigma_1 = -\nu_1}^{\nu_1} S_{p_1 p_1' q_1}(\zeta_1, \zeta_1', \eta) \\ \times \left\{ \lim_{N_2 \rightarrow \infty} \sum_{\mu_2 = 1}^{N_2} \sum_{\nu_2 = 0}^{\mu_2 - 1} \sum_{\sigma_2 = -\nu_2}^{\nu_2} (-1)^{\nu_2} b_{q q_1}^{\alpha q_2}(N_1, N_2) S_{p_2 p_2' q_2}(\zeta_2, \zeta_2', \eta) \right\}. \quad (3.50)$$

Buradaki  $b_{qq_1}^{\alpha q_2} (N_1, N_2)$ 'nin açık ifadesi

$$b_{\mu\nu\sigma, nlm}^{\alpha uvs} (N, N') = \left( \frac{1}{4\pi(2\nu+1)} \right)^{1/2} \sum_{n'=l+1}^N \Omega_{nn'}^{\alpha l} (N) \sum_{\mu'=\nu+1}^{N'} g_{\mu'\nu\sigma, n'-\alpha lm}^{\alpha uvs} \quad (3.51)$$

$$\sum_{\mu'=\nu+1}^{N'} \frac{(\mu + \mu'' - \alpha)!}{\{[2(\mu'' - \alpha)]!\}^{1/2}} \Omega_{\mu'\mu''}^{\alpha \nu} (N') 2^{\mu+\mu''-\alpha+1}$$

olarak ifadeler bulunur. Buradaki  $g_{\mu'\nu\sigma, n'-\alpha lm}^{\alpha uvs}$  katsayısı Guseinov (2008) makalesinde görülebilir.

$$S_{nlm, n'l'm', uvs} (\zeta, \zeta', \eta) = \sqrt{4\pi} \int \chi_{nlm}^* (\zeta, \vec{r}) \chi_{n'l'm'} (\zeta', \vec{r}) \chi_{uvs} (\eta, \vec{r}) dv =$$

$$= (2\nu+1)^{1/2} C^{v|s|} (lm, l'm') A_{mm'}^s (n+n'+u-1)! \frac{(\zeta + \zeta' + \eta)^{3/2} x^{n+1/2} y^{n'+1/2} z^{u+1/2}}{[(2n)!(2n')!(2u)!]^{1/2}}, \quad (3.52)$$

(3.52) ile verilen eşitliği  $\nu = s = 0$  durumunda aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$S_{pp'k} (\zeta, \zeta', \eta) = \delta_{ll'} \delta_{mm'} (n+n'+u-1)! \frac{(\zeta + \zeta' + \eta)^{3/2} x^{n+1/2} y^{n'+1/2} z^{u+1/2}}{[(2n)!(2n')!(2u)!]^{1/2}}. \quad (3.53)$$

Buradaki  $q \equiv \mu\nu\sigma$ ,  $q^* \equiv \mu^*\nu\sigma$ ,  $q_i \equiv \mu_i\nu_i\sigma_i$ ,  $p_i \equiv n_i l_i m_i$ ,  $k \equiv u00$  ve

$$x = \frac{2\zeta}{\zeta + \zeta' + \eta}, \quad y = \frac{2\zeta'}{\zeta + \zeta' + \eta}, \quad z = \frac{2\eta}{\zeta + \zeta' + \eta}. \quad (3.54)$$

Buradaki

$$A_{mm'}^M = \begin{cases} \varepsilon_{M, m-m'} & \text{karmaşık eşleniği için} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (2 - |\eta_{mm'}^{m-m'}|)^{1/2} \delta_{M, \varepsilon(m-m')} + \frac{\eta_{mm'}^{m+m'}}{\sqrt{2}} \delta_{M, \varepsilon(m+m')} \end{cases}, \quad (3.55)$$

dir.  $A_{mm'}^M$  katsayısının özellikleri ve  $C^{v|s|}(lm, l'm')$  Gaunt katsayısının genel ifadesi Guseinov (1970)'un makalesinde bulunabilir.

### 3.2.3. Kesirli indisin değerinin belirlenmesi

Literatürden de bilindiği gibi sistemi ifade eden dalga fonksiyonuna bağlı perdelenme sabiti, baş kuantum sayısının kesir indisli değeri gibi değişken parametreler, enerjinin genel ifadesinin en-iyileştirilmesiyle bulunur. Fakat Hamilton işlemcisinin içerdiği Coulomb benzeri potansiyeli durumundaki perdelenme sabiti kuantum mekaniksel viryal kuramına göre viryal değerinin en iyi durumunda elde edilir (Ugalde ve ark., 1997). Buradan yola çıkarak bu tezde söz konusu kesir indisli  $\mu^*$ 'nün değeri de HFR denklemlerini çözerken kuantum mekaniksel viryal kuramına dayanılarak elde edilmiştir. Bununla ilgili detaylar Ek.10'de verilmiştir. Burada  $\mu^*$ 'ye verilen herhangi bir değerde HFR çözümler viryal sonucuna bakılır ve bu viryal değerinin alacağı en iyi sonuç için  $\mu^*$  değeri belirlenir.

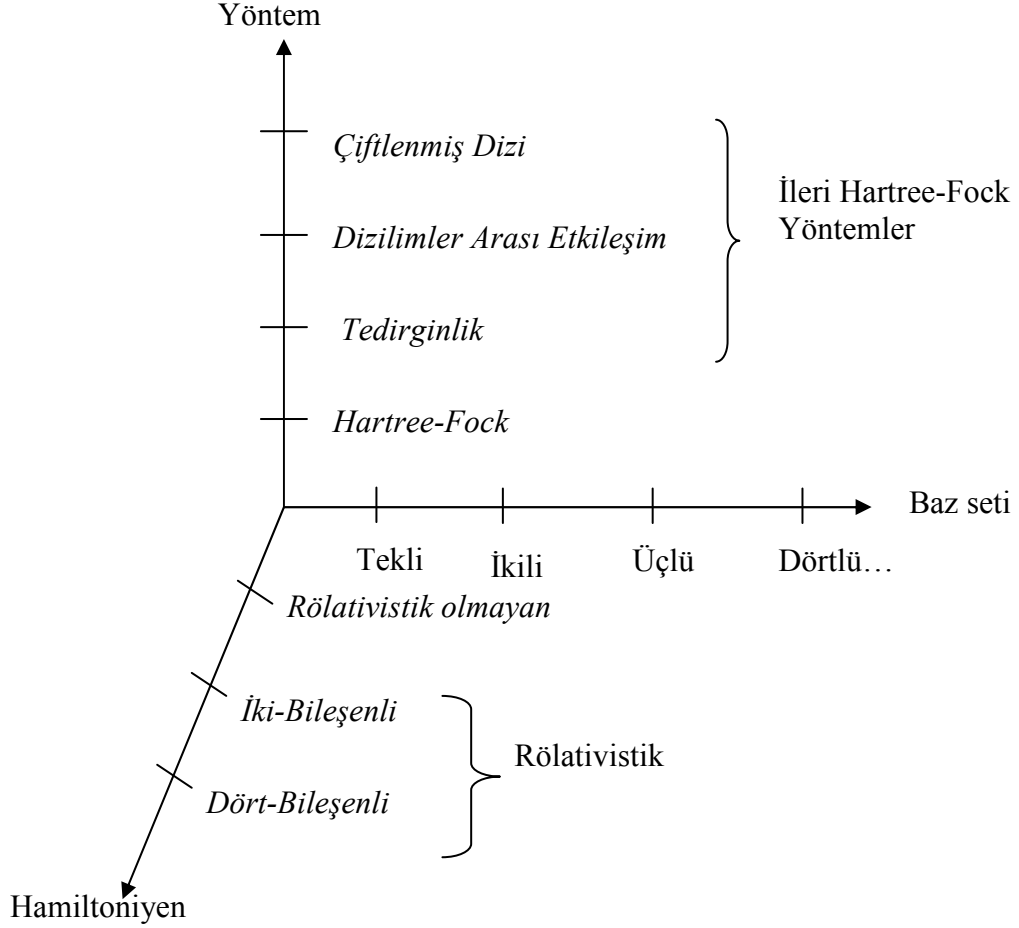
### 3.3. Diğer Bağlaşım Yöntemleri ve Uyarılmış Seviyelerinin Enerjileri

Atomik yapıyı incelerken sistemi en doğru şekilde ele almak için yapılan bazı yöntemler vardır. Bunlardan bazıları, sistemi temsil eden dalga fonksiyonuna ait yörüngesel fonksiyonların sayısını arttırmak (genişletilmiş baz fonksiyonları kullanmak), Hamilton işlemcisinde Rölativistik etkileri dikkate alarak veya potansiyeli değiştirerek en uygun durumu incelemek mümkündür. Diğer bir yaklaşım ise dalga fonksiyonuna bağlı elektron bağlaşımıdır. Bunu açıklayacak olursak, N elektronlu sistemin hidrojene benzer atomlar için çözümü yapıldığından elektronlar bir birlerinden bağımsız olarak hareket ederler. Aslında elektronlar bağımsız değildirler ve elektronlar arası bağlaşımında dikkate almak gerekir. Atom durumunda elektronun bulunabileceği olası yörüngeler için yapılan hesaplamalar dikkate alındığında elde edilen dalga fonksiyonu sistemin durumunu daha da iyi belirlemektedir. Yukarıdaki anlatılanları özetleyen bir şemayı Şekil 3'de görebiliriz.

#### 3.3.1. Dizilimler arası etkileşim yöntemi

Elektronlar negatif olarak yüklü olduklarından, birbirlerinden uzaklaşmaya çalışırlar. Bir elektron bir başka yörüngeye geçmeye çalıştığında elektronlar arası etkileşimin değeri molekül tarafından en düşük düzeye indirilir. Bu açıdan bakıldığında elektronun hareketi bağımsız bir hareket değildir. Diğer bir deyişle elektron hareketi bağlaşım bir

harekettir. Bu tür etkileşimleri incelemek için kullanılacak en iyi yöntem dizilimler arası etkileşim (Configuration Interaction-CI) yöntemidir. dizilimler arası etkileşim yöntemi



Şekil 3. Günümüzde kuantum kimyasında kullanılan yöntem ve yaklaşımlar.

atom veya molekülün temel enerji seviyeleri ile uyarılmış seviyeleri birlikte incelememize izin verir. Örneğin, He atomunda 1s yörüngesindeki elektronlar için 2s seviyesinde olma durumlarına karşı gelen dalga fonksiyonu da hesaplamalarda dikkate alındığında daha hassas sonuçlar elde edilir. Burada iki ayrı dizilim vardır ve biri temel durumu diğeri ise uyarılmış seviyeyi göstermektedir. Sistemin dalga fonksiyonu bu iki dalga fonksiyonun toplamı şeklindedir. Anlattıklarımızı matematiksel eşitliklerle ifade etmek istediğimizde sistemin dalga fonksiyonu,  $\phi_0$  HF dalga fonksiyonu olmak üzere (Szabo ve Oustlund, 1947)

$$|\Psi^{CI}\rangle = C_0 |\phi_0\rangle + \sum_a \sum_r C_a^r |\phi_a^r\rangle + \sum_a \sum_b \sum_r \sum_s C_{ab}^{rs} |\phi_{ab}^{rs}\rangle + \dots, \quad (3.56)$$

şeklinde ifade edilir. İncelenilecek sistemin durumuna göre tekli veya ikili uyarılmış durumlar için Schrödinger eşitliği yazılarak sistem için HFR ifadeleri bulunabilir ve bağlaşımlı enerji katsayılar yöntemi veya matris yöntemiyle hesaplanabilir. Ama gene de böyle bir yöntemle atom ve molekül sistemlerini incelemek atomun veya molekülün boyutuna bakıldığında hesaplanması zor ve zaman alan bir yöntemdir. Dalga fonksiyonuna dahil olan bilinmeyen katsayıları bulunması hesaplamalı kuantum kimyasında oldukça zor bir iştir. Bu yüzden daha esnek ve kullanışlı olan ve çiftlenmiş dizi (Coupled Cluster -CC) olarak adlandırılan yani elektronların çift-çift uyarılmış durumlarının dikkate alındığı bağlaşımlı yöntemi kullanmak daha avantajlıdır.

### 3.3.2. Çiftlenmiş dizi yöntemi

Bu yöntemde elektron hareketi ikili bir şekilde dikkate alınır, yani elektronları çift – çift hareketi dikkate alınarak sistemin dalga fonksiyonu yazılır. Böyle bir sistemi temsil edecek dalga fonksiyonu (Szabo ve Oustlund, 1947),

dizi işlemcisi

$$e^{\hat{T}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \hat{T}^k, \quad (3.57)$$

olmak üzere sistemin dalga fonksiyonunu HF dalga fonksiyonu olarak adlandırdığımız  $\phi_0$  'lar cinsinden

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}} \phi_0, \quad (3.58)$$

şeklinde gösterilir. Buradaki üstel fonksiyonuna ait  $\hat{T}$  işlemcisi tekli, ikili ve diğer bir çok uyarılmaları temsil eden işlemcileri temsil etmektedir ve bu elemanları aşağıdaki gibi gösterebiliriz

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots \hat{T}_n, \quad (3.59)$$

$$\hat{T}_1 \phi_0 = \sum_a^{occ} \sum_r^{vir} t_a^r \phi_a^r, \quad (3.60)$$

$$\hat{T}_2 \phi_0 = \sum_{a<b}^{occ} \sum_{r<s}^{vir} t_{ab}^{rs} \phi_{ab}^{rs}. \quad (3.61)$$

Schrödinger dalga denkleminde (3.58) ile yazılan ifadeyi dikkate alarak çözüm yaptığımızda karşımıza çıkan ve denklemleri yinelemeli yöntem ile çözerek bağışlımlı enerji hesaplanabilir. Böyle bir dalga fonksiyonu kullanarak bağışlımlı enerjiyi hesaplamak, dalga fonksiyonuna dahil olan bilinmeyen katsayıları (amplitude) hesaplamanın kolaylığından dolayı daha verimli ve hızlı bir yöntemdir.

Eğer ele alınan atom için tekli ve ikili geçişleri beraber incelemek istiyorsak  $\hat{T}$  ve dizi işlemcimizi sırasıyla aşağıdaki gibi ifade edebiliriz

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2, \quad (3.62)$$

$$e^{\hat{T}} = e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} = \hat{T}_2 + \hat{T}_1 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \quad (3.63)$$

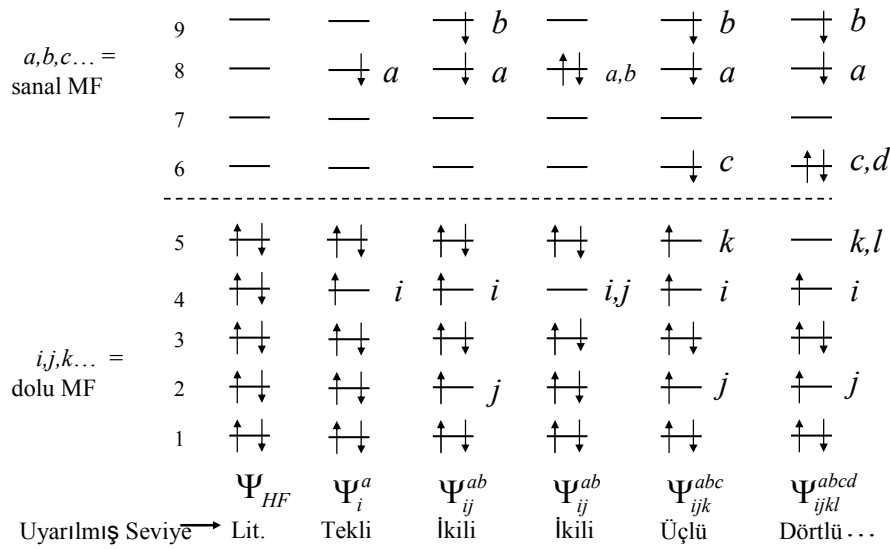
şeklinde seçmeliyiz ve bunu (3.58) ifadesini kullanarak Schrödinger dalga fonksiyonunda HF, tekli ve ikili geçişleri temsil eden dalga fonksiyonları ile soldan integralleme yaptığımızda aşağıdaki gibi birbirine bağılı olarak çözülmesi gereken denklemler elde edilir. Bunları aşağıda sırasıyla görebiliriz;

$$\langle \phi_0 | \hat{H}_N (\hat{T}_2 + \hat{T}_1 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2) | \phi_0 \rangle = \Delta E, \quad (3.64)$$

$$\langle \phi_i^a | \hat{H}_N (1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_1 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 + \frac{1}{3} \hat{T}_1^3) | \phi_0 \rangle = 0, \quad (3.65)$$

$$\langle \phi_{ij}^{ab} | \hat{H}_N (1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \hat{T}_1 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \hat{T}_2 + \frac{1}{3!} \hat{T}_1^3 + \frac{1}{4!} \hat{T}_1^4) | \phi_0 \rangle = 0. \quad (3.66)$$

Buradaki denklemler birbirlerine bağımlı olarak yinelemeli yöntem ile çözümlenerek (3.64) eşitliğinde ifade edilen  $\Delta E$  bağımlı enerji için katsayılar bulunur ve buradan da CC tekli ve ikili geçişler için (CC Single –Double –CCSD) bağımlı enerji hesaplanır. Bu tür geçişleri temsil eden bir şekil aşağıda gösterilmiştir. Şekil 4’e bakıldığında HF temel durum için çözülür ve buradan bulunan bilinmeyen katsayılar diğer geçişler için elde



Şekil 4. Uyarılmış Slater determinantların oluşturulma şeması.

edilen (3.65) ve (3.66) denklemlerde yerine yazılır ve yinelemeli yöntemle çözümlenerek bağımlı enerji hesaplanır.

### 3.3.3. Uyarılmış seviyelerin (Excited States) enerjilerinin hesaplanması

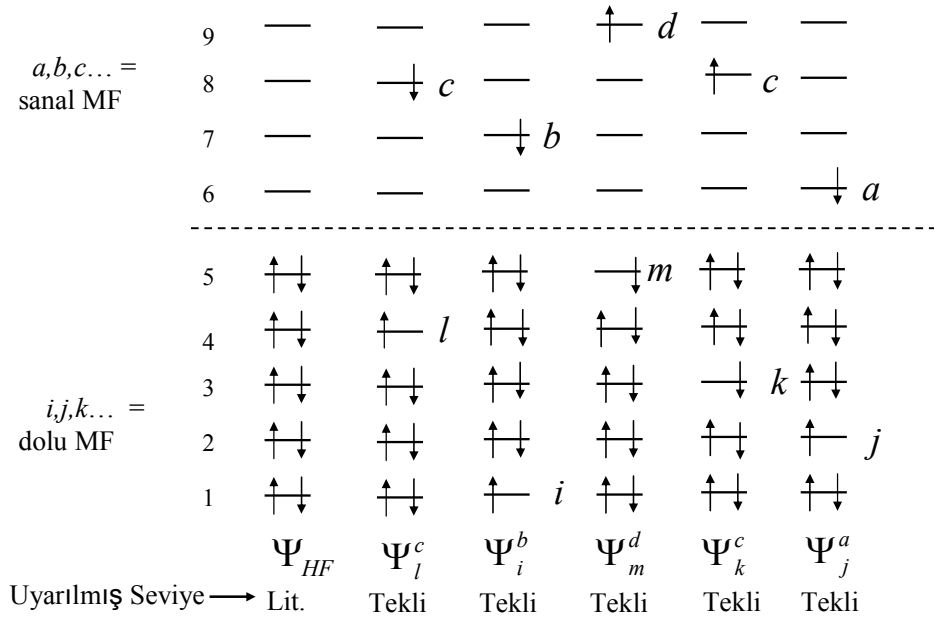
Uyarılmış seviyelerin enerjilerini hesaplamak, CI yönteminde tekli (CI Single -CIS) geçişleri dikkate alarak sistemi çözmekle mümkündür. Be atomu örneğini verecek olursak, 1s yörüngesindeki 1 elektronun veya 2s yörüngesindeki bir elektronun diğer olası tüm yörüngelerde olma durumu sistemin uyarılmış durumunu veya durumlarını gösterir. Bunun için CIS matrisi (Ek.8) oluşturulur ve bu matris köşegenleştirilerek CIS enerjiler elde

edilmiş olunur. Spinleri aynı ve farklı olan elektronların bir başka yörüngeye geçerek oluşan sisteme ait matris elemanları sırasıyla aşağıdaki gibidir;

$$\langle \phi_i^a | H - E_{HF} | \phi_j^b \rangle = \varepsilon_a \delta_{ab} \delta_{ij} - \varepsilon_i \delta_{ij} \delta_{ab} + \langle ab | ij \rangle - \langle ai | bj \rangle, \quad (3.67)$$

$$\langle \phi_i^a | H - E_{HF} | \phi_j^b \rangle = \langle ab | ij \rangle. \quad (3.68)$$

Buradaki (3.67) ifadesi CIS matrise dahil olan matris elemanlarının spinleri aynı olan durumu için (3.68) ifadesi ise farklı spinlere sahip matris elemanları için kullanılır (Ek.8). Bu matris elemanları hesaplanarak CIS matrisinde yerine konulduğunda oluşan matrisin köşegenleştirilmesinden öz değerler elde edilir. Bu öz değerler uyarılmış seviyelerin enerjilerini göstermektedir. Tekli uyarılmış geçişleri gösteren bir şekil aşağıda Şekil 5’de verilmiştir.



Şekil 5. Tekli Uyarılmış Slater determinantların oluşturulma şeması.



## BÖLÜM 4

## ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Tezde sunulan tüm etkileşimleri hesaplamadan önce Mathematica 6.0 programlama dilinde yazılmış HFR programı periyodik tablodaki tüm kapalı kabuklar ve 2. satırdaki açık kabuklar için test edilmiştir. Tezin ana konusu olan kesir indisli Coulomb etkileşim potansiyelini kapalı ve açık kabuklu atom sistemlerine ve onları iyon durumlarına uygulayacağımız için özellikle açık kabuk durumunda HFR denklemlerinde yer alan çiftlenim –izdüşüm katsayılarının önceden bulunması gerekmektedir. Bu tür bir çalışma enerjinin (3.12) de belirtilen genel ifadesini ve (3.11) deki beklenen değer ifadesi karşılaştırılarak periyodik tablonun 2. satırındaki açık kabuklu atomlar ve onların uyarılmış elektron dizilime karşı gelen durumları için çiftlenim –izdüşüm katsayıları bulunmuştur (Çizelge 1 ve 3). Aynı zamanda bulunan bu katsayılar aracılığıyla sistemin hesaplanan orbital ve toplam enerjileri Çizelge 2 ve 4’de verilmiştir. Aynı zamanda incelenen terime karşı gelen determinant dalga fonksiyonları ve mikro durumların dağılım tablosu Ek. 7’de görülebilir.

Çizelge 1.  $C(1s^2 2s^1 2p^3, ^5S)$  elektron dizilimi için  $A_{kl}^{ij}$  ve  $B_{kl}^{ij}$  çiftlenim –izdüşüm katsayıları

$i j$	$k l$	$A_{kl}^{ij} = A_{ij}^{kl}$	$B_{kl}^{ij} = B_{ij}^{kl}$
1 1	1 1	1	1
	2 2	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
	3 3	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
	4 4	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
	5 5	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
2 2	3 3	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$
	4 4	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$
	5 5	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$
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 2.  $C(1s^2 2s^1 2p^3, ^5S)$  temel durumdaki Slater tipli fonksiyonlar için yörüngesel enerji, toplam enerji ve çizgisel birleşim katsayıları (atomik birimlerde)

$\chi_q$	$\zeta_q$	$\varepsilon_1 = \varepsilon_{1s}$ -11,2672	$\varepsilon_2 = \varepsilon_{2s}$ -0,4598	$\varepsilon_3 = \varepsilon_{2p_x}$ -0,2223	$\varepsilon_4 = \varepsilon_{2p_z}$ -0,2223	$\varepsilon_5 = \varepsilon_{2p_y}$ -0,2223
$\chi_1 = C(1s)$	5,6767	-0,9968	-0,2501	0,0000	0,0000	0,0000
$\chi_2 = C(2s)$	1,6639	-0,0136	1,0276	0,0000	0,0000	0,0000
$\chi_3 = C(2p_x)$	1,5820	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000
$\chi_4 = C(2p_z)$	1,5820	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000
$\chi_5 = C(2p_y)$	1,5820	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000
Toplam enerji		Kinetik enerji			Viryal oranı	
-37,526299		37,502725			-2,00063	

Çizelge 3.  $N(1s^2 2s^1 2p^3 3s^1, ^6S)$  elektron dizilimi için  $A_{kl}^{ij}$  ve  $B_{kl}^{ij}$  çiftlenim –izdüşüm katsayıları

$i j$	$k l$	$A_{kl}^{ij} = A_{ij}^{kl}$	$B_{kl}^{ij} = B_{ij}^{kl}$
1 1	1 1	1	1
	2 2	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
	3 3	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
	4 4	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
	5 5	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
	6 6	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
2 2	3 3	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$
	4 4	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$
	5 5	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$
	6 6	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$
3 3	4 4	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$
	5 5	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$
	6 6	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$
4 4	5 5	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$
	6 6	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$
5 5	6 6	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$

Çizelge 4.  $N(1s^2 2s^1 2p^3 3s^1, {}^6S)$  temel durumdaki Slater tipli fonksiyonlar için yörüngesel enerji, toplam enerji ve çizgisel birleşim katsayıları (atomik birimlerde)

$\chi_q$	$\zeta_q$	$\varepsilon_1 = \varepsilon_{1s}$ -15,9754	$\varepsilon_2 = \varepsilon_{2s}$ -0,7594	$\varepsilon_3 = \varepsilon_{2p_x}$ -0,4538	$\varepsilon_4 = \varepsilon_{2p_z}$ -0,4538	$\varepsilon_5 = \varepsilon_{2p_y}$ -0,4538	$\varepsilon_6 = \varepsilon_{3s}$ -0,0718
$\chi_1 = C(1s)$	6,6776	-0,9966	-0,2501	0,0000	0,0000	0,0000	0,0540
$\chi_2 = C(2s)$	2,0817	-0,0137	1,0276	0,0000	0,0000	0,0000	-0,2209
$\chi_3 = C(2p_x)$	2,0982	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$\chi_4 = C(2p_z)$	2,0982	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000
$\chi_5 = C(2p_y)$	2,0982	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000
$\chi_6 = C(3s)$	0,6740	0,0021	0,0075	0,0000	0,0000	0,0000	1,0241
Toplam enerji		Kinetik enerji			Viryal oranı		
-53,807946		53,768360			-2,00073		

(3.39) eşitliği ile ifade edilen kesir indisli Coulomb etkileşim potansiyelinin elektron –çekirdek etkileşmesini ifade eden integralde dikkate alınmasıyla elde edilen matris elemanlarının HFR denklemler sisteminde yerine konularak çözülmesiyle elde edilen toplam enerji ve viryal oranının sonuçlarını Çizelge 5’de görebiliriz. Çizelge 5’den görüldüğü gibi 3. sütun da verilen enerjiler bu tezde bağışlı potansiyel olarak da adlandırdığımız kesir indisli hesaplamaları göstermektedir. Bu çizelgeye bakıldığında enerjinin, atomun çekirdek yüküne bağlı olduğu görülmektedir. Bu bağımlılık Şekil 6’de açık bir şekilde görülebilir. Bu hesaplamalarda ikili baz fonksiyonu seçilerek hesaplamalar yapılarak literatürde var olan enerji ve viryal değerleriyle karşılaştırma yapılmıştır. Varılan sonuç, her ne kadar potansiyelin kuvvetini ifade eden kesir indis değeri küçük olsa da hesaplamalarda bu küçük değişim enerjide oldukça iyi sonuçlar doğurmuştur. Çizelge 5 için yapılan hesaplamalar da literatürde var olan dalga fonksiyonuna ait perdelenme sabitleri (Thakkar ve ark., 1993) dikkate alınmıştır. Çizelge 5’deki 1. ve 5. sütun da ki değerler literatürde de mevcuttur (Koga ve ark., 2000). Sütun 1 için, yazılan HFR programı ayrıca denenmiştir ve programın doğruluğu denetlenmiştir. Sütun 5 deki HF sayısal değerler kuantum kimyasında ki elektronik yapı incelemelerinde referans noktası olarak seçilir. He atomu için bulunan bağışlı potansiyel sonuçları bu sayısal değerlerden de iyidir. Ayrıca, bölüm 1 de belirtildiği gibi dalga fonksiyonuna bağlı bağışım yöntemi bağışlı potansiyel dikkate alınarak uygulanmıştır. Bu iki farklı bağışım yöntemlerini birlikte dikkate alındığında çok

Çizelge 5. He atomu ve izo-elektronik serisi için ikili baz yaklaşımında tam indisli (E) ve kesir indisli (E') Coulomb potansiyeli için temel durum enerjisi ve viriyal oranı (atomik birimlerde)

Atom	-E <sup>a</sup>	-V.R.	-E'	-V.R.	-E <sub>NHF</sub>	ΔE <sub>CIP-NHF</sub>
He	2,861 672 626	2,000 000 007	2,861 673 178	2,000 000 689	2,861 679 996	0,000 006 818
Li <sup>+</sup>	7,236 412 450	1,999 999 997	7,236 414 503	1,999 999 827	7,236 415 201	0,000 000 698
Be <sup>2+</sup>	13,611 297 302	2,000 000 174	13,611 301 980	2,000 000 470	13,611 299 43	-0,000 002 550
B <sup>3+</sup>	21,986 232 338	2,000 000 154	21,986 240 886	2,000 000 346	21,986 234 47	-0,000 006 416
C <sup>4+</sup>	32,361 190 620	1,999 999 943	32,361 204 375	2,000 000 142	32,361 192 88	-0,000 011 495
N <sup>5+</sup>	44,736 161 562	2,000 000 063	44,736 181 938	2,000 000 261	44,736 163 96	-0,000 017 979
O <sup>6+</sup>	59,111 140 162	1,999 999 904	59,111 168 636	2,000 000 028	59,111 142 70	-0,000 025 936
F <sup>7+</sup>	75,486 123 744	1,999 999 636	75,486 161 846	1,999 999 823	75,486 126 41	-0,000 035 437
Ne <sup>8+</sup>	93,861 110 750	2,000 000 001	93,861 160 061	2,000 000 170	93,861 113 52	-0,000 046 542

<sup>a</sup> Thakkar ve ark., 1993

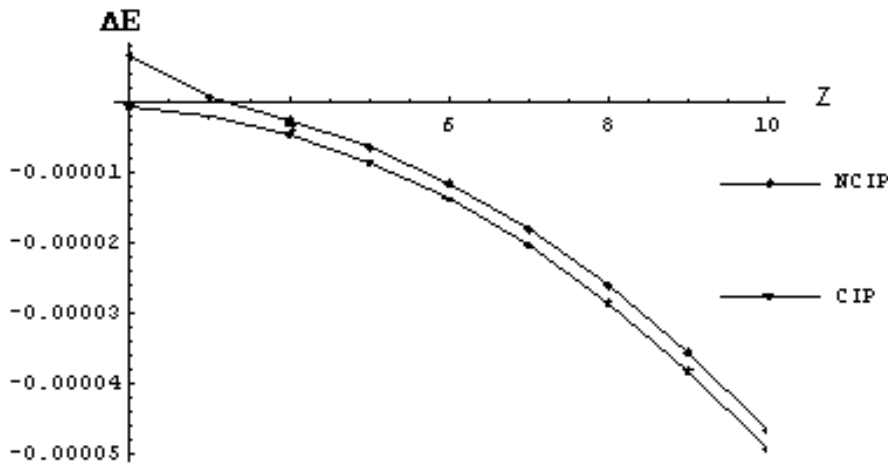
daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bu dalga fonksiyonuna bağlı bağlaşım yöntemleri olarak CID ve CCD yaklaşımları incelenmiştir. Bu yaklaşımlarla ilgili sonuçlar Çizelge 6'daki gibidir. Daha ileri ki çalışmalarda bunlara tekli geçişlerde eklenerek CISD ve CCSD gibi yaklaşımlar da dikkate alınacaktır.

Çizelge 6. He atomu ve izo-elektronik serisi için CCD ve CID yaklaşımında tam indisli (E) ve kesir indisli (E') Coulomb potansiyeli için temel durum enerjisi ve viriyal oranı (atomik birimlerde)

Atom	CID			CCD		
	-E	-E'	-ΔE <sub>E'-E</sub>	-E	-E'	-ΔE <sub>E'-E</sub>
He	2,889 193 587	2,889196 324	0,000 002 737	2,875 433 107	2,875435 862	0,000002 755
Li <sup>+</sup>	7,261 670 088	7,261 674 422	0,000 004 334	7,249 041 269	7,249045 668	0,000004 399
Be <sup>2+</sup>	13,635 617 878	13,635624 150	0,000 006 273	13,623 457 589	13,623463 804	0,000006 214
B <sup>3+</sup>	22,010 039 596	22,010 047 540	0,000 007 944	21,998 135 967	21,998143 862	0,000007 895
C <sup>4+</sup>	32,384 673 673	32,384 683 217	0,000 009 543	32,372 932 146	32,372941 686	0,000009 540
N <sup>5+</sup>	44,759 422 422	44,759 433 745	0,000 011 323	44,747 791 992	44,747803 267	0,000011 274
O <sup>6+</sup>	59,134 237 473	59,134 250 336	0,000 012 862	59,122 688 817	59,122701 707	0,000012 889
F <sup>7+</sup>	75,509 096 100	75,509 110 484	0,000 014 384	75,497 609 922	75,497624 417	0,000014 495
Ne <sup>8+</sup>	93,883 987 356	93,884 003 735	0,000 016 380	93,872 549 053	93,872565 390	0,000016 338

Şimdiye kadar elde edilen sonuçlar elektron –çekirdek etkileşmesini ifade eden potansiyel için yapılmıştır ve potansiyeldeki r nin kuvveti kuantum mekaniksel viryal kuramına göre tesbit edilerek bulunmuştur. Bulunan bu değer sıfırdan küçük bir değerdir ve değeri -0.000 0001 dir. Bunu tam indisli potansiyelin kuvveti olan 1 den çıkardığımızda,

$1 - \mu^* = 1 - (-0,0000001) = 1,0000001$  sonucu elde edilir ki bu elde edilen sonuç ise 1'e çok yakındır. Bu sonucu yorumlayacak olursak, saf Coulomb potansiyeli sadece hidrojen atomu için yani bir tane elektron ve bir tane protonun etkileşimi için önerilmiştir. Buradan bakıldığında çok elektronlu veya çok nükleonlu çekirdek etkileşim potansiyelinde küçük değişimleri gözlemlemek kaçınılmazdır. Bundan sonraki sunulacak araştırma bulguları elektronlar arası bağlaşımlı potansiyeli de dikkate alınarak tartışılacaktır. Bunun için ise “bir bölge toplama” kuramının uygulanmasıyla elde edilen sonuçları tartışacağız.



Şekil 6. Çekirdek yüküne bağlı olarak  $\Delta E_{CIP-NHF}$  ve  $\Delta E_{NCIP-NHF}$  farkları.

Bölüm 3 de belirtildiği gibi elektronlar arası kesir indisli etkileşim potansiyelini ifade etmek için “bir bölge toplama” kuramından faydalanmalıyız. Yani bağlaşımlı etkileşim potansiyelini bu kuramdan faydalanarak ifade etmek zorundayız. Öncelikle bu kuramı inceleyip doğruluğu test etmek için (3.37) eşitliği ile verilen ifadeyi (3.30) inde yerine yazıp (3.31)'de integralleme yaptığımızda çıkan matris elemanında sonlu seriye verilecek değer arttıkça elde edilen sonuçların literatürdeki değerlerle uyum sağlaması gerekmektedir. Böyle bir çalışma yapılarak kuramın çalıştığı gösterilmiştir. Bununla ilgili sonuçların yer aldığı Çizelge 7, 8 ve 9'a baktığımızda, sonuçların matris elemanına ait olan seriyi artırmamızla literatüre daha da yakınlaştığını görmekteyiz. “bir bölge toplama” kuramını kullanarak kesir indisli Coulomb

Çizelge 7.  $I_{100,100}^{100,100}$  (1.6875, 1.6875; 1.6875, 1.6875; 1.6875) elektron –elektron etkileşim integralinin “bir bölgeyi toplam” kuramından yararlanılarak  $N = N_1 = N_2$  üst limitine bağlı olarak  $\eta = 1.6875$  değerlerindeki He atomunun yakınsaklığı (atomik birimlerde)

N	$\alpha = 1$	$\alpha = 0$
Beklenen Değer : 1,0546875		
8	1,0554587886250744	1,0536302637288344
9	1,0543921491891695	1,0550780859629754
10	1,0547986305141421	1,0545446126026263
11	1,0546462188313797	1,0547393649060268
12	1,0547026710850105	1,0546687737514730
13	1,0546819892979897	1,0546938312093062
14	1,0546897025960789	1,0546846137651755
15	1,0546873135342594	1,0546829019626784
16	1,0546886389724932	1,0546499075444444
17	1,0546891626352135	1,0547186259786940
18	1,0546583162999923	1,0543808550282847
19	1,0546523488615094	1,0546856214662048
20	1,0495522459750646	1,0546850143170658

Çizelge 8.  $I_{100,100}^{100,100}$  (3.68478, 3.68478; 3.68478, 3.68478; 3.68478) elektron –elektron etkileşim integralinin “bir bölgeyi toplam” kuramından yararlanılarak  $N = N_1 = N_2$  üst limitine bağlı olarak  $\eta = 3.68478$  değerlerindeki Be atomu için yakınsaklık testi (atomik birimlerde)

N	$\alpha = 1$	$\alpha = 0$
Beklenen Değer :2,3029875		
8	2,2986771096274623	2,3091675819329396
9	2,3046716652370094	2,3006789470198896
10	2,3023425797728123	2,3038403729391916
11	2,3032301612895484	2,3026754983851564
12	2,3028973649196587	2,3031007331327373
13	2,3030206317774855	2,3029466263899394
14	2,3029755255164446	2,3030019377895314
15	2,3029917146302523	2,3029503468569617
16	2,3029870691639193	2,3028132701338113
17	2,3029966093695293	2,3029804247817083
18	2,3029872148793427	2,3029872534507376
19	2,3029871473647824	2,3029872214783753
20	2,3029873479365414	2,3029874147935476

Çizelge 9.  $I_{100,100}^{200,200}$  (3.68478, 3.68478; 0.95603, 0.95603; 3.68478) elektron –elektron etkileşim integralinin “bir bölgeci toplam” kuramından yararlanılarak  $N = N_1 = N_2$  üst limitine bağlı olarak  $\eta = 3.68478$  değerlerindeki Be atomu için yakınsaklık testi (atomik birimlerde)

N	$\alpha = 1$	$\alpha = 0$
Beklenen Değer : 0,47578700068746377		
8	0,47152788105731247	0,5162606786193606
9	0,47746399764885443	0,4597916199724068
10	0,47514343990783914	0,48191608510873607
11	0,47602948134704093	0,47348589857693923
12	0,47569689377502345	0,47663863492323344
13	0,47582012789507644	0,47547516809788704
14	0,47577502912645286	0,47590023530187864
15	0,47579148797285665	0,47574611425125113
16	0,47580974664560927	0,47580113300114135
17	0,47582146765897432	0,47577944001614014
18	0,47578724657981347	0,47578436971354264
19	0,47578723587413148	0,47578249734657915
20	0,47578743657812587	0,47578324698715647

etkileşim potansiyeli ifadesinin elde etmek için (1.6) de önerilen  $\psi_{nlm}^{\alpha}(\zeta, \vec{r})$  tam birim boylu fonksiyonlar sistemi kullanılır. Bu matris elemanı atom durumu için elde edilmiştir ve HFR denklemler sisteminde dikkate alınarak bir önceki çalışma da hesaplanan atomlar kesir indisli elektron –çekirdek etkileşmesine ek olarak iki elektronlu kesir indisli etkileşim ifadesi de eklenerek toplam enerji, yörüngesel enerji ve viryal hesaplanmıştır. Burada etkileşim potansiyeline ait kesirli indis  $\mu^*$  için izlenen yol bir önceki çalışmada izlenen yol ile aynıdır. HFR denklemleri “bir bölgeci toplama” kuramı kullanılarak elde edilen matris elemanlarına ait olan  $\alpha$  nın 1 ve 0 değerleri için çözülmüştür. Elde edilen matris elemanları olan sırasıyla (3.47) ve (3.48) eşitliklerine baktığımızda, eşitliklerin sol tarafı  $\alpha$  ya bağlı olmadığı için  $\psi_{nlm}^{\alpha}(\zeta, \vec{r})$  ’nın tam fonksiyon olma özelliğinden dolayı  $\alpha$  nın herhangi tam değerinde bulunacak sonuçlar aynı olmalıdır. Bununla ilgili yakınsaklık testi elektron –çekirdek etkileşimini ifade eden denklem (3.47) de ifade edilen integral için Çizelge 10’da görülebilir. Çizelge 10. incelendiğinde serinin üst sınırını arttırdığımızda  $\alpha$  ’nın farklı değerlerinde birbiri ile örtüşen değerler elde edilmiştir. Aynı zamanda (3.47) ve (3.48) eşitlikleri için farklı  $\eta$  ve  $\mu^*$  değerlerinde integral sonuçları Çizelge 11 ve 12 de sırasıyla gösterilmiştir.

Çizelge 10.  $I_{100,100}^{\mu^*00}$  (1.6875,1.6875) kesir indisli elektron –çekirdek etkileşim integralinin (Denklem (3.47)) M üst limitine bağlı olarak  $\mu^* = -0,0000001$  ve  $\eta = 1,6875$  değerlerindeki yakınsaklığı (atomik birimlerde)

M	$\alpha = 1$	$\alpha = 0$
8	1,6899864171278691	1,6863284375634993
9	1,6878525960341857	1,6878525946223335
10	1,6878525969663660	1,6873445389888477
11	1,6875477739393160	1,6875477339723042
12	1,6875478189054434	1,6874798338941340
13	1,6875065908857260	1,6875059011928790
14	1,6875072941964200	1,6874950428025894
15	1,6875056665920500	1,6874935040910757
16	1,6875211617834363	1,6874595755706632
17	1,6875596430783313	1,6874465860803136
18	1,6877287314979290	1,6872958918449603
19	1,6873541487695765	1,6877826521425950
20	1,6878561906967310	1,6877857011226410

Çizelge 11. Kesir indisli elektron –çekirdek etkileşim integralinin,  $\nu = \sigma = 0, \xi = 0,$   $\eta = 1,6875$  ve seri limiti M=20'deki değeri (atomik birimlerde)

$n_1$	$l_1$	$m_1$	$\zeta_1$	$n'_1$	$l'_1$	$m'_1$	$\zeta'_1$	$-\mu^*$	Denklem (3.47)	
									$\alpha = 1$	$\alpha = 0$
1	0	0	2.4579	2	0	0	3.4789	0.0000001	1.919340005134850	1.918632796176950
2	1	0	5.6874	3	1	0	7.4569	0.001	2.632173487040100	2.631091643613600
4	2	-1	5.9859	3	2	-1	1.4659	0.0001	0.078644469397250	0.078267417191865
5	3	2	3.4898	4	3	2	8.6235	0.01	0.298087841655000	0.298570625314055
5	4	-2	5.6234	5	4	-2	5.6234	0.00001	1.122219361504545	1.118441922430145

Çizelge 12. Kesir indisli elektron –elektron etkileşim integralinin,  $\nu = \sigma = 0, \xi = 0$  ve seri limit değerleri M=20,  $N = N_1 = N_2 = 15$ 'deki değerleri (atomik birimlerde)

$n_1 l_1 m_1 \zeta_1$	$n'_1 l'_1 m'_1 \zeta'_1$	$n_2 l_2 m_2 \zeta_2$	$n'_2 l'_2 m'_2 \zeta'_2$	$-\mu^*$	$\eta$	Denklem (3.48)	
						$\alpha = 1$	$\alpha = 0$
210 2.52	2 1 0 2.52	3 2 -1 1.45	3 2 -1 1.45	0.001	1.78	0.449541897984268	0.449772559480317
100 3.40	1 0 0 3.40	3 1 0 2.10	3 1 0 2.10	0.002	2.42	0.710716484131786	0.710316618314365
42-1 2.48	4 2 -1 2.48	2 1 0 3.56	2 1 0 3.56	0.008	3.24	0.615519195457324	0.615174188944497
630 4.25	6 3 0 4.25	5 2 0 1.59	5 2 0 1.59	0.010	0.65	0.300404206684493	0.306876698004090

HFR hesaplamalarında hesaplanan toplam enerjiye en büyük katkı Hamilton işlemcisindeki tek elektronlu matris elemanlarından gelir ve bu matris elemanlarının integral değerleri negatiftir. Bu yüzden bu tek elektronlu matris elemanlarında yapılacak değişiklikler önemli değişimler yaratabilmektedir. Fakat iki elektronlu etkileşimin doğasından dolayı matris elemanın integral değeri sıfırdan büyüktür. Dolayısıyla kesir



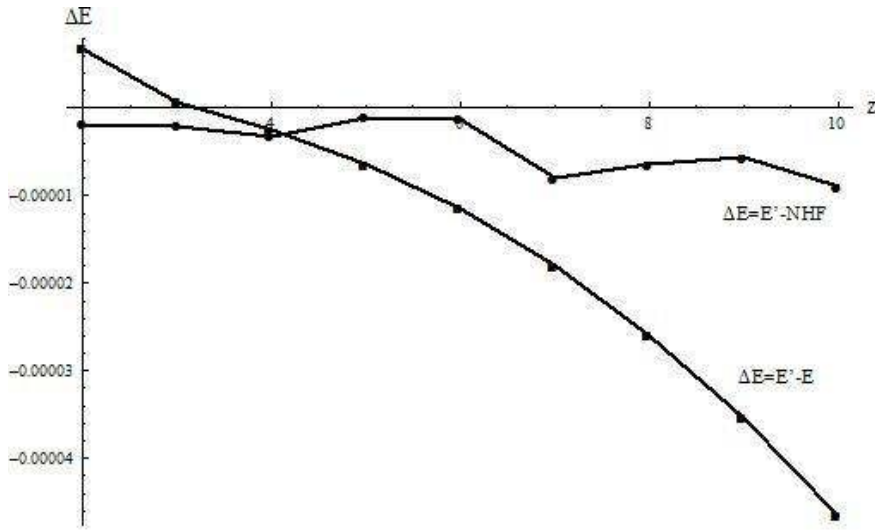
indisli Coulomb etkileşim potansiyelini iki elektronlu integral için uyguladığımızda integrallerdeki iyileşme HFR denklemlerinin hesaplanması sonucu elde edilen toplam enerjiye pozitif katkı yapmaktadır. Doğaldır ki toplam enerji, sadece tek elektronlu kesir indisli Coulomb potansiyeli dikkate aldığımızda elde ettiğimiz enerjiden biraz yukarıda çıkacaktır ve hesaplamalar sonucu da bunu göstermektedir (Çizelge 13). Sonuçların iyi olması (3.47) ve (3.48) eşitlikleri ile verilen ifadelerdeki serilerin üst sınırına bağlıdır. Biz buradaki hesaplamalarda  $\mu^* = -0,0000001$  değeri için hesaplama zamanına ve hassasiyete bağlı olarak  $M=25$ ,  $N_1 = N_2 = 20$  alınmıştır. Bu tezde yeniden hesaplanan değerler Çizelge 10'da verilmiştir. Şekil 7 incelendiğinde bu tez çalışmasında hesaplanan enerji değerleri ile literatürde var olan değerler arasındaki farkların çekirdek yüküne bağlı olarak nasıl davrandığı görülebilir. Hamiltoniyen aynı zamanda çekirdek yükünü de içerdiği için,  $Z'$ 'nin artması enerjide kendisini göstermektedir.

Çizelge 13. He atomu ve izo-elektronik serisi için ikili baz yaklaşımında tam indisli ( $E$ ) ve kesir indisli ( $E'$ ) Coulomb potansiyeli için temel durum enerjisi ve viriyal oranı  $M=25$ ,  $N_1 = N_2 = 20$ ,  $\mu^* = -0,0000001$  ve  $\alpha = 1$  ve  $0$  (atomik birimlerde)

Atom	- E'	-V.R.	-E <sup>b</sup>	-V.R.	-E <sub>NHF</sub>	-ΔE <sub>E-NHF</sub>
He	2,861 675 465	2,000 000 035	2,861 673 655	2,000 000 000	2,861 679 996	-0,00000453
Li <sup>+</sup>	7,236 416 217	1,999 999 999	7,236 414 158	2,000 000 002	7,236 415 201	0,00000101
Be <sup>2+</sup>	13,611 302 368	2,000 000 056	13,611 299 131	1,999 999 999	13,611 299 43	0,00000293
B <sup>3+</sup>	21,986 235 284	1,999 999 999	21,986 234 247	1,999 999 993	21,986 234 47	0,00000081
C <sup>4+</sup>	32,361 193 801	2,000 000 003	32,361 192 531	2,000 000 002	32,361 192 88	0,00000092
N <sup>5+</sup>	44,736 171 745	2,000 000 005	44,736 163 721	2,000 000 006	44,736 163 96	0,00000778
O <sup>6+</sup>	59,111 149 071	2,000 000 002	59,111 142 608	2,000 000 000	59,111 142 70	0,00000637
F <sup>7+</sup>	75,486 131 963	2,000 000 000	75,486 126 305	1,999 999 988	75,486 126 41	0,00000555
Ne <sup>8+</sup>	93,861 122 513	2,000 000 000	93,861 113 501	1,999 999 999	93,861 113 52	0,00000899

<sup>b</sup> Thakkar ve ark., 1993

Çizelge 14'de ise Be atomu ve izo-elektronik serisi için sonuçlarını görebiliriz. Şu ana kadar yapılan hesaplamalar minimal baz ve ikili baz seti kullanarak yapılmıştır. Daha verimli sonuçlar elde etmek ve hassasiyeti arttırmak için genişletilmiş baz setleri de kullanılmıştır. Bu baz setleri, minimal baz seti sayısı 10 olan Ne, ve F- için en çok 60 en az 19 olarak, minimal baz seti sayısı 2 olan Be, Li-, B+ için ise en çok 49 en az 8 adet genişletilmiş baz seti seçilmiştir. Bu baz setleri için gerekli parametreler (Ek.11) literatürden (Ema, 2002) alınarak HFR denklemleri için saf Coulomb potansiyeli ve



Şekil 7. Çekirdek yüküne bağlı olarak  $\Delta E_{E'-E}$  and  $\Delta E_{E'-NHF}$  farkları.

Çizelge 14. Be atomu ve izo-elektronik serisi için ikili baz yaklaşımında tam indisli (E) ve kesir indisli ( $E'$ ) Coulomb potansiyeli için temel durum enerjisi ve viriyal oranı  $M=25$ ,  $N_1 = N_2 = 20$ ,  $\mu^* = -0,0000001$  ve  $\alpha = 1$  ve 0 (atomik birimlerde)

Atom	-E'	-V.R.	-E <sup>c</sup>	-V.R.
Be	14,573 154 218	1,999 999 999	14,573 009 49	2,000 000 000
B <sup>+</sup>	24,237 981 254	2,000 000 000	24,237 575 176	2,000 000 000
C <sup>2+</sup>	36,409 455 786	1,999 999 999	36,408 495 318	1,999 999 999
N <sup>3+</sup>	51,084 144 547	1,999 999 999	51,082 316 954	2,000 000 000
O <sup>4+</sup>	68,259 473 214	1,999 999 999	68,257 710 563	1,999 999 999
F <sup>5+</sup>	87,937 147 563	2,000 000 000	87,934 053 053	2,000 000 000
Ne <sup>6+</sup>	110,115 473 763	2,000 000 000	110,111 012 76	2,000 000 000

<sup>c</sup> Thakkar ve ark., 1993

Çizelge 15. Tam indisli Coulomb potansiyeli durumunda elde edilen HFR ve bağışlımlı enerji değerleri (atomik birimlerde)

Açıklama			-E <sub>HFR</sub>	-E <sub>CISD</sub>	-E <sub>CCSD</sub>
Atom	Baz seti	Durum			
Be	4 (1s)	<sup>1</sup> S	14,5730094946	14,5871506221	14,5871532170
Be	7 (1s)	<sup>1</sup> S	14,5730212216	14,5742483546	14,5915902705
Be	2(1s) 2(2s)	<sup>1</sup> S	14,5478885920	14,5635464546	14,5635664191
Be	4(1s) 3(2s)	<sup>1</sup> S	14,5730227058	14,5902889775	14,5903323018
Be	6(1s) 1(2s)	<sup>1</sup> S	14,5730231600	14,5915702165	14,5916163099
Be	7(1s) 1(2s)	<sup>1</sup> S	14,5730231778	14,5916373224	14,5916858482
Be	2(1s) 3(2s) 1(3s)	<sup>1</sup> S	14,5730211274	14,5904256032	14,5904695617
Ne	2(1s) 2(2s) 2(2p)	<sup>1</sup> S	128,5358663782	128,648321125	128,649693292

bağışlımlı etkileşim potansiyeli için CCSD yaklaşımları da eklenerek yukarıda belirtilen atomlar hesaplanmıştır. Be atomu ve Ne atomları için kullanılan aynı simetriye sahip atomları için genişletilmiş baz fonksiyonları kullanılarak HF, CISD ve CCSD hesaplama

sonuçları Çizelge 15’de verilmiştir. Bu sonuçlar Çizelge 16 ve 17 ile verilen sonuçlarla karşılaştırılabilir. Çizelge 16 ve 17’de gösterilen sonuçlara bakıldığında sonuçların en iyi hesaplama yöntemleriyle bulunan sonuçlara ne kadar yakın olduğu görülebilir (<http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>). Bu yakınlık incelenen baz setinin sayısına bağlıdır. Bağlaşımlı etkileşim potansiyeli etkinliğini burada da göstermektedir. Çizelge 16 ve 17’de ise sırasıyla HF ve CCSD sonuçları gösterilmiştir. Bu tür dalga fonksiyonuna dayalı bağlaşım hesaplamaları HFR çözüldükten sonra bulunan bilinmeyen katsayıların tekrar (3.1) eşitliğinde yerine konularak dört indisli integral dönüşümü yapılarak elde edilir. Yapılan bu dönüşüm sonucu ortaya çıkan moleküler fonksiyonumuz (3.64), (3.65) ve (3.66) dalga fonksiyonlarında yerine konularak elektron bağlaşımlı hesaplamalar yapıldı. Aynı zamanda kullanılan bu baz setleri, polarize baz setleri olduğu için moleküler özellik hesaplamalarındaki yeterliliği test edilmiştir (Ema, 2002).

Çizelge 16. Genişletilmiş baz kullanılarak elde edilen HF sonuçları (atomik birimlerde)

Durum $^1S$		$-E_{HF}$			$-E_{HF}$		
Atom	Dizilim	VB1	VB2	VB3	CVB1	CVB2	CVB3
He	$1s^2$	2,8616672100	2,8615958100	2,8616728400			
Be	$\dots 2s^2$	14,5729763744	14,5729849868	14,5730086386	14,5729927102	14,5730007422	14,5730120222
Ne	$\dots 2s^2 2p^6$	128,5452342558	128,5462652874	128,546838	128,5454603132	128,875515	128,899681
Li <sup>-</sup>	$\dots 2s^2$	7,4166508044	7,4281770618	7,4281822376	7,4175491198	7,4281778779	7,4281838606
B <sup>-</sup>	$\dots 2s^2$	24,2374293050	24,2375459576	24,237567	24,2374303654	24,2375468268	24,340506
F <sup>-</sup>	$\dots 2s^2 2p^6$	99,4224674310	99,4591252956	99,459303	99,4245648646	99,791259	99,810882

Çizelge 17. Kesir indisli potansiyel yaklaşımında genişletilmiş baz kullanılarak elde edilen HF ve CCSD sonuçları (atomik birimlerde)

Durum $^1S$		$-E_{HF}$			$-E_{CCSD}$		
Atom	Dizilim	VB1	VB2	VB3	VB1	VB2	VB3
He	$1s^2$	2,86193047630	2,86195170640	2,86241841803	2,8978504162	2,89985416868	2,9025418717
Be	$\dots 2s^2$	14,5730124118	14,5735418812	14,5754814282	14,632187658	14,6335418780	14,638541808
Li <sup>-</sup>	$\dots 2s^2$	7,41761481627	7,42951114821	7,42917175073	7,4515418287	7,47254816880	7,47754808008
B <sup>-</sup>	$\dots 2s^2$	24,2379176276	24,2394182827	-	24,320241894	24,3221487198	-

Çizelge 18. He ve Be atomları için küresel simetrisinin dikkate alınmadığı durumda DZ yaklaşımında  $M=25$ ,  $N_1 = N_2 = 20$  and  $\alpha = 0$  ve 1 değerleri için elde edilen HFR enerji değerleri (atomik birimlerde)

$\mu^* = 0$	$V$	$\sigma$	$E_{HFR}$
He	0	0	2,86167263 <sup>c</sup>
	1	0	2,84532476
	2	0	2,84314675
	2	1	2,84067514
Be	0	0	14,5730094 <sup>c</sup>
	1	0	14,5551347
	2	0	14,5526471
	2	1	14,5514697

<sup>c</sup>Koga ve ark., 2000

Yukarıda Çizelge 18’de verilen sonuçlar küresel olmayan simetri durumunda elde edilen sonuçları göstermektedir. Çizelge 18’deki sonuçlar incelendiğinde küresel simetri durumunda elde edilen sonuçlardan daha yukarıda enerji değerleri elde edilmiştir. Çizelge 19 ve 20’de uyarılmış seviyelerinin enerjilerinin tam ve kesir indisli potansiyel yaklaşımında ki sonuçları incelenebilir. Çizelge 19 ve 20’de gösterilen sayısal değerler elektronun bulunduğu yörüngeden bir diğer yörüngeye uyarılmak için gerekli bağlanma enerjisine karşı gelmektedir.

Çizelge 19. Kesir indisli potansiyel yaklaşımında genişletilmiş baz kullanılarak elde edilen uyarılmış seviyelerin enerjileri (atomik birimlerde)

CVB1			
$\mu^* = 0$		$\mu^* = -0,0000001$	
Be	Li	Be	Li
0,00000000	0,00000000	0,00000000	0,00000000
0,28142277	0,13857580	0,28132548	0,13314685
0,36656536	0,20224919	0,36548140	0,20148180
1,99637263	1,02379559	1,98406405	1,02024814
2,06773880	1,05002795	2,06141842	1,04554807
4,56866899	2,23800373	4,56254187	2,23624841
4,64121399	2,31584317	4,64014154	2,31314879
5,87453783	2,89855541	5,87324847	2,89424846
6,17085817	3,08237912	6,16854811	3,07864237
12,37998192	6,11407074	12,37542178	6,11010479
12,42348719	6,13001403	12,42148813	6,12614781
15,35622454	7,29324206	15,35454805	7,29021457
16,10658075	7,84516837	16,10544786	7,84146725
85,87549944	42,34095393	85,87554860	42,33647891
85,92759082	42,37881367	85,91954680	42,37147831
88,02915305	42,90421477	88,02624184	42,90214737
88,64288140	43,36363851	88,64201884	43,35934874

Çizelge 20. Kesir indisli potansiyel yaklaşımında genişletilmiş baz kullanılarak elde edilen uyarılmış seviyelerin enerjileri (atomik birimlerde)

VB1			
$\mu^* = 0$		$\mu^* = -0,0000001$	
Be	Li	Be	Li
0,00000000	0,00000000	0,00000000	0,00000000
0,28950249	0,14945569	0,28713657	0,14864325
0,37807855	0,21357378	0,37643578	0,21246357
2,56821144	1,26000336	2,56846792	1,25367126
2,63863528	1,28532331	2,63547963	1,28467589
4,56977725	2,24065671	4,56743687	2,23943675
4,64413314	2,31919966	4,64136578	2,31746582
6,26690796	3,02611636	6,26676235	3,02602468
6,69990312	3,28952575	6,69749635	3,28635472
26,86802344	12,9012662	26,86746994	12,89647934
26,92635702	12,9285836	26,92356912	12,92714367
29,37488684	13,7256003	29,37395214	13,72365412
30,28979458	14,4222328	30,28654723	14,42146572

## **BÖLÜM 5 SONUÇLAR VE ÖNERİLER**

Bu tezde literatürde daha önce dikkate alınmayan kesir indisli Coulomb etkileşim potansiyeli için HFR yaklaşımında bazı atomlar için enerjiler ve özellikler hesaplanmıştır. Ayrıca bu hesaplamalarda genişletilmiş baz setleri ve dalga fonksiyonuna bağlı elektron bağlaşım yöntemleri de ek olarak bu potansiyel için uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyumludur ve bağlaşımlı etkileşim potansiyeli ile yapılan hesaplamalar da daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Buradan çıkarabileceğimiz sonuç, Hamilton işlemcisine ait olan tek elektronlu etkileşim potansiyelinin de dikkate alınan bağlaşımlı yaklaşım, iki elektronlu etkileşim potansiyelinde dikkate alınandan daha etkili olmuştur. Yani, tek elektronlu kısmın toplam enerjiye katkısı daha büyüktür ve etkileşimin işareti negatiftir. Fakat, iki elektronlu etkileşimin işareti pozitifdir ve etkileşimdeki iyileşme kendisini pozitif olarak göstermektedir, yani toplam enerjiye katkısı iyileşmeden dolayı pozitifdir ve enerjiyi yukarıya doğru çeker.

Dikkate alınan yaklaşımların enerjiye katkısını ilk olarak Çizelge 16 ve 17’de He için irdeleyecek olursak VB1 baz seti için tam ve kesir indisli Coulomb potansiyeli kullanılarak elde edilen temel durum enerji farkı yani katkısı -0,0072 eV, Be ve Li<sup>-</sup> için sırasıyla -0,0010 eV ve -0,0262 eV dur.

Çizelge 5’de Ne<sup>+8</sup> pozitif iyon atomu için irdeleyecek olursak, tekli fonksiyon için elde edilen ve literatürde de var olan temel durum enerjisi -2553,7261 eV (Guseinov ve ark., 2007), ikili baz fonksiyonu için -2554,0922 eV dur. Burada baz fonksiyonundan ziyade kesir indisli Coulomb potansiyelini dikkate alarak hesaplama yaptığımızda elde ettiğimiz enerji -2554,0925 eV olup enerjideki düzelmede son hesaplanan değere göre -0,0003 eV luk bir iyileşme görülmektedir. Bu iyileşme her ne kadar küçük olsa da ağır atomlar için yapılacak hesaplamalarda bu değişim etkisini büyük derecede gösterecektir.

Elde edilen virial oranlarının sonuçlarına bakacak olursak literatürle uyumlu sonuçlar bulunmuş hatta daha iyi viryal oranları hesaplanmıştır. Çizelge 13. incelendiğinde, F<sup>+7</sup> ve Ne<sup>+8</sup> pozitif iyon atomları için bu oran 2,000 000 000 çıkmıştır. Bu sonuçlar literatürde var olan ve sırasıyla 1,999 999 988 ve 1,999 999 999 olarak elde edilen tam indisli Coulomb potansiyelli yaklaşımdan daha da iyidir.

Dalga fonksiyonuna bağlı bağlaşımlı hesaplamalarda da enerjideki iyileşmeler göze çarpmaktadır. Çizelge 16 ve 17’de özellikle çiftlenmiş dizi yöntemiyle hesaplanan

sonuçlara bakacak olursak,  $B^+$  için literatürde bulunan ve aynı zamanda bizimde hesapladığımız tam indisli Coulomb potansiyelli temel durum enerjisi  $-659,5344$  eV olup bu kesir indisli Coulomb potansiyeli durumunda  $-659,5476$  eV dır ve  $-0.0132$  eV luk bir bağlaşımlı enerji ortaya çıkmıştır.

Uyarılmış seviyeler ile ilgili hesaplamalarda iyileşme görülmektedir. Çizelge 19 ve 20 deki sonuçlar incelendiğinde enerjiler pozitifdir. Bunun anlamı, her hangi bir yörüngeye elektronu diğer bir üst yörüngeye uyarmak için gerekli ve dışarıdan verilmesi gereken enerjidir. Bu enerji doğrudan tekli dizilimler arası etkileşim yöntemiyle hesaplanıldığı gibi, temel elektron diziliminde iken sistemin temel durum enerjisi ile uyarılmış elektron dizilimdeki temel durum enerjisinin farkını alarak hesaplanabilir. Kesir indisli Coulomb potansiyeli yaklaşımında elde edilen uyarılmış enerji değerleri tam indisli potansiyel kullanılarak elde edilenden pozitif olarak küçüktür. Bunun anlamı, kesir indisli yaklaşımda sistemi uyarmak için dışarıdan vermemiz gereken enerjinin daha az olacağı sonucuna götürür. Çizelge 19 da Be atomu için 1. ve 3. sütün da, 3. satırdaki enerji değerleri arasındaki fark  $0,0011$  hartree yani  $0,0299$  eV dur.

Yukarıda bahsedilen sonuçlar göstermektedir ki saf Coulomb potansiyelini, bağlaşımlı bir yaklaşımla kesir indisli olabileceği durumunu incelediğimizde Hamilton işlemcisini biraz daha iyi tanımlayabildiğimizi söyleyebiliriz. “Bir bölgesel toplama” kuramı kullanılarak yapılan hesaplamalarda kullanılan iki elektronlu integraller seriler içerdiği için hesaplama zamanı normalden daha uzun sürmektedir. İntegraller serilerin belli bir limit değerine bağlı olduğu için serinin üst sınırını arttırdıkça literatürdeki gerçek değere daha da yaklaşmaktadır.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde kesir indisli Coulomb potansiyelin atomlar için uyumlu ve hatta daha iyi sonuçlar verdiği görülmektedir. Bu da bu yaklaşımın kullanılabilirliğini göstermektedir. Daha iyi bir hesaplama araçları kullanılarak çok uzun hesaplama sürelerine sahip integraller için çalışmalar yapılmalı ve bundan sonraki çalışmalarda kesir indisli Coulomb potansiyelini fermi parçacıkları olan proton ve nötron etkileşmelerinin çok kuvvetli olduğu çekirdek fiziğinde uygulama alanı olarak çalışmalar yürütülmelidir.

## KAYNAKLAR

- Hylleraas, E. A., 1929. Neue Berechnung der Energie des Heliums im Grundzustande, sowie des tiefsten Terms von Ortho-Helium. *Z Phys*, 54: 347-366.
- Hylleraas, E. A., 1930(a). *Z. Phys*, 60: 624;
- Hylleraas, E. A., 1930(b). *Z Phys*, 65: 209.
- Zener, C., 1992. Analytic Atomic Wave Functions. *Phys Rev*, 36: 51-56.
- Slater, J. C., 1930. Atomic Shielding Constants. *Phys Rev*, 36: 57-64.
- Szasz L., 1931. *The electronic Structure of Atoms*. John Wiley & Sons, Inc, Canada. 571p.
- Szabo A. ve Oustlund N. S., 1947. *Modern Quantum Chemistry* (2th ed.). Dover Publications, NY. 466p.
- Roothaan, C. C. J., 1951. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Rev Mod Phys*, 23: 69-89.
- Roothaan, C. C. J., 1960. Self-Consistent Field Theory for Open Shells of Electronic Systems. *Rev Mod Phys*, 32: 179.
- Slater, J. C., 1960. *Quantum Theory of Atomic Structure*. McGraw-Hill, NY, Vol. 2. 439p.
- Perkins, J. F., 1968. Atomic Integrals Containing  $r_{23}^{\lambda} r_{31}^{\mu} r_{12}^{\nu}$ . *J Chem Phys*, 48: 1985-1989.
- Guseinov, I.I., 1970. Analytical Evaluation of Two- Center Coulomb, Hybrid and One-Electron Integrals for Slater-Type Orbitals. *J Phys B*, 3: 1399- 1492.
- Clementi, E.; Roetti, C., 1974. *At Data Nucl Data Tables*, 14: 177.
- Guseinov, I.I., 1988. Unified Analytical Treatment of One- And Two-Electron Multicenter Integrals With Slater-Type Orbitals. *Phys Rev A*, 37: 2314- 2316.
- Koga, T. ve Thakkar, A., 1993. Optimal Single-Zeta Description For The Atoms Al Through Xe. *J Theor Chim Acta*, 85: 363-370.
- Koga, T.; Omura, M.; Teruya, H. ve Thakkar, A. J., 1995. Improved Roothaan-Hartree-Fock Wave Functions For Isoelectronic Series of The Atoms He to Ne. *J Phys B*, 28: 3113.
- Ugalde, J. M.; Sarasola, C.; Lopez, X., 1997. Atomic And Molecular Bound Ground States of The Yukawa Potential. *Phys. Rev. A*, 56:1642- 645
- Atkins, P. W. ve Friedman R. S., 1996. *Molecular Quantum Mechanics*. PWA, Oxford. 562p.
- Guseinov, I.I., 1998. Restricted Open Shell Hartree-Fock Theory, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 422: 69-73.
- Koga, T.; Shimazaki, T.; Satoh, T., 2000. Noninteger Principal Quantum Numbers Increase The Efficiency of Slater-Type Basis Sets: Double-Zeta Approximation. *J Mol Struct (Theochem)*, 496: 95-100.

- Fernandez Rico, J.; Fernandez, J. J.; Ema, I.; Lopez, R.; Ramirez, G., 2000(a). Three-Center One-Electron Integrals Involving Cartesian GTO, STO and BTO. *Int J Quantum Chem*, 78: 83-93.
- Fernandez Rico, J.; Fernandez, J. J.; Lopez, R.; Ramirez, G., 2000(b). Exponential-Type Functions: Shift Operators. *Int J Quantum Chem*, 78: 137-145.
- Guseinov, I.I., 2002. New Complete Orthonormal Sets of Exponential-Type Orbitals and Their Application to Translation of Slater Orbitals. *Int. J. Quantum Chem*, 90: 114- 118.
- Levi A., 2003. *Applied Quantum Mechanics*. Cambridge University Press, Cambridge. 523p.
- Guseinov, I. I., 2005. One-Range Addition Theorems For Derivatives of Integer And Noninteger  $u$  Coulomb-Yukawa Type Central And Noncentral Potentials And Their Application to Multicenter Integrals of Integer And Noninteger  $n$  Slater Orbitals. *J. Mol. Struct. (Theochem)*. 757: 165-169.
- Guseinov, I. I., 2004. Unified Analytical Treatment of Multicentre Electron Attraction, Electric Field and Electric Field Gradient Integrals Over Slater Orbitals. *J Phys A: Math Gen.*, 37: 957- 964.
- 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 Aymmetry. *Few Body Systems*, 41: 211-220.
- Guseinov, I. I., 2008. Unsymmetrical and Symmetrical One- Range Addition Theorems For Slater-Type Orbitals and Coulomb-Yukawa-Like Correlated Interaction Potentials of Integer and Noninteger Indices. *J Theor And Comput Chem*, 7: 257-262.
- Guseinov, I. I., 2005. One-Range Addition Theorems For Coulomb Interaction Potentials And Its Derivatives, *Chemical Physics*. 309: 209-213.
- Nesbet, R. K., 2002. *Variational Principles and Mehtods in Theoretical Physics and Chemistry* (2th ed.). Cambridge University Press, Cambridge. 229p.
- Ema, I.; Garcia De La Vega, J. M.; Lopez, R.; Ramirez, G.; Fernandez Rico, J.; Meissner, H.; Paldus, J., 2003. Polarized Basis Sets of Slater-Type Orbitals: H to Ne Atoms. *J. Comput Chem*. 24: 859-868.
- Guseinov, I.I.; Ertürk, M.; Şahin, E.; ve Aksu, H., 2008. 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.; Aksu, H., 2008. Ground State Energy Calculations of Isoelectronic Series of He In Double-Zeta Approximation Using Coulomb Potential With Noninteger Indices. *Chinese Phys Letter.* 25: 896-898.
- Guseinov, I.I.; Ertürk, M.; Şahin, E.;Aksu, H. ve Bağcı A., 2008. Calculation of Negative Ions of B, C, N, O and F Using Noninteger n Slater Type Orbitals. *J. Chin. Chem. Soc.* 55: 303-306.
- Levine, I.N., 2000. *Quantum Chemistry*. New Jersey, Prentice Hall, 5th ed. 258-259.

## EKLER

### Ek.1. Katsayılar Determinantının oluşturulması

HF denklemleri sistemi sadece sayısal çözmek mümkündür. Yani koordinatların her bir değerinde fonksiyonları sayısal değerleri bulunur. Bu sayısal değerler yardımıyla sistemin fiziksel özelliklerini incelemek mümkün değildir. Bu nedenler HF denklemlerini analitik ifadesini bulmak zorundayız. Roothaan (1951),  $u_i$  fonksiyonlarını atom fonksiyonlarının lineer birleşimi şeklinde ifade etmiş ve lineer varyasyon yöntemini uygulayarak katsayılar için denklemler bulmuştur. Bunu aşağıdaki gibi matematiksel olarak göstermek gerekirse; moleküler dalga fonksiyonumuz ve Fock işlemcimiz sırasıyla,

$$u_i = \sum_{q=1}^m \chi_q C_{qi} , \quad (1.1)$$

$$\hat{F}^i u_i = \varepsilon_i u_i , \quad (1.2)$$

gibi dir. (1.1) ile verilen eşitliği (1.2)'de yerine yazıp elde edilen eşitliğin her iki tarafın sol tarafını  $\chi_p^*$  ile çarpıp tüm uzay üzerinden integralleme yaptığımızda aşağıda (1.8) ile verilen katsayılar determinantını elde ederiz. Bununla ilgili işlemler aşağıda ki gibi sıralanmıştır.

$$\sum_q C_{qi} \hat{F}^i \chi_q = \varepsilon_i \sum_q \chi_q C_{qi} , \quad (1.3)$$

$$\sum_q C_{qi} \int \chi_p^* \hat{F}^i \chi_q dv = \varepsilon_i \sum_q C_{qi} \int \chi_p^* \chi_q dv , \quad (1.4)$$

$$F_{pq} = \int \chi_p^* \hat{F}^i \chi_q dv = \int \chi_p^* (\hat{h} + \sum_j (2\hat{J}_i - \hat{K}_i)) \chi_q dv , \quad (1.5)$$

$$S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q dv , \quad (1.6)$$

$$\sum_{q=1}^{n=N/2} (F_{pq}^i - \varepsilon_i S_{pq}) C_{qi} = 0 , \quad (1.7)$$

$$\det(F_{pq}^i - \varepsilon_i S_{pq}) = 0 . \quad (1.8)$$

## Ek.2. Tek elektronlu matris elemanlarının açık ifadelerinin elde edilişi

HFR denklemlerine dahil olan tek elektronlu matris elemanlarının açık ifadelerini aşağıdaki gibi çıkarabiliriz.

Örtme integralini aşağıdaki gibi atom fonksiyonu ile ifade edip integralleme yaptığımızda (2.2) ile gösterilen basit ifadesini bulabiliriz.

$$S_{pp'}(\zeta, \zeta') = \int \chi_p^*(\zeta, \vec{r}) \chi_{p'}(\zeta', \vec{r}) dV = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \int_0^\infty R_{nl}(\zeta, r) R_{n'l'}^*(\zeta', r) r^2 dr \quad (2.1)$$

$$S_{nlm, n'l'm'}(\zeta, \zeta') = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \frac{(n+n')!}{\sqrt{(2n)!(2n')!}} (1+t)^{n+1/2} (1-t)^{n'+1/2}. \quad (2.2)$$

Buradaki  $t$ 'nin perdelenme sabitleri ile olan ifadesi,

$$t = \frac{\zeta - \zeta'}{\zeta + \zeta'}, \quad (2.3)$$

gibidir.

Kinetik enerji integralinin atomik fonksiyonla olan ifadesi,

$$T_{pp'}(\zeta, \zeta') = \int \chi_p^*(\zeta, \vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2\right) \chi_{p'}(\zeta', \vec{r}) dV \quad (2.4)$$

ile ifade edilir. Buradaki  $\nabla^2$  Laplace işlemcisinin açık ifadesi aşağıdaki gibidir,

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + \frac{1}{r^2} \nabla_{\theta, \varphi}^2. \quad (2.5)$$

Laplace işlemcisinin açısıl kısmının küresel fonksiyon ile soldan çarpılması sonucu

$$\nabla_{\theta, \varphi}^2 S_{lm}(\theta, \varphi) = -l(l+1) S_{lm}(\theta, \varphi), \quad (2.6)$$

eşitliği bulunur. Laplace işlemcisinin radyal kısım üzerindeki etkisi ve kinetik enerji matris elemanı sırasıyla aşağıdaki gibidir,

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}) = -\frac{1}{2} \zeta^2 \left[ \chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}) - 2 \left(\frac{2n}{2n-1}\right)^{1/2} \chi_{n-1lm}(\zeta, \vec{r}) + \frac{4(n+l)(n-l-1)}{[2n(2n-1)(2n-2)(2n-3)]^{1/2}} \chi_{n-2lm}(\zeta, \vec{r}) \right], \quad (2.7)$$

$$T_{nlm,n'l'm'}(\zeta, \zeta') = -\frac{1}{2}\zeta^2[S_{nlm,n'l'm'}(\zeta, \zeta') - 2\left(\frac{2n'}{2n'-1}\right)S_{nlm,n'-1'l'm'}(\zeta, \zeta')] + \frac{4(n'+l)(n'-l'-1)}{[2n'(2n'-1)(2n'-2)(2n'-3)]^{1/2}}S_{nlm,n'-2l'm'}(\zeta, \zeta') \quad (2.8)$$

Son olarak potansiyel enerjinin integral ifadesini aşağıdaki gibi ifade edebiliriz,

$$U_{pp'}(\zeta, \zeta') = \int \chi_p^*(\zeta, \vec{r})\left(\frac{1}{r}\right)\chi_{p'}^*(\zeta', \vec{r})dV \quad (2.9)$$

Bundan sonra,  $1/r$  ifadesini soldan radyal kısım üzerine uyguladığımızda,

$$\frac{1}{r}R_n(\zeta, r) = \frac{1}{r} \frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\zeta r} = \frac{2\zeta}{[(2n-1)2n]^{1/2}} R_{n-1}(\zeta, r), \quad (2.10)$$

eşitliğini ve son olarak potansiyel enerjinin matris elemanını, örtme integralinin matris elemanı ile olan son ifadesini aşağıdaki gibi gösterebiliriz,

$$U_{nlm,n'l'm'}(\zeta, \zeta') = \frac{2\zeta'}{[(2n'-1)2n']^{1/2}} S_{nlm,n'-1'l'm'}(\zeta, \zeta') \quad (2.11)$$

### Ek.3.A ve B çiftlenim -izdüşüm katsayılarının bulunması

Klasik mekaniğe göre tam fonksiyon ve spin fonksiyonları;

$$\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i \quad (3.1)$$

$$|s_1 - s_2| \leq S \leq |s_1 + s_2| \quad (3.2)$$

ifadeleri ile ve gösterilir. Atom fiziğinde buna açılal momentumun toplanması denir. Kuantum mekaniğinde bu ifadelerdeki büyüklükler işlemcidir ve öz değerler ve öz fonksiyonlar söz konusudur. Çok elektronlu atomlar durumunda,

$W = 0$  elektron dizilimi

$W \neq 0$  enerji terimleri bulunur.

İncelemeler gösteriyor ki, Hamilton işlemcisi ( $\hat{H}$ ),  $\hat{L}^2$ ,  $\hat{L}_z$ ,  $\hat{S}^2$ ,  $\hat{S}_z$  işlemcileri ile yer değiştirir (commutative). Bu nedenler toplam enerjinin korunması ile yukarıda belirtilen işlemcilerin öz değerleri de korunacaktır.

$$\hat{H}\psi = E\psi \Rightarrow \hat{H}\psi_{M_L M_S}^{LS} = E(LS)\psi_{M_L M_S}^{LS} \quad (3.3)$$

$$\hat{L}^2 \psi_{M_L M_S}^{LS} = \hbar^2 L(L+1)\psi_{M_L M_S}^{LS} \quad (3.4)$$

$$\hat{L}_z \psi_{M_L M_S}^{LS} = \hbar M_L \psi_{M_L M_S}^{LS} \quad (3.5)$$

$$\hat{S}^2 \psi_{M_L M_S}^{LS} = \hbar^2 S(S+1)\psi_{M_L M_S}^{LS} \quad (3.6)$$

$$\hat{S}_z \psi_{M_L M_S}^{LS} = \hbar M_S \psi_{M_L M_S}^{LS} \quad (3.7)$$

Bu eşitlikler  $W = 0$  ve  $W \neq 0$  durumunda da aynıdır. Uzay kuantlanması belli olduğu gibi enerji  $M_L$  ve  $M_S$  'e bağlı değildir. Bu kuantum sayıları elektron bulutunun uzayda yönünü gösterir. Bu nedenle elektron diziliminden bulunan enerji  $M_L$  ve  $M_S$  'e bağlı değildir.  $W \neq 0$  durumun da ortaya çıkan ve değerleri L ve S olan terimin ortalama enerjisi (beklenen değer)

$$E(LS) = \frac{1}{(2L+1)(2S+1)} \sum_{M_L=-L}^L \sum_{M_S=-S}^S \int \Psi_{M_L M_S}^{LS*} \hat{H} \Psi_{M_L M_S}^{LS} d\tau \quad (3.8)$$

eşitliği ile ifade edilir. Bu eşitlik

$$E = 2 \sum_i^n f_i h_i + \sum_{i,j,k,l}^n (2 A_{kl}^{ij} J_{kl}^{ij} - B_{kl}^{ij} K_{kl}^{ij}) \quad (3.9)$$

eşitliği ile karşılaştırıldığında A ve B çiftlenim izdüşüm katsayıları bulunur.

#### Ek. 4 Kapalı kabuklu atom için toplam enerji ifadesinin açık hali

$$E = 2 \sum_{i=1}^n h_i + \sum_{ik}^n [2 J_{kk}^{ii} - K_{kk}^{ii}] \quad (10.1)$$

$$E = 2 \sum_{i=1}^n h_i + \sum_{ik} [2 J_{kk}^{ii} - J_{ki}^{ik}] \quad (10.2)$$

$$\rho = CC^+ \quad (10.3)$$

$$\sum_i h_i = \sum_{i,pq} C_{pi}^* C_{qi} h_{pq} = \sum_{i,pq} C_{qi} C_{ip}^+ h_{pq} = \sum_{pq} (CC^+)_{qp} h_{pq} = \sum_q (\rho h)_{qq} \quad (10.4)$$

$$\sum_i h_i = \sum_q (\rho h)_{qq} \quad (10.5)$$

$$J_{kk}^{ii} = \iint u_i^*(x_1) u_k^*(x_2) \frac{1}{r_{21}} u_i(x_1) u_k(x_2) dv_1 dv_2 \quad (10.6)$$

$$K_{kk}^{ii} = \iint u_i^*(x_1) u_k^*(x_2) \frac{1}{r_{21}} u_k(x_1) u_i(x_2) dv_1 dv_2 = J_{ki}^{ik} \quad (10.7)$$

$$\begin{aligned} J_{kk}^{ii} &= \iint \sum_p C_{pi}^* \chi_p^*(x_1) \sum_r C_{rk}^* \chi_r^*(x_2) \frac{1}{r_{21}} \sum_q C_{qi} \chi_q(x_1) \sum_s C_{sk} \chi_s(x_2) dv_1 dv_2 = \\ &= \sum_{pq,rs} C_{ip}^+ (C_{kr}^+ I_{rs}^{pq} C_{sk}) C_{qi} \end{aligned} \quad (10.8)$$

$$K_{kk}^{ii} = \sum_{pq,rs} C_{ip}^+ (C_{kr}^+ K_{rs}^{pq} C_{sk}) C_{qi} \quad (10.9)$$

$$I_{rs}^{pq} = \iint \chi_p^*(x_1) \chi_r^*(x_2) \frac{1}{r_{21}} \chi_q(x_1) \chi_s(x_2) dv_1 dv_2 \quad (10.10)$$

$$K_{rs}^{pq} = \iint \chi_p^*(x_1) \chi_r^*(x_2) \frac{1}{r_{21}} \chi_s(x_1) \chi_q(x_2) dv_1 dv_2 = I_{rq}^{ps} \quad (10.11)$$

$$J_{kk}^{ii} = \sum_{pq} C_{ip}^+ D_{kk}^{pq} C_{qi} \quad (10.12)$$

$$D_{kk}^{pq} = \sum_{rs} C_{kr}^+ I_{rs}^{pq} C_{sk} = (C^+ I^{pq} C)_{kk} \quad (10.13)$$

$$D_{ki}^{pq} = \sum_{rs} C_{kr}^+ I_{rs}^{pq} C_{si} = (C^+ I^{pq} C)_{ki} \quad (10.14)$$

$$J_{kk}^{ii} = \sum_{pq} C_{ip}^+ D_{kk}^{pq} C_{qi} = (C^+ D_{kk} C)^{ii} \quad (10.15)$$

$$K_{kk}^{ii} = J_{kk}^{ii} \quad (I_{rs}^{pq} \rightarrow K_{rs}^{pq}) \quad (10.16)$$

$$E = 2 \sum_q (\rho h)_{qq} + \sum_{i,k} [2(C^+ D_{kk} C)^{ii} - (C^+ D_{ki} C)^{ik}] \quad (10.17)$$

**Ek. 5 Açık kabuklu atom için toplam enerji ifadesinin açık hali**

$$E = 2 \sum_{i=1}^n f_i h_i + \sum_{ij,kl} (2A_{kl}^{ij} J_{kl}^{ij} - B_{kl}^{ij} K_{kl}^{ij}) \quad (11.1)$$

$$J_{kl}^{ij} = \iint u_i^*(x_1) u_k^*(x_2) \frac{1}{r_{21}} u_j(x_1) u_l(x_2) dv_1 dv_2 \quad (11.2)$$

$$K_{kl}^{ij} = \iint u_i^*(x_1) u_k^*(x_2) \frac{1}{r_{21}} u_l(x_1) u_j(x_2) dv_1 dv_2 = J_{kj}^{il} \quad (11.3)$$

$$f_{ij} = f_i \delta_{ji} \quad (11.4)$$

$$\rho = CfC^+ \quad (11.5)$$

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n f_i h_i &= \sum_{ij,pq} f_{ij} C_{pi}^* C_{qi} h_{pq} = \\ &= \sum_{pq} \sum_{ij} C_{qi} f_{ij} C_{jp}^+ h_{pq} \end{aligned} \quad (11.6)$$

$$\sum_{i=1}^n f_i h_i = \sum_q (\rho h)_{qq} \quad (11.7)$$

$$\begin{aligned} J_{kl}^{ij} &= \iint \sum_p C_{pi}^* \chi_p^*(x_1) \sum_r C_{rk}^* \chi_r^*(x_2) \frac{1}{r_{21}} \sum_q C_{qj} \chi_q(x_1) \sum_s C_{sl} \chi_s(x_2) dv_1 dv_2 = \\ &= \sum_{pq,rs} C_{ip}^+ (C_{kr}^+ I_{rs}^{pq} C_{sl}) C_{qj} \end{aligned} \quad (11.8)$$

$$J_{kl}^{ij} = \sum_{pq} C_{ip}^+ D_{kl}^{pq} C_{qj} \quad (11.9)$$

$$D_{kl}^{pq} = \sum_{rs} C_{kr}^+ I_{rs}^{pq} C_{sl} = (C^+ I^{pq} C)_{kl} \quad (11.10)$$

$$J_{kl}^{ij} = \sum_{pq} C_{ip}^+ D_{kl}^{pq} C_{qj} = (C^+ D_{kl} C)^{ij} \quad (11.11)$$

$$K_{kl}^{ij} = J_{kl}^{ij} \quad (I_{rs}^{pq} \rightarrow K_{rs}^{pq}) \quad (11.12)$$

$$E = 2 \sum_q (\rho h)_{qq} + \sum_{ij,kl} \sum_{pq} (2C_{ip}^+ A_{kl}^{ij} D_{kl}^{pq} C_{qj} - C_{ip}^+ B_{kl}^{ij} D_{kl}'^{pq} C_{qj}) \quad (11.13)$$

$$E = 2 \sum_q (\rho h)_{qq} + \sum_{ij,kl} \sum_{pq} (2A_{kl}^{ij} C_{ip}^+ D_{kl}^{pq} C_{qj} - B_{kl}^{ij} C_{ip}^+ D_{kl}'^{pq} C_{qj}) \quad (11.14)$$

$$D_{kl}'^{pq} = \sum_{rs} C_{kr}^+ K_{rs}^{pq} C_{sl} = (C^+ K^{pq} C)_{kl} \quad (11.15)$$

$$D' = D \quad (I \rightarrow K) \quad (11.16)$$

$$d_{kl}^{ij} = \sum_{pq} C_{ip}^+ D_{kl}^{pq} C_{qj} = (C^+ D_{kl} C)^{ij} \quad (11.17)$$

$$d_{kl}'^{ij} = \sum_{pq} C_{ip}^+ D_{kl}'^{pq} C_{qj} = (C^+ D_{kl}' C)^{ij} \quad (11.18)$$

$$E = 2 \sum_q (\rho h)_{qq} + \sum_{ij,kl} (2A_{kl}^{ij} d_{kl}^{ij} - B_{kl}^{ij} d_{kl}'^{ij}) = \quad (11.19)$$

$$E = 2 \sum_q (\rho h)_{qq} + \sum_{ij,kl} (2A_{kl}^{ij} (C^+ D_{kl} C)^{ij} - B_{kl}^{ij} (C^+ D_{kl}' C)^{ij}) \quad (11.20)$$

### Ek.6. iki elektronlu Coulomb integralinin matris elemanın çıkarılışı

İki elektronlu Coulomb integralinin kapalı ifadesi aşağıdaki gibidir,

$$I_{p_1 p_1', p_2 p_2'}(\zeta_1 \zeta_1', \zeta_2 \zeta_2') = \iint \chi_{p_1}^*(\zeta_1, \vec{r}_1) \chi_{p_1'}(\zeta_1', \vec{r}_1) \frac{1}{r_{21}} \chi_{p_2}(\zeta_2, \vec{r}_2) \chi_{p_2'}^*(\zeta_2', \vec{r}_2) dv_1 dv_2. \quad (4.1)$$

Bu integral ifadesini

$$I_{p_1 p_1', p_2 p_2'}(\zeta_1 \zeta_1', \zeta_2 \zeta_2') = \int U_{p_1 p_1'}^*(\zeta_1 \zeta_1', \vec{r}_2) \chi_{p_2}(\zeta_2, \vec{r}_2) \chi_{p_2'}^*(\zeta_2', \vec{r}_2) dv_2, \quad (4.2)$$

şeklinde gösterebiliriz. Burada 1. elektronun 2. elektronun olduğu yerde oluşturduğu potansiyel ifadesi ve Laplace eşitliği sırasıyla aşağıdaki gibi ifade edilir,



$$U_{p_1 p_1'}(\zeta_1, \zeta_1', \vec{r}_2) = \int \chi_{p_1}(\zeta_1, \vec{r}_1) \chi_{p_1'}^*(\zeta_1', \vec{r}_1) \frac{1}{r_{21}} dV_1, \quad (4.3)$$

$$\frac{1}{r_{21}} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \left(\frac{r_{<}}{r_{>}}\right)^l S_{lm}^*(\theta_1, \vartheta_1) S_{lm}(\theta_2, \vartheta_2). \quad (4.4)$$

(4.4) eşitliğini (4.3)'de yerine koyup integrallama yaptığımızda aşağıda sırasıyla gösterilen ifadelere ve son olarak (4.7)'de gösterilen potansiyel ifadesini elde ederiz,

$$U_{p_1 p_1'}(\zeta_1, \zeta_1', \vec{r}_2) = \int \chi_{p_1}(\zeta_1, \vec{r}_1) \chi_{p_1'}^*(\zeta_1', \vec{r}_1) \left[ \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \left(\frac{r_{<}}{r_{>}}\right)^l S_{lm}^*(\theta_1, \vartheta_1) S_{lm}(\theta_2, \vartheta_2) \right] dV_1, \quad (4.5)$$

$$S_{lm}^*(\theta_1, \vartheta_1) S_{l'm'}(\theta_2, \vartheta_2) = \sum_{L=|l-l'|}^{l+l'} \sum_{M=-L}^L \left(\frac{2L+1}{4\pi}\right)^{1/2} C^{L|M|}(lm, l'm') A_{mm'}^M S_{LM}^*(\theta, \varphi), \quad (4.6)$$

$$U_{p_1 p_1'}(\zeta_1, \zeta_1', \vec{r}_2) = \sum_{L=|l-l'|}^{l+l'} \sum_{M=-L}^L \left(\frac{4\pi}{2L+1}\right)^{1/2} C^{L|M|}(l_1 m_1, l_1' m_1') A_{m_1 m_1'}^M S_{LM}^*(\theta_2, \varphi_2) R^L(n_1 l_1, n_1' l_1'; r_2). \quad (4.7)$$

Buradaki (4.7) ile gösterilen ifadedeki  $R^L(n_1 l_1, n_1' l_1'; r_2)$  radyal integralin açık ifadesi,

$$R^L(n_1, l_1; n_1', l_1') = \int_0^{\infty} R_{n_1 l_1}(\zeta_1, r_1) R_{n_1' l_1'}(\zeta_1', r_1) \left(\frac{r_{<}}{r_{>}}\right)^L r_1^2 dr_1 \quad (4.8)$$

gibidir. (4.8) ile verilen integrali uzayı ikiye ayırarak integralleme yapmak zorundayız. Bunu da aşağıdaki gibi gösterebiliriz,

$$R^L(n_1, l_1; n_1', l_1') = \int_0^{r_2} R_{n_1 l_1}(\zeta_1, r_1) R_{n_1' l_1'}(\zeta_1', r_1) \frac{r_1^L}{r_2^{L+1}} r_1^2 dr_1 + \int_{r_2}^{\infty} R_{n_1 l_1}(\zeta_1, r_1) R_{n_1' l_1'}(\zeta_1', r_1) \frac{r_2^L}{r_1^{L+1}} r_1^2 dr_1 \quad (4.9)$$

(4.9) ifadesinin analitik ifadesini bulduktan sonra (4.7)'de yerine yazarak (4.2)'de belirtilen iki elektronlu Coulomb integralinin matris elemanını elde etmiş oluruz.

**Ek. 7. “One range addition” kuramıyla elde edilen iki electronlu Coulomb integralinin matris elamanının ifadesi**

“One range addition” kuramından yararlanılarak iki elektronlu Coulomb integralinin matris elamanının ifadesi Ek.4 de ki yol izlenerek bulunur. ilk olarak “One range addition” için (5.1) ile verilen Laplace ifadesini,

$$\frac{1}{r_{21}} = 4\pi \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^N \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l \sum_{n'=l+1}^N (-1)^l \Omega_{nm'}^{\alpha l}(N) U_{n'-\alpha lm}^*(\eta, \vec{r}_2) \chi_{nlm}(\eta, \vec{r}_1), \quad (5.1)$$

Ek.4’de gösterilen (4.1)’de yerine yazarsak,

$$\begin{aligned} I_{p_1 p'_1, p_2 p'_2}(\zeta_1 \zeta'_1, \zeta_2 \zeta'_2) &= \iint \chi_{p_1}^*(\zeta_1, \vec{r}_1) \chi_{p'_1}(\zeta'_1, \vec{r}_1) \frac{1}{r_{21}} \chi_{p_2}(\zeta_2, \vec{r}_2) \chi_{p'_2}^*(\zeta'_2, \vec{r}_2) dv_1 dv_2 \\ &= 4\pi \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^N \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l \sum_{n'=l+1}^N (-1)^l \Omega_{nm'}^{\alpha l}(N) \int \chi_{p_1}^*(\zeta_1, \vec{r}_1) \chi_{p'_1}(\zeta'_1, \vec{r}_1) \chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}_1) dv_1 \\ &\quad \times \int U_{n'-\alpha lm}^*(\eta, \vec{r}_2) \chi_{p_2}(\zeta_2, \vec{r}_2) \chi_{p'_2}^*(\zeta'_2, \vec{r}_2) dv_2 \end{aligned} \quad (5.2)$$

gibi bir ifade elde ederiz. Burada,

$$U_{nlm}(\eta, \vec{r}) = \frac{2^{n+1} (n+l+1)!}{(2l+1)[(2n)!(2\eta)!]^{1/2} (\eta r)^{l+1}} (1 - e^{-\eta r} \sum_{\sigma=0}^{n+l} \gamma_{\sigma}^l(n) (\eta r)^{\sigma}) S_{lm}(\theta, \varphi), \quad (5.3)$$

gibi dir.

$$\gamma_{\sigma}^l(n) = \frac{1}{\sigma!} - \frac{(n-l)!}{(n+l+1)!(\sigma-2l-1)!} \quad (5.4)$$

(5.2) ile verilen ifadeyi aşağıda (5.5) ve (5.6) yardımcı ifadeler kullanılarak,

$$S_{p_1, p'_1, p}(\zeta_1 \zeta'_1, \eta) = \sqrt{4\pi} \int \chi_{p_1}^*(\zeta_1, \vec{r}_1) \chi_{p'_1}(\zeta'_1, \vec{r}_1) \chi_p(\eta, \vec{r}_1) dv_1, \quad (5.5)$$

$$U_{p', p_2, p'_2}(\eta, \vec{r}_2) = \sqrt{4\pi} \int U_{p'}^*(\eta, \vec{r}_2) \chi_{p_2}(\zeta_2, \vec{r}_2) \chi_{p'_2}^*(\zeta'_2, \vec{r}_2) dv_2, \quad (5.6)$$

$$I_{p_1 p_1', p_2 p_2'}(\zeta_1 \zeta_1', \zeta_2 \zeta_2') = 4\pi \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^N \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l \sum_{n'=l+1}^N (-1)^l \Omega_{mn'}^{dl}(N) S_{p_1, p_1', p_2}(\zeta_1 \zeta_1', \eta) U_{p_1', p_2, p_2'}(\eta, \vec{r}_2), \quad (5.7)$$

şeklinde Coulomb integralinin matris elemanının son ifadesini elde etmiş oluruz. Buradaki,

$$U_{n' l m, n_2 l_2 m_2, n_2' l_2' m_2'}(\eta, \vec{r}_2) = \frac{2^{n'-\alpha+1} (n'-\alpha+l+1)!}{(2l+1)[[2(n'-\alpha)]!(2\eta)]^{1/2} k_2^{l+1}} N_{n_2 n_2'}(1, t_2) C_{l_2 m_2, l_2' m_2'}^{l m} A_{m_2, m_2'}^m$$

$$\times \begin{cases} F_{-(l+1-n_2-n_2')}^{k_2} - \sum_{\sigma=l+1-n_2-n_2'}^{n'-\alpha+l} \gamma'_\sigma(n'-\alpha) k_2^\sigma \frac{[\sigma-(l+1-n_2-n_2')]!}{(k_2+1)^{\sigma-(l-n_2-n_2')}} & l+1-n_2-n_2' > 0 \\ |l+1-n_2-n_2'|! - \sum_{\sigma=l+1-n_2-n_2'}^{n'-\alpha+l} \gamma'_\sigma(n'-\alpha) k_2^\sigma \frac{[\sigma+|l+1-n_2-n_2'|]!}{(k_2+1)^{\sigma+|l+1-n_2-n_2'|+1}} & l+1-n_2-n_2' \leq 0, \end{cases} \quad (5.8)$$

$$F_{-N}(k) = \sum_{\sigma=0}^{\infty} \frac{(-1)^\sigma k^{N+\sigma}}{(N-1)!(N+\sigma)} \quad (5.9)$$

$$N_{mn'}(1+t) = \frac{(1+t)^{n+1/2} (1-t)^{n'+1/2}}{\sqrt{(2n)!(2n')!}} \quad (5.10)$$

$$t_i = \frac{\zeta_i - \zeta_i'}{\zeta_i + \zeta_i'}, \quad k_i = \frac{1}{\zeta_i + \zeta_i'} \quad p_i = n_i l_i m_i, \quad p_i' = n_i' l_i' m_i', \quad p' = n' l m \quad (5.11)$$

**Ek.8. Uyarılmış seviyelerin enerjilerinin hesaplanması için oluşturulması gereken tekli dizilimler arası etkileşim matrisi**

	$\phi_1^3$	$\phi_1^4$	$\phi_2^3$	$\phi_2^4$
$\phi_1^3$	$\alpha - \alpha$		$\alpha - \beta$	
$\phi_1^4$				
$\phi_2^3$	$\beta - \alpha$		$\beta - \beta$	
$\phi_2^4$				

## Ek. 9 Bağımsız determinant dalga fonksiyonları ve mikro durumu dağılım tablosu

Çizelge 1.  $C(1s^2 2s^1 2p^3)$  elektron diziliminin determinant dalga fonksiyonları

$n_3 : m_3 m_{s_3}$	$n_4 : m_4 m_{s_4}$	$n_5 : m_5 m_{s_5}$	$n_6 : m_6 m_{s_6}$	$M_L$	$M_S$	$U(20m_3 m_{s_3} 21m_4 m_{s_4} 21m_5 m_{s_5} 21m_6 m_{s_6})$
1: 0 $\frac{1}{2}$	3: 1 $\frac{1}{2}$	4: 1 $-\frac{1}{2}$	5: 0 $\frac{1}{2}$	2	1	$U_1(200 \frac{1}{2} 211 \frac{1}{2} 211 - \frac{1}{2} 210 \frac{1}{2})$
			6: 0 $-\frac{1}{2}$	2	0	$U_2(200 \frac{1}{2} 211 \frac{1}{2} 211 - \frac{1}{2} 210 - \frac{1}{2})$
			7: -1 $\frac{1}{2}$	1	1	$U_4(200 \frac{1}{2} 211 \frac{1}{2} 211 - \frac{1}{2} 21 - 1 \frac{1}{2})$
			8: -1 $-\frac{1}{2}$	1	0	$U_6(200 \frac{1}{2} 211 \frac{1}{2} 211 - \frac{1}{2} 21 - 1 - \frac{1}{2})$
		5: 0 $\frac{1}{2}$	6: 0 $-\frac{1}{2}$	1	1	$U_5(200 \frac{1}{2} 211 \frac{1}{2} 210 \frac{1}{2} 210 - \frac{1}{2})$
			7: -1 $\frac{1}{2}$	0	2	$U_{10}(200 \frac{1}{2} 211 \frac{1}{2} 210 \frac{1}{2} 21 - 1 \frac{1}{2})$
			8: -1 $-\frac{1}{2}$	0	1	$U_{11}(200 \frac{1}{2} 211 \frac{1}{2} 210 \frac{1}{2} 21 - 1 - \frac{1}{2})$
		6: 0 $-\frac{1}{2}$	7: -1 $\frac{1}{2}$	0	1	$U_{12}(200 \frac{1}{2} 211 \frac{1}{2} 210 - \frac{1}{2} 21 - 1 \frac{1}{2})$
	8: -1 $-\frac{1}{2}$		0	0	$U_{15}(200 \frac{1}{2} 211 \frac{1}{2} 210 - \frac{1}{2} 21 - 1 - \frac{1}{2})$	
	7: -1 $\frac{1}{2}$		8: -1 $-\frac{1}{2}$	-1	1	$U_{21}(200 \frac{1}{2} 211 \frac{1}{2} 21 - 1 \frac{1}{2} 21 - 1 - \frac{1}{2})$
	4: 1 $-\frac{1}{2}$	5: 0 $\frac{1}{2}$	6: 0 $-\frac{1}{2}$	1	0	$U_7(200 \frac{1}{2} 211 - \frac{1}{2} 210 \frac{1}{2} 210 - \frac{1}{2})$
			7: -1 $\frac{1}{2}$	0	1	$U_{13}(200 \frac{1}{2} 211 - \frac{1}{2} 210 \frac{1}{2} 21 - 1 \frac{1}{2})$
			8: -1 $-\frac{1}{2}$	0	0	$U_{16}(200 \frac{1}{2} 211 - \frac{1}{2} 210 \frac{1}{2} 21 - 1 - \frac{1}{2})$
		6: 0 $-\frac{1}{2}$	7: -1 $\frac{1}{2}$	0	0	$U_{17}(200 \frac{1}{2} 211 - \frac{1}{2} 210 - \frac{1}{2} 21 - 1 \frac{1}{2})$
			8: -1 $-\frac{1}{2}$	0	-1	$U_{23}(200 \frac{1}{2} 211 - \frac{1}{2} 210 - \frac{1}{2} 21 - 1 - \frac{1}{2})$
			7: -1 $\frac{1}{2}$	8: -1 $-\frac{1}{2}$	-1	0
	5: 0 $\frac{1}{2}$	6: 0 $-\frac{1}{2}$	7: -1 $\frac{1}{2}$	-1	1	$U_{22}(200 \frac{1}{2} 210 \frac{1}{2} 210 - \frac{1}{2} 21 - 1 \frac{1}{2})$
			8: -1 $-\frac{1}{2}$	-1	0	$U_{28}(200 \frac{1}{2} 210 \frac{1}{2} 210 - \frac{1}{2} 21 - 1 - \frac{1}{2})$
		7: -1 $\frac{1}{2}$	8: -1 $-\frac{1}{2}$	-2	1	$U_{31}(200 \frac{1}{2} 210 \frac{1}{2} 21 - 1 \frac{1}{2} 21 - 1 - \frac{1}{2})$
	6: 0 $-\frac{1}{2}$	7: -1 $\frac{1}{2}$	8: -1 $-\frac{1}{2}$	-2	0	$U_{32}(200 \frac{1}{2} 210 - \frac{1}{2} 21 - 1 \frac{1}{2} 21 - 1 - \frac{1}{2})$
	2: 0 $-\frac{1}{2}$	3: 1 $\frac{1}{2}$	4: 1 $-\frac{1}{2}$	5: 0 $\frac{1}{2}$	2	0
6: 0 $-\frac{1}{2}$				2	-1	$U_{34}(200 - \frac{1}{2} 211 \frac{1}{2} 211 - \frac{1}{2} 210 - \frac{1}{2})$
7: -1 $\frac{1}{2}$				1	0	$U_8(200 - \frac{1}{2} 211 \frac{1}{2} 211 - \frac{1}{2} 21 - 1 \frac{1}{2})$
8: -1 $-\frac{1}{2}$				1	-1	$U_{35}(200 - \frac{1}{2} 211 \frac{1}{2} 211 - \frac{1}{2} 21 - 1 - \frac{1}{2})$
5: 0 $\frac{1}{2}$			6: 0 $-\frac{1}{2}$	1	0	$U_9(200 - \frac{1}{2} 211 \frac{1}{2} 210 \frac{1}{2} 210 - \frac{1}{2})$
			7: -1 $\frac{1}{2}$	0	1	$U_{14}(200 - \frac{1}{2} 211 \frac{1}{2} 210 \frac{1}{2} 21 - 1 \frac{1}{2})$
			8: -1 $-\frac{1}{2}$	0	0	$U_{18}(200 - \frac{1}{2} 211 \frac{1}{2} 210 \frac{1}{2} 21 - 1 - \frac{1}{2})$
6: 0 $-\frac{1}{2}$			7: -1 $\frac{1}{2}$	0	0	$U_{19}(200 - \frac{1}{2} 211 \frac{1}{2} 210 - \frac{1}{2} 21 - 1 \frac{1}{2})$
		8: -1 $-\frac{1}{2}$	0	-1	$U_{24}(200 - \frac{1}{2} 211 \frac{1}{2} 210 - \frac{1}{2} 21 - 1 - \frac{1}{2})$	
		7: -1 $\frac{1}{2}$	8: -1 $-\frac{1}{2}$	-1	0	$U_{29}(200 - \frac{1}{2} 211 \frac{1}{2} 21 - 1 \frac{1}{2} 21 - 1 - \frac{1}{2})$
4: 1 $-\frac{1}{2}$		5: 0 $\frac{1}{2}$	6: 0 $-\frac{1}{2}$	1	-1	$U_{36}(200 - \frac{1}{2} 211 - \frac{1}{2} 210 \frac{1}{2} 210 - \frac{1}{2})$
			7: -1 $\frac{1}{2}$	0	0	$U_{20}(200 - \frac{1}{2} 211 - \frac{1}{2} 210 \frac{1}{2} 21 - 1 \frac{1}{2})$
			8: -1 $-\frac{1}{2}$	0	-1	$U_{25}(200 - \frac{1}{2} 211 - \frac{1}{2} 210 \frac{1}{2} 21 - 1 - \frac{1}{2})$
		6: 0 $-\frac{1}{2}$	7: -1 $\frac{1}{2}$	0	-1	$U_{26}(200 - \frac{1}{2} 211 - \frac{1}{2} 210 - \frac{1}{2} 21 - 1 \frac{1}{2})$
			8: -1 $-\frac{1}{2}$	0	-2	$U_{37}(200 - \frac{1}{2} 211 - \frac{1}{2} 210 - \frac{1}{2} 21 - 1 - \frac{1}{2})$
			7: -1 $\frac{1}{2}$	8: -1 $-\frac{1}{2}$	-1	-1
5: 0 $\frac{1}{2}$		6: 0 $-\frac{1}{2}$	7: -1 $\frac{1}{2}$	-1	0	$U_{30}(200 - \frac{1}{2} 210 \frac{1}{2} 210 - \frac{1}{2} 21 - 1 \frac{1}{2})$
			8: -1 $-\frac{1}{2}$	-1	-1	$U_{39}(200 - \frac{1}{2} 210 \frac{1}{2} 210 - \frac{1}{2} 21 - 1 - \frac{1}{2})$
		7: -1 $\frac{1}{2}$	8: -1 $-\frac{1}{2}$	-2	0	$U_{33}(200 - \frac{1}{2} 210 \frac{1}{2} 21 - 1 \frac{1}{2} 21 - 1 - \frac{1}{2})$

6: $0 - \frac{1}{2}$	7: $-1 \frac{1}{2}$	8: $-1 - \frac{1}{2}$	-2	-1	$U_{40} (200 - \frac{1}{2} \quad 210 - \frac{1}{2} \quad 21 - 1 \frac{1}{2} \quad 21 - 1 - \frac{1}{2})$
----------------------	---------------------	-----------------------	----	----	--

Çizelge 2.  $C(1s^2 2s^1 2p^3)$  elektron diziliminin Terimleri ve çoklu determinantlarına karşı gelen dalga fonksiyonları

Terimler	$\Psi_{M_L M_S}^{LS}$
$^1D$	$\Psi_{20}^{20} = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_2 - U_3) \quad \Psi_{10}^{20} = \frac{1}{2}(U_6 - U_7 - U_8 + U_9)$ $\Psi_{00}^{20} = \frac{1}{\sqrt{12}}(U_{15} - 2U_{16} + U_{17} + U_{18} - 2U_{19} + U_{20})$ $\Psi_{-10}^{20} = \frac{1}{2}(-U_{27} + U_{28} + U_{29} - U_{30}) \quad \Psi_{-20}^{20} = \frac{1}{\sqrt{2}}(-U_{32} + U_{33})$
$^3D$	$\Psi_{21}^{21} = U_1 \quad \Psi_{20}^{21} = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_2 + U_3) \quad \Psi_{2-1}^{21} = U_{34}$ $\Psi_{11}^{21} = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_4 - U_5) \quad \Psi_{10}^{21} = \frac{1}{2}(U_6 - U_7 + U_8 - U_9) \quad \Psi_{1-1}^{21} = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_{35} - U_{36})$ $\Psi_{01}^{21} = \frac{1}{\sqrt{6}}(-U_{11} + 2U_{12} - U_{13}) \quad \Psi_{00}^{21} = \frac{1}{\sqrt{12}}(U_{15} - 2U_{16} + U_{17} - U_{18} + 2U_{19} - U_{20})$ $\Psi_{0-1}^{21} = \frac{1}{\sqrt{6}}(U_{24} - 2U_{25} + U_{26}) \quad \Psi_{-11}^{21} = \frac{1}{\sqrt{2}}(-U_{21} + U_{22})$ $\Psi_{-10}^{21} = \frac{1}{2}(-U_{27} + U_{28} - U_{29} + U_{30}) \quad \Psi_{-1-1}^{21} = \frac{1}{\sqrt{2}}(-U_{38} + U_{39})$ $\Psi_{-21}^{21} = -U_{31} \quad \Psi_{-20}^{21} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(U_{32} + U_{33}) \quad \Psi_{-2-1}^{21} = -U_{40}$
$^1P$	$\Psi_{10}^{10} = \frac{1}{2}(U_6 + U_7 - U_8 - U_9) \quad \Psi_{00}^{10} = \frac{1}{2}(U_{15} - U_{17} - U_{18} + U_{20})$ $\Psi_{-10}^{10} = \frac{1}{2}(U_{27} + U_{28} - U_{29} - U_{30})$
$^3P$	$\Psi_{11}^{11} = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_4 + U_5) \quad \Psi_{10}^{11} = \frac{1}{2}(U_6 + U_7 + U_8 + U_9) \quad \Psi_{1-1}^{11} = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_{35} + U_{36})$ $\Psi_{01}^{11} = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_{11} - U_{13}) \quad \Psi_{00}^{11} = \frac{1}{2}(U_{15} - U_{17} + U_{18} - U_{20}) \quad \Psi_{0-1}^{11} = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_{24} - U_{26})$ $\Psi_{-11}^{11} = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_{21} + U_{22}) \quad \Psi_{-10}^{11} = \frac{1}{2}(U_{27} + U_{28} + U_{29} + U_{30}) \quad \Psi_{-1-1}^{11} = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_{38} + U_{39})$
$^3S$	$\Psi_{01}^{01} = \frac{1}{\sqrt{12}}(U_{11} + U_{12} + U_{13} - 3U_{14}) \quad \Psi_{00}^{01} = \frac{1}{\sqrt{6}}(U_{15} + U_{16} + U_{17} - U_{18} - U_{19} - U_{20})$ $\Psi_{0-1}^{01} = \frac{1}{\sqrt{12}}(3U_{23} - U_{24} - U_{25} - U_{26})$
$^5S$	$\Psi_{02}^{02} = U_{10} \quad \Psi_{01}^{02} = \frac{1}{2}(U_{11} + U_{12} + U_{13} + U_{14})$ $\Psi_{00}^{02} = \frac{1}{\sqrt{6}}(U_{15} + U_{16} + U_{17} + U_{18} + U_{19} + U_{20}) \quad \Psi_{0-1}^{02} = \frac{1}{2}(U_{23} + U_{24} + U_{25} + U_{26})$ $\Psi_{0-2}^{02} = U_{37}$

### Ek 10. Kuantum mekaniksel viryal kuramı

$$\bar{T} = \sum_i \frac{1}{2m_i} P_i^2 = \sum_i \frac{1}{2m_i} (P_{ix}^2 + P_{iy}^2 + P_{iz}^2) \quad (8.1)$$

$$2\bar{T} = \sum_i (P_{ix} \frac{\partial T}{\partial P_{ix}} + P_{iy} \frac{\partial T}{\partial P_{iy}} + P_{iz} \frac{\partial T}{\partial P_{iz}}) \quad (8.2)$$

$$\frac{\partial T}{\partial P_{ix}} = v_{ix}, \frac{\partial T}{\partial P_{iy}} = v_{iy}, \frac{\partial T}{\partial P_{iz}} = v_{iz} \quad (8.3)$$

$$2\bar{T} = \sum_i (P_{ix} v_{ix} + P_{iy} v_{iy} + P_{iz} v_{iz}) = \sum_i \vec{P}_i \vec{v}_i = \sum_i \vec{P}_i \dot{\vec{r}}_i \quad (8.4)$$

$$2\bar{T} = \sum_i \vec{P}_i \dot{\vec{r}}_i = -\sum_i \vec{r}_i \vec{F}_i = -\sum_i \vec{r}_i \frac{\partial V}{\partial \vec{r}_i} \quad (8.5)$$

$$2T = \frac{\partial V}{\partial r_i} = -(\vec{i}x + \vec{j}y + \vec{k}z) \cdot (\vec{i} \frac{\partial V}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial V}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial V}{\partial z}) \quad (8.6)$$

$$2T = (x \frac{\partial V}{\partial x} + y \frac{\partial V}{\partial y} + z \frac{\partial V}{\partial z}) \quad (8.7)$$

$$V = \frac{1}{r^{1-\mu}} \quad (8.8)$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2} \quad (8.9)$$

$$r^{1-\mu} = (x^2 + y^2 + z^2)^{(1-\mu)/2} \quad (8.10)$$

$$2T = -(1-\mu)V \quad (8.11)$$

## Ek 11. Genişletilmiş baz setine ait perdelenme sabitleri

Çizelge 3. He atomu için polarize baz setleri

VB1: [3, 1]		VB2: [4, 2, 1]		VB3: [5, 3, 2, 1]	
1s	2.826749	1s	2.548868	1s	2.640532
1s	2.041329	1s	1.961646	1s	2.100384
1s	1.474140	1s	1.442668	1s	1.592755
2p	2.456850	2s	0.555065	2s	0.732547
		2p	2.406955	2s	0.589211
		2p	0.514457	2p	2.709643
		3d	2.970274	2p	2.256075
				2p	0.516411
				3d	3.642938
				3d	1.455041
				4f	4.535121
6		15		31	

Çizelge 4. Be, Li<sup>-</sup>, B<sup>+</sup> atomları için polarize baz setleri

VB1:[5, 1]		CVB1:[6, 2]		VB2:[6, 2, 1]		CVB2:[ 7, 3, 2]		VB3:[7, 3, 2, 1]		CVB3:[8, 4, 3, 2]	
1s	6.285179	1s	6.285179	1s	6.285179	1s	6.285179	1s	6.335573	1s	6.335573
1s	3.455497	1s	3.455497	1s	3.455497	1s	3.455497	1s	3.466179	1s	3.466179
2s	2.774117	1s	7.895183	2s	2.679356	1s	7.851193	2s	2.686051	1s	8.121049
2s	1.192734	2s	2.774117	2s	1.183951	2s	2.679356	2s	1.171203	2s	2.686051
2s	0.824535	2s	1.192734	2s	0.790729	2s	1.183951	2s	0.953647	2s	1.171203
2p	0.986656	2s	0.824535	3s	0.479800	2s	0.790729	3s	0.922201	2s	0.953647
		2p	0.986656	2p	0.993615	3s	0.479800	3s	0.478700	3s	0.922201
		2p	5.353361	2p	0.493253	2p	0.993615	2p	1.780972	3s	0.478700
				3d	0.986170	2p	0.493253	2p	0.904739	2p	1.780972
						2p	5.273821	2p	0.567203	2p	0.904739
						3d	0.986170	3d	1.067602	2p	0.567203
						3d	7.662742	3d	0.734576	2p	5.266016
								4f	1.492274	3d	1.067602
										3d	0.734576
										3d	7.627416
										4f	1.492274
										4f	10.17830
8		12		17		26		33		49	

Çizelge 5. Ne, F<sup>-</sup> atomları için polarize baz setleri

VB1:[5, 3, 1]		CVB1:[6, 4, 1]		VB2:[6, 4, 2, 1]		CVB2:[ 7, 5, 3, 1]	
1s	11.58877	1s	11.58877	1s	13.17590	1s	13.17590
1s	8.203322	1s	8.203322	1s	8.906429	1s	8.906429
2s	5.835134	1s	17.74487	2s	6.796355	1s	20.26528
2s	3.987818	2s	5.835134	2s	4.835157	2s	6.796355
2s	2.394860	2s	3.987818	2s	2.720098	2s	4.835157
2p	6.069004	2s	2.394860	2s	1.729408	2s	2.720098
2p	3.285141	2p	6.069004	2p	6.664479	2s	1.729408
2p	1.795962	2p	3.285141	2p	3.780727	2p	6.664479
3d	3.836475	2p	5.835134	2p	2.077239	2p	3.780727
		2p	12.48942	2p	1.073034	2p	2.077239
		3d	3.836475	3d	4.281031	2p	1.073034
				3d	3.567225	2p	12.64479
				4f	4.708603	3d	4.281031
						3d	3.567225
						3d	9.481469
						4f	4.708603
19		23		35		44	

## ÇİZELGELER

Çizelge Numarası	Çizelgenin Adı	Çizelgenin Sayfası
Çizelge 1.	$C(1s^2 2s^1 2p^3, ^5S)$ elektron dizilimi için $A_{kl}^{ij}$ ve $B_{kl}^{ij}$ çiftlenim –izdüşüm katsayıları	32
Çizelge 2.	$C(1s^2 2s^1 2p^3, ^5S)$ temel durumdaki Slater tipli fonksiyonlar için yörüngesel enerji, toplam enerji ve çizgisel birleşim katsayıları (atomik birimlerde)	33
Çizelge 3.	$N(1s^2 2s^1 2p^3 3s^1, ^6S)$ elektron dizilimi için $A_{kl}^{ij}$ ve $B_{kl}^{ij}$ çiftlenim –izdüşüm katsayıları	33
Çizelge 4.	$N(1s^2 2s^1 2p^3 3s^1, ^6S)$ temel durumdaki Slater tipli fonksiyonlar için yörüngesel enerji, toplam enerji ve çizgisel birleşim katsayıları (atomik birimlerde)	34
Çizelge 5.	He atomu ve izo-elektronik serisi için ikili baz yaklaşımında tam indisli (E) ve kesir indisli (E') Coulomb potansiyeli için temel durum enerjisi ve viriyal oranı (atomik birimlerde)	35
Çizelge 6.	He atomu ve izo-elektronik serisi için CCD ve CID yaklaşımında tam indisli (E) ve kesir indisli (E') Coulomb potansiyeli için temel durum enerjisi ve viriyal oranı (atomik birimlerde)	35
Çizelge 7.	$I_{100,100}^{100,100}$ (1.6875, 1.6875; 1.6875, 1.6875; 1.6875) elektron –elektron etkileşim integralinin one –range addition kuramından yararlanılarak $N = N_1 = N_2$ üst limitine bağlı olarak $\eta = 1.6875$ değerlerindeki yakınsaklığı (atomik birimlerde)	37
Çizelge 8.	$I_{100,100}^{100,100}$ (3.68478, 3.68478; 3.68478, 3.68478; 3.68478) elektron –elektron etkileşim integralinin one –range addition kuramından yararlanılarak $N = N_1 = N_2$ üst limitine bağlı olarak $\eta = 3.68478$ değerlerindeki yakınsaklığı (atomik birimlerde)	37
Çizelge 9.	$I_{100,100}^{200,200}$ (3.68478, 3.68478; 0.95603, 0.95603; 3.68478) elektron –elektron etkileşim integralinin one –range addition kuramından yararlanılarak $N = N_1 = N_2$ üst limitine bağlı olarak $\eta = 3.68478$ değerlerindeki yakınsaklığı (atomik birimlerde)	38



<b>Çizelge Numarası</b>	<b>Çizelgenin Adı</b>	<b>Çizelgenin Sayfası</b>
Çizelge 10.	$I_{100,100}^{\mu^*00}$ (1.6875,1.6875) kesir indisli elektron –çekirdek etkileşim integralinin (Denklem (3.38)) M üst limitine bağlı olarak $\mu^* = -0.0000001$ ve $\eta = 1.6875$ değerlerindeki yakınsaklığı (atomik birimlerde)	39
Çizelge 11.	Kesir indisli elektron –çekirdek etkileşim integralinin, $\nu = \sigma = 0, \xi = 0, \eta = 1.6875$ ve seri limiti M=20'deki değeri (atomik birimlerde)	39
Çizelge 12.	Kesir indisli elektron –elektron etkileşim integralinin, $\nu = \sigma = 0, \xi = 0$ ve seri limit değerleri M=20, $N = N_1 = N_2 = 15$ 'deki değerleri (atomik birimlerde)	39
Çizelge 13.	He atomu ve izo-elektronik serisi için ikili baz yaklaşımında tam indisli (E) ve kesir indisli (E') Coulomb potansiyeli için temel durum enerjisi ve viriyal oranı M=25, $N_1 = N_2 = 20, \mu^* = -0.0000001$ ve $\alpha = 1,0$ (atomik birimlerde)	40
Çizelge 14.	Be atomu ve izo-elektronik serisi için ikili baz yaklaşımında tam indisli (E) ve kesir indisli (E') Coulomb potansiyeli için temel durum enerjisi ve viriyal oranı M=25, $N_1 = N_2 = 20, \mu^* = -0.0000001$ ve $\alpha = 1,0$ (atomik birimlerde)	41
Çizelge 15.	Tam indisli Coulomb potansiyeli $\mu^* = 0$ durumunda elde edilen HFR ve bağımsız enerji değerleri (atomik birimlerde)	41
Çizelge 16.	Genişletilmiş baz kullanılarak elde edilen HF sonuçları (atomik birimlerde)	42
Çizelge 17.	Tam indisli Coulomb potansiyeli yaklaşımında, genişletilmiş baz kullanılarak elde edilen CISD ve CCSD sonuçları (atomik birimlerde)	42
Çizelge 18.	He ve Be atomları için küresel simetrisinin dikkate alınmadığı durumda DZ yaklaşımında M=25, $N_1 = N_2 = 20$ ve $\alpha = 0,1$ değerleri için elde edilen HFR enerji değerleri (atomik birimlerde)	42
Çizelge 19.	Kesir indisli potansiyel yaklaşımında genişletilmiş baz (CVB1) kullanılarak elde edilen uyarılmış seviyelerin enerjileri (atomik birimlerde)	43

<b><u>Çizelge Numarası</u></b>	<b><u>Çizelgenin Adı</u></b>	<b><u>Çizelgenin Sayfası</u></b>
Çizelge 20.	Kesir indisli potansiyel yaklaşımında genişletilmiş baz (VB1) kullanılarak elde edilen uyarılmış seviyelerin enerjileri (atomik birimlerde)	43

## ŞEKİLLER

<u>Şekil Numarası</u>	<u>Şeklin Adı</u>	<u>Şeklin Sayfası</u>
Şekil 1.	Genelleştirilmiş öz değer probleminin normal öz değer problemine indirgenmesi	19
Şekil 2.	Hartree-Fock-Roothaan denklemler sisteminin çözüm şeması	20
Şekil 3.	Günümüzde kuantum kimyasında kullanılan yöntem ve yaklaşımlar.	27
Şekil 4.	Uyarılmış Slater determinantların oluşturulma şeması	30
Şekil 5.	Tekli Uyarılmış Slater determinantların oluşturulma şeması	31
Şekil 6.	Çekirdek yüküne bağlı olarak $\Delta E_{CIP-NHF}$ ve $\Delta E_{NCIP-NHF}$ farkları	36
Şekil 7.	Çekirdek yüküne bağlı olarak $\Delta E_{E^2-E}$ ve $\Delta E_{E^2-NHF}$ farkları	41

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı :** Hüseyin Aksu

**Doğum Yeri :** Çekerek/Yozgat

**Doğum Tarihi :** 22/05/1979

### EĞİTİM DURUMU

**Lisans Öğrenimi :** 1997 -2001 Lisans: Balıkesir Üniversitesi Necatibey Eğitim Fakültesi

**Yüksek Lisans Öğrenimi :** Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Entütüsü

**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.

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.

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.

4) I.I. Guseinov, **H. Aksu**, “Ground state energy calculations of isoelectronic series of He in double-zeta approximation using Coulomb potential with noninteger indices” *Chinese Physics Letters* 25 3(2008)896.

5) I.I. Guseinov, **H. Aksu**, “Use of Coulomb like correlated interaction potential with noninteger indices in ground state energy calculations of isoelectronic series of He” (submitted, “*Physica Scripta*”)

6) I.I. Guseinov, L. Meissner, **H. Aksu**, M. Ertürk, “Configuration Interaction and Coupled Cluster Single-Double Calculations of Closed Shell Atoms Using Extended Slater Basis Sets and Their Diagrammatic Representations”. (devam etmekte)

**b) Bildiriler –Uluslar arası –Ulusal**

**a) Uluslar arası**

- 1) 13-16 Eylül 2005 : Türk Fizik Derneği 23. Uluslararası Fizik Kongresi (Muğla Üniversitesi/Muğla), “Bazı Atomların Multiplet Terim Enerjilerinin  $\Psi^\alpha$ -ETO Bazları Kullanılarak Hesaplanması”, poster sunumu (**Basılı**)
- 2) 6. Uluslararası Balkan Fizik Derneği Kongresi : I.I.Guseinov, B.A. Mamedov, M. Ertürk, **H. Aksu**, E. Şahin “Use of Complete Orthonormal Sets of Exponential Type Orbitals in Hartree-Fock -Roothaan Theory” (**Poster sunumu**).
- 3) Symposium on Advanced Methods of Quantum Chemistry and Physics: **H. Aksu**, I.I. Guseinov, “Application of Coulomb potential with noninteger indices on atom and molecular structure” 2-6 September 2007, Toruń, Poland (**Poster sunumu**).
- 4) 28-31 Ağustos 2007 : Türk Fizik Derneği 24. Uluslararası Fizik Kongresi (İnönü Üniversitesi/Malatya), A. Bağcı, I.I. Guseinov, B. A. Mamedov, M. Ertürk, E. Şahin, **H. Aksu** ve N.Özcan “Application of Hartree-Fock-Roothaan Theory to Atoms and Molecules with Arbitrary Number of Open Shells”, sözlü bildiri (**basılı**)
- 5) 25-29 Ağustos 2008 : **H. Aksu**, I.I. Guseinov Türk Fizik Derneği 25. Uluslararası Fizik Kongresi (Bodrum/Muğla) , “Use of Coulomb like correlated interaction potential with noninteger indices in ground state energy calculations of isoelectronic series of He” sözlü bildiri (**basılı**)
- 6) 24-17 Eylül 2009: **H. Aksu**, L. Meissner, Türk Fizik Derneği 26. Uluslararası Fizik Kongresi (Bodrum/Muğla) , “Configuration Interaction and Coupled Cluster Single-Double Calculations of Closed Shell Atoms Using Extended Slater Basis Sets and Their Diagrammatic Representations” sözlü bildiri (**basılı**)

**b) Ulusal**

- 1) 14-17 Eylül-2004 : Türk Fizik Derneği 22. Fizik Kongresi (Bodrum), **H. Aksu** “Hartree-Fock Teorisinde Yeni Gelişmeler ve Bazı Atom Çekirdeklerine uygulamaları”, sözlü bildiri sunumu (**Basılı**)
- 2) 08-09 Temmuz 2005 : **H. Aksu** Ulusal “Atom-Molekül ve Çekirdek Sistemlerinin Yapıları ve Spektrumları” çalıştayı (Çanakkale), “Hartree-Fock Teorisinde Yeni Gelişmeler ve Bazı Atom Çekirdeklerine Uygulamaları”, sözlü bildiri sunumu (**Basılı**)
- 3) 08-09 Temmuz 2005 : *I.I. Guseinov, B. A. Mamedov, M. Ertürk, **H. Aksu***, “Bazı Açık Kabuklu Atomlar için Hartree-Fock-Roothaan Denklemlerinin STO Bazında

Çözülmesi”, Ulusal “Atom-Molekül ve Çekirdek Sistemlerinin Yapıları ve Spektrumları” (Çanakkale) , (**Tam metin**)

4) 24-25 Nisan 2008: *H. Aksu, I.I. Guseinov* “8. Kimyasal Fizik” kongresi (İTÜ-İstanbul), “Ground state energy calculations of isoelectronic series of He in double-zeta approximation using Coulomb potential with noninteger indices” (**Poster sunumu**)

**c) Katıldığı Projeler**

1) Calculation of Atomic Properties Using Coulomb Potential With Non-integer Indices in Hartree-Fock-Roothaan Approximation **PROJ. NO: BAP 2008/23**

**İLETİŞİM**

**E-posta Adresi :** huseyinaksu26@hotmail.com

huseyinaksu26@yahoo.com