

İki Elektronlu Atomik Sistemler için Baş kuantum Sayısı Kesir Değerli Bessel Tipli Orbitaller

Meral Coşkun^{1*}, Murat Ertürk²

^{1,2}Fizik Bölümü, Fen Fakültesi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, Türkiye

Makale Tarihçesi

Gönderim: 17.08.2022

Kabul: 14.11.2022

Yayın: 30.06.2023

Araştırma Makalesi

Öz – Bu çalışmanın amacı, baş kuantum sayısı tamsayı olmayan Bessel tipli orbitallerin Hartree-Fock-Roothaan yöntemi ile atomik sistemlere uygulanabilirliğini ve literatürdeki diğer üstel tipli orbitallerden üstünlüklerini incelemektir. Birleşik Hartree-Fock-Roothaan yönteminde yeni önerilen Bessel tipli orbitaller kullanılarak, iki elektronlu atomik sistemlerin orbital ve temel durum enerji değerleri hesaplanmıştır. Minimal baz çerçevesinde oluşturulan yeni baz fonksiyonları ile elde edilen değerler tablolarda karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Elde edilen sonuçlar, literatürde kullanılan benzer üstel tipli baz fonksiyonlarına göre daha iyi değerler vermekte ve sayısal Hartree-Fock değerleri ile çok iyi uyum sağlamaktadır.

Anahtar Kelimeler – Baz fonksiyonları, bessel fonksiyonu, hartree-fock-roothaan yöntemi, izoelektronik seriler, kesir değerli baş kuantum sayısı

Noninteger Bessel Type Orbitals for Two Electron Atomic Systems

^{1,2}Department of Physics, Faculty of Sciences, Çanakkale Onsekiz Mart University, Çanakkale, Türkiye

Article History

Received: 17.08.2022

Accepted: 14.11.2022

Published: 30.06.2023

Research Article

Abstract –The aim of this study is to examine the applicability of Bessel type orbitals with non-integer principal quantum numbers to the atomic systems with the Hartree-Fock-Roothaan method and their superiority over other exponential orbitals used in the literature. By the use of combined Hartree-Fock-Roothaan method, the orbital and ground state energy values of two-electron atomic systems have been calculated using the newly proposed Bessel type orbitals. The results obtained with the new basis functions within the minimal basis sets framework are given comparatively in the tables. The results obtained give better values than the similar exponential type basis functions used in the literature and are in good agreement with numerical Hartree-Fock values.

Keywords –Basis functions, bessel functions, hartree-fock-roothaan method, isoelectronic series, nonintegral principal quantum number

¹ meralcoskun0@gmail.com

² merturk@comu.edu.tr

*Sorumlu Yazar

1. Giriş

Atom ve moleküllerin elektronik yapıları ve tayflarının elde edilmesi, deneysel ve teorik çalışmalar ile yoğun şekilde yapılmaktadır. Deneysel verilere yakın sonuçlar bulunabilmesi için yeni yöntem geliştirmek günümüzde güncelliğini koruyan bir alan olmaktadır. Elektronik yapı hesaplamalarında en sık kullanılan yöntem Hartree-Fock-Roothaan (HFR) (Roothaan 1951, 1960) yöntemidir. Bu yöntem ile atomik ve moleküler orbitaller, literatürden bilinen üstel tipli baz fonksiyonların doğrusal kombinasyonu şeklinde ifade edilir. Sistemin fiziksel özelliklerinin doğru şekilde ve hassas olarak elde edilebilmesi için HFR yönteminde baz fonksiyonu seçimi temel önem taşır. Seçilen baz fonksiyonu hem elektronun davranışını iyi bir şekilde temsil etmeli hem de hesaplama kolaylığı sağlamalıdır; çekirdeğe yaklaştıkça ($r \rightarrow 0$) zirve koşulunu (Kato, 1957) ve çekirdekten uzaklaştıkça ($r \rightarrow \infty$) üstel azalmayı (Agmon, 1982) fiziksel olarak anlamlı bir şekilde tanımlamalıdır. Bu durum tek elektronlu sistem olan Hidrojen atomunun çözümünden elde edilmiştir. Bu sebeple elektronik yapı hesaplamalarında, üstel tipli orbitaller (ÜTO) tek elektronun davranışını fiziksel olarak tanımlamak için kullanılır. Literatürde, sıklıkla kullanılan baz fonksiyonları Gaussian Tipli Orbitaller (GTO) (Boys, 1950), Slater Tipli Orbitaller (STO) (Slater, 1930) ve Bessel Tipli Orbitaller (BTO) (Ema vd., 1999; Steinborn vd., 1999; Steinborn vd., 2000) başta olmak üzere farklı tipleri bulunmaktadır.

Elektron davranışının, çok elektronlu sistemler ile yapılan çalışmalarda temel önemi olmasından dolayı, seçilen yöntem ile tek elektron davranışının temsil edilebilmesi hesaplama açısından da oldukça etkili olmaktadır. Literatürdeki çalışmalar sonucu, GTO'nun tek elektron davranışını fiziksel olarak yeterince iyi betimleyememesi ve STO ile yapılan hesaplamaların uzun zaman alması gibi problemler yeni baz fonksiyonları arayışını doğurmuştur. Farklı nedenlerle, literatürde baz fonksiyonları oldukça geniş bir alan olarak çalışılmaya devam edilmektedir.

Alternatif olarak, BTO'nun birçok avantajının olması literatürde kullanımının yaygınlaşmasını sağlamıştır. Fourier dönüşümünün kolaylığı (Weniger ve Steinborn, 1983) ve hesaplama süresinde avantaj sağlaması, özellikle içerdiği ikinci tür değiştirilmiş Bessel fonksiyonlarının $K_\nu(z)$ tek elektron davranışını iyi bir şekilde temsil etmesi (Filter ve Steinborn, 1978) BTO'ların baz fonksiyonu olarak kullanımını arttırmıştır.

Baz fonksiyonlarının etkinliğini daha da arttırmak için literatürde önerilmiş farklı yaklaşımlar bulunmaktadır. Bunlardan en önemli yaklaşım olan baş kuantum sayısı üzerindeki tam sayı olma kısıtlamasının kaldırılıp baş kuantum sayısının tam sayı olmayan değerleri (Allouche, 1974; Bishop ve Leclerc, 1972; Çopuroğlu, 2017; Mehmetoğlu ve Çopuroğlu, 2011; Mehmetoğlu ve Çopuroğlu, 2012; Parr ve Joy, 1957; Snyder, 1960) alacak şekilde kullanılmasıdır. Böylece ek optimize edilecek bir parametre ile varyasyonel olarak hesaplanacak toplam ve orbital enerji gibi özelliklerin daha hassas elde edilebilmesi sağlanmaktadır.

Bu çalışmada iki elektronlu sistem için tek elektronlu radyal dalga fonksiyonu, baş kuantum sayısı tam sayı olmayan yani kesirli değeri olan BTO kullanılarak (KBTO) oluşturulmuştur. Yeni radyal dalga fonksiyonu ile HFR yönteminde atomik matris elemanlarının sayısal hesaplamaları yapılarak He atomunun ($Z=2$) ve izoelektronik serisine ait katyonların temel durum toplam enerji değerleri, perdelenme sabitleri ve baş kuantum sayıları optimize edilerek hesaplanmıştır. Koopman teoremi kullanılarak da atomik sistemlerin iyonizasyon potansiyelleri elde edilmiştir.

2. Genel Tanımlar

BTO'lar literatürde aşağıda gösterildiği şekilde tanımlanır (Filter ve Steinborn, 1978):

$$B_{q,l}^m(\zeta; \vec{r}) = N_{ql\zeta} r^l \hat{k}_{q-1/2}(\zeta r) S_l^m(\theta, \phi). \quad (2.1)$$

Bu tanımlamada $N_{ql\zeta}$ normalizasyon sabiti, indirgenmiş (reduced) Bessel fonksiyonu (RBF) ve $S_l^m(\theta, \phi)$ gerçek ya da küresel harmoniklerdir. Perdelenme sabiti $\zeta > 0$ koşulunu sağlar. RBF'lerin ifadesi ise $q=n+l$ ve n baş kuantum sayısı olmak üzere (Filter ve Steinborn, 1978),

$$\hat{k}_{q-1/2}(\zeta r) = e^{-\zeta r} \sum_{i=0}^{q-1} \frac{(q-1+i)! (\zeta r)^{q-i-1}}{(q-1-i)! i! 2^i} \quad (2.2)$$

olarak verilir.

Standart BTO ile yapılan hesaplamalarda (Coşkun ve Ertürk, 2022; Ema vd., 1999; Ertürk ve Öztürk, 2018; Ertürk ve Şahin, 2020) baş kuantum sayısı n pozitif tam sayı değerleri alır. Baş kuantum sayısındaki bu kısıtlama kaldırılarak, tam sayı olmayan baş kuantum sayısı olan yeni bir ν parametresi kullanılabilir. Böylece, baş kuantum sayısı tam sayı olmayan KBTO'ya ait radyal dalga fonksiyonu aşağıdaki gibi tanımlanır (Weniger, 2021),

$$B_{\nu,l}^m(\zeta; r) = N_{\nu,l} \zeta r^l \hat{k}_{\nu-1/2}(\zeta r) \quad (2.3)$$

(3) eşitliği ile gösterilen KBTO için ν varyasyonsal parametre, $N_{\nu,l}$ normalizasyon sabiti ve $\hat{k}_{\nu-1/2}(\zeta r)$ ise RBF olarak tanımlanır. RBF fonksiyonları $K_\nu(\zeta r)$ ile gösterilen ikinci tür değiştirilmiş Bessel fonksiyonu ile ifade edilebilir:

$$\hat{k}_{\nu-1/2}(\zeta r) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} (\zeta r)^{\nu-1/2} K_{\nu-1/2}(\zeta r). \quad (2.4)$$

Bu çalışmada, $K_{\nu-1/2}(\zeta r)$ için, literatürde yer alan ve hipergeometrik fonksiyon içeren matematiksel ifadesi kullanılarak, KBTO'lar için baz fonksiyonları elde edilmiştir. İkinci tür değiştirilmiş Bessel fonksiyonu $K_{\nu-1/2}(\zeta r)$ daha açık olarak Tricomi birleşik (confluent) hipergeometrik $U(\nu, 2\nu, 2\zeta r)$ (Tricomi, 1947) fonksiyonu ile aşağıdaki gibi verilir:

$$K_{\nu-1/2}(\zeta r) = \sqrt{\pi} (2\zeta r) e^{-\zeta r} U(\nu, 2\nu, 2\zeta r). \quad (2.5)$$

Böylece yeni oluşturulan baz fonksiyonu olan KBTO'lar, (4) ve (5) denklemlerinin (3) denkleminde yerlerine yerleştirilmesiyle elde edilebilir:

$$B_{\nu,l}^m(\zeta; r) = N_{\nu,l} \zeta r^l 2\sqrt{2}(\zeta r)^{\nu+1/2} e^{-\zeta r} U(\nu, 2\nu, 2\zeta r). \quad (2.6)$$

(6) denklemi ile verilen radyal dalga fonksiyonuna ait $N_{\nu,l}$ normalizasyon katsayısı,

$$N_{\nu,l} = \frac{\Gamma(\nu+l+1)}{\zeta^{2\nu+l-1} 2^{-l}} x \frac{\pi^{1/4} \sqrt{\Gamma(3/2+\nu+l)}}{\sqrt{2^{-1-2\nu}} \sqrt{\zeta^{1-2\nu-2(\nu+l+1)}} \sqrt{\Gamma(l+3/2)} \sqrt{\Gamma(\nu+l+1)} \sqrt{\Gamma(2\nu+l+1/2)}} \quad (2.7)$$

olarak hesaplanır.

3. Hesaplama Yöntemi

Bu çalışmada Birleşik HFR (BHFR) yöntemi kullanılmıştır (Guseinov, 2007). BHFR yönteminde atomik matris elemanlarının analitik ifadelerinin elde edilebilmesi için bazı yardımcı integrallerden yararlanır. KBTO'ya ait tek elektron ve iki elektron integrallerinin analitik ifadelerinin elde edilmesi için sırasıyla Koga ve Kanayama'nın (1997) çalışmasındaki 6. ve 7. eşitlikler ile ifade edilen yardımcı integraller kullanılmıştır.

Bu çalışmadaki tüm BHFR hesaplamaları, Mathematica 11.0 programında, araştırmacılar tarafından yazılmış olan kendi kendine uyumlu alan hesabı yapabilen program ile yapılmıştır (Guseinov vd., 2007). Yazılan program, baş kuantum sayısı tam sayı olacak şekilde standart BTO için elde edilmiş parametreler (Ema vd., 1999) kullanılarak kontrol edilmiştir. Nötral atomlar için yapılan kontrollerde, temel durum enerji değerlerinin literatürle tamamen uyumlu sonuçlar verdiği görülmüştür. Kullanılan programda atomik matris elemanlarının hesaplanması ve sayısal değerlerin hafızaya yazdırılması için elektron bulunan atomik orbital sayısı, atom çekirdeği yükü Z ve atomik orbitallerin parametre (seçilen orbital için en uygun perdelenme katsayıları ζ ve baş kuantum sayısı ν) değerleri girilmelidir. Program kullanılarak öncelikle tek elektronlu integraller hesaplanır ve tek elektronlu Hamiltoniyen ilk olarak köşegenleştirilerek ilk iterasyon sonucu doğrusal kombinasyon kat-

sayıları elde edilir. Bu katsayılar Fock matrisinin oluşturulması ve köşegenleştirilmesi için kullanılarak iterasyona devam edilir. İstenilen hassasiyet olan değere kadar iterasyon devam ettirilmelidir. Bu çalışmada iterasyon hassasiyeti virial oranı ile belirlenmiştir.

KBTO'daki lineer olmayan parametreler (ζ , ν) BHFR toplam enerji değerleri minimize edilerek optimize edilmiştir. Optimizasyon sürecine, standart BTO için elde edilmiş parametreler (Ema vd., 1999) başlangıç değerleri olarak alınarak başlanmıştır. Yerel minimumlardan kaçınmak ve elde edilen parametrelerin güvenilirliğinin belirlenmesi için Mathematica programında bulunan Newton, quasi-Newton, conjugate gradient ve principal axis yöntemleri kullanılarak tam optimizasyon yapılmaya ve global minimum değerleri elde edilmeye çalışılmıştır.

Atomik orbitallerin kalitesini belirlemek için virial oranları hesaplanmış, elde edilen virial oranlarının, kesin değer olan -2' den 1×10^{-7} hassasiyetinden fazla miktarda saptadığı gözlemlenmiştir. Bu sonuç, optimizasyon parametrelerinin yeterince doğru olduğunu göstermektedir.

He atomunun ($Z=2$) ve izoelektronik serisine ait katyonların ($3 \leq Z \leq 20$) iyonizasyon potansiyelleri, Koopman teoremi kullanılarak elde edilmiştir.

4. Sayısal Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada BHFR toplam enerji hesaplamaları, minimal baz çerçevesinde oluşturulan KBTO baz fonksiyonları ile He atomunun ($Z=2$) temel durumu ve izoelektronik serisi ($3 \leq Z \leq 20$) için tam optimizasyon ile yapılmıştır.

Tablo 1'de, He atomunun izoelektronik serisindeki atomlara ait KBTO ile hesaplanmış toplam enerji değerleri, optimize edilmiş tam sayı olmayan baş kuantum sayısı ν ve perdelenme sabiti ζ değerleri listelenmiştir. Atom numarası Z arttıkça, ν ve ζ değerlerinin arttığı ve ayrıca ν değerlerinin standart kullanım değeri olan 1'e yaklaştığı görülmüştür.

Tablo 1

He atomunun 1S temel durumunun izoelektronik serisine ait KBTO ile hesaplanmış toplam enerji değerleri ve lineer olmayan ν , ζ parametreleri değerleri (Hartree atomik birimlerinde)

Atom	Z	$-E_{top}$	ν	ζ
He	2	2.858512695	0.857684175	1.506789960
Li ⁺	3	7.233651344	0.904606359	2.512686253
Be ⁺²	4	13.60871185	0.928308065	3.508256737
B ⁺³	5	21.98374558	0.942587621	4.505651323
C ⁺⁴	6	32.35876704	0.952127910	5.503937220
N ⁺⁵	7	44.73378190	0.958951114	6.502723993
O ⁺⁶	8	59.10879278	0.964072389	7.501818192
F ⁺⁷	9	75.48380109	0.968058290	8.501119240
Ne ⁺⁸	10	93.85880765	0.971248081	9.500560326
Na ⁺⁹	11	114.2338130	0.973858799	10.50010462
Mg ⁺¹⁰	12	136.6088173	0.976035012	11.49972700
Al ⁺¹¹	13	160.9838210	0.977877013	12.49940937
Si ⁺¹²	14	187.3588241	0.979455828	13.49913510
P ⁺¹³	15	215.7338268	0.980824317	14.49889767
S ⁺¹⁴	16	246.1088292	0.982022107	15.49869265
Cl ⁺¹⁵	17	278.4838312	0.983078893	16.49850962
Ar ⁺¹⁶	18	312.8588331	0.984018333	17.49834713
K ⁺¹⁷	19	349.2338347	0.984859228	18.49820591
Ca ⁺¹⁸	20	387.6088362	0.985615672	19.49807289

Yeni oluşturulan KBTO ile elde edilen sonuçlar ile geliştirilmiş BTO (GBTO) (Ertürk ve Şahin, 2020), baş kuantum sayısı kesir değerli Slater ve çift (Double) hiperbolik kosinüs fonksiyonları (KSTO-DHC) (Coşkun ve Ertürk, 2022) ve sayısal Hartree-Fock (SHF) (Koga vd., 1995) değerleri arasındaki temel durum enerji farkları Tablo 2’de gösterilmiştir. KBTO ile elde edilen değerlerin GBTO ile elde edilen değerlerden daha iyi olduğu ve en yüksek enerji farkının He ($Z=2$) için bulunan 2.5607 miliHartree olduğu görülmüştür. KSTO-DHC ile elde edilen değerlerin ise KBTO ile elde edilen değerlerden daha minimum değerler aldığı, enerji farklarının ise en fazla He ($Z=2$) için hesaplanan 3.1670 miliHartree olarak hesaplanmıştır. SHF değerlerine 2.2209 miliHartree düzeyinde yaklaşıldığı ve en büyük farkın 3.1673 miliHartree ile (He için $Z=2$) olduğu görülmüştür. Tablo 2’den atom numarası arttıkça baz fonksiyonu olan KBTO’nun performansının daha iyileştiği görülmektedir. Bu durum çekirdeğe daha yakın olan elektron için baş kuantum sayısının kesir değerli olarak daha iyi temsil edilmesi sonucunu çıkarmaktadır.

Tablo 2

He atomunun $1S$ temel durumunun izoelektronik serisine ait KBTO ile hesaplanmış toplam enerji değerlerinin karşılaştırılması: $\Delta E_{GBTO-KBTO}$, $\Delta E_{KBTO-(KSTO-DHC)}$ ve $\Delta E_{SHF-KBTO}$ enerji farkları (Hartree atomik birimlerinde)

Atom	Z	$\Delta E_{GBTO-KBTO}$	$\Delta E_{KBTO-(KSTO-DHC)}$	$\Delta E_{KBTO-SHF}$
He	2	0.0025607	0.0031670	0.0031673
Li^+	3	0.0022882	0.0027633	0.0027639
Be^{+2}	4	0.0021629	0.0025868	0.0025876
B^{+3}	5	0.0020911	0.0024878	0.0024889
C^{+4}	6	0.0020446	0.0024246	0.0024258
N^{+5}	7	0.0020120	0.0023807	0.0023821
O^{+6}	8	0.0019880	0.0023485	0.0023499
F^{+7}	9	0.0019695	0.0023238	0.0023253
Ne^{+8}	10	0.0019548	0.0023043	0.0023059
Na^{+9}	11	0.0019428	0.0022885	0.0022901
Mg^{+10}	12		0.0022755	0.0022771
Al^{+11}	13		0.0022645	0.0022662
Si^{+12}	14		0.0022552	0.0022569
P^{+13}	15		0.0022471	0.0022488
S^{+14}	16		0.0022401	0.0022418
Cl^{+15}	17		0.0022339	0.0022357
Ar^{+16}	18		0.0022284	0.0022302
K^{+17}	19		0.0022235	0.0022253
Ca^{+18}	20		0.0022191	0.0022209

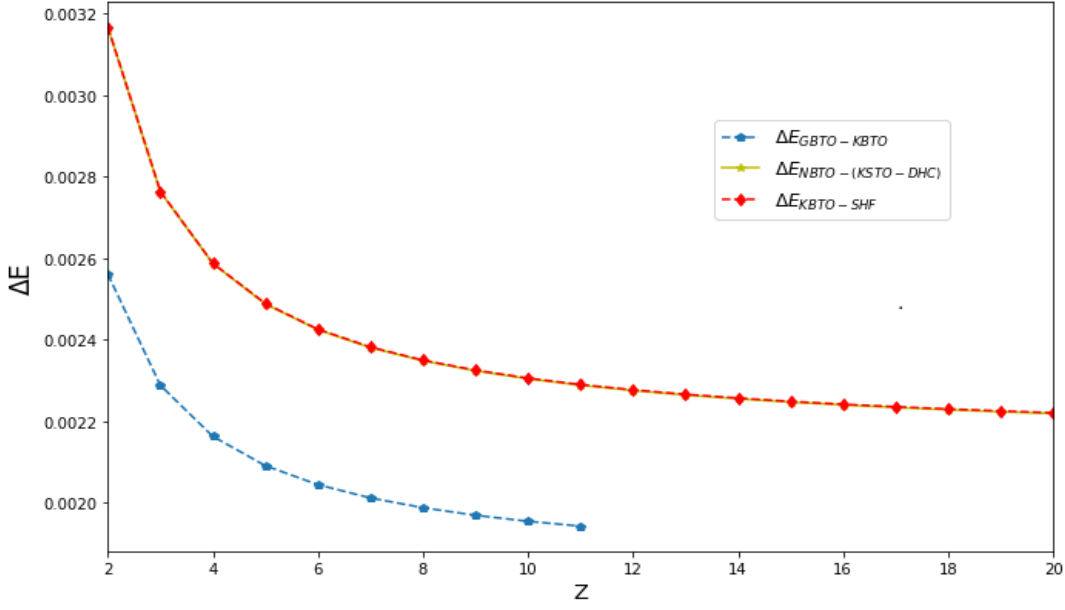
Koopman Teoremi kullanılarak hesaplanan iyonizasyon potansiyelleri Tablo 3’te verilmiştir. Elde edilen değerler KSTO-DHC (Coşkun ve Ertürk, 2022), üçlü optimize edilmiş (triple-optimized) Gaussian Baz setleri (TOGBS) verileri (Canal, Jorge ve De Castro, 2002) ve deneysel sonuçlar (Moore, 1970) ile karşılaştırılmıştır. Yapılan karşılaştırmalarda KBTO ile elde edilen değerlerin deneysel verilere en yakın sonuçları verdiği görülmüştür. Ayrıca $\Delta E_{KBTO-(KSTO-DHC)}$ iyonizasyon potansiyeli farklarının P^{+13} kationundan sonra 0.0095 Hartree değerinde sabit kaldığı görülmüştür.

Tablo 3

He atomunun $1S$ temel durumunun izoelektronik serisine ait KBTO ile hesaplanmış iyonizasyon potansiyeli değerleri $-\varepsilon$, $\Delta E_{KBTO-(KSTO-DHC)}$, $\Delta E_{KBTO-TOGBS}$ enerji farkları ve deneysel değerleri $-\varepsilon_{dnysl}$ (MJ/mol birimlerinde)

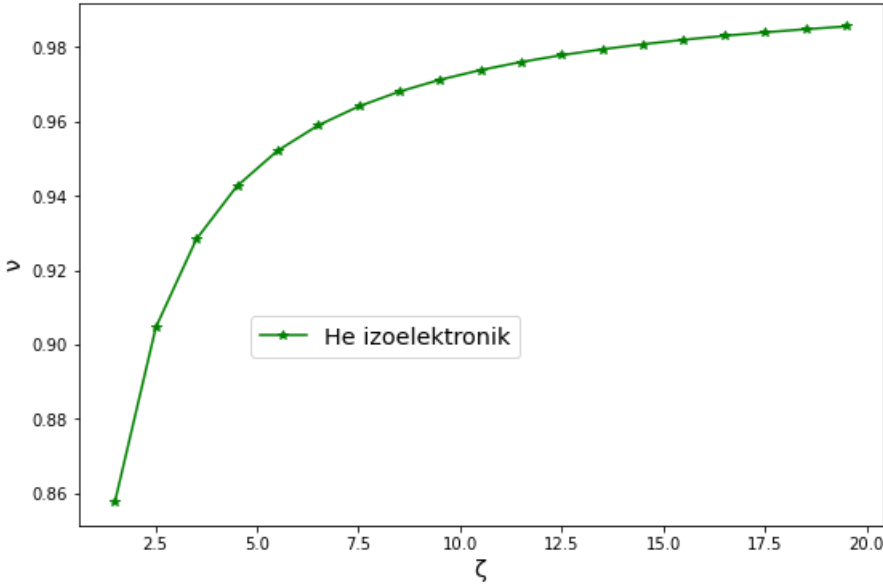
<i>İyonizasyon Potansiyeli</i>					
Atom	Z	$-\varepsilon$	$\Delta E_{KBTO-(KSTO-DHC)}$	$\Delta E_{KBTO-TOGBS}$	$-\varepsilon_{dnysl}$
<i>He</i>	2	2.4090	0.0011	0.0011	2.3723
<i>Li</i> ⁺	3	7.3195	0.0119	0.0118	7.2981
<i>Be</i> ⁺²	4	14.8682	0.0108	0.0107	14.8487
<i>B</i> ⁺³	5	25.0422	0.0103	0.0101	25.0257
<i>C</i> ⁺⁴	6	37.8416	0.0099	0.0097	37.8304
<i>N</i> ⁺⁵	7	53.2664	0.0098	0.0095	53.2664
<i>O</i> ⁺⁶	8	71.3170	0.0094	0.0090	71.3345
<i>F</i> ⁺⁷	9	91.9928	0.0093	0.0088	92.0378
<i>Ne</i> ⁺⁸	10	115.2941	0.0093	0.0086	115.3791
<i>Na</i> ⁺⁹	11	141.2209	0.0092	0.0084	141.3626
<i>Mg</i> ⁺¹⁰	12	169.7732	0.0092	0.0081	169.9914
<i>Al</i> ⁺¹¹	13	200.9511	0.0091	0.0078	201.2707
<i>Si</i> ⁺¹²	14	234.7544	0.0091	0.0076	235.2046
<i>P</i> ⁺¹³	15	271.1827	0.0095	0.0078	271.7990
<i>S</i> ⁺¹⁴	16	310.2370	0.0095	0.0076	311.0590
<i>Cl</i> ⁺¹⁵	17	351.9168	0.0095	0.0074	352.9913
<i>Ar</i> ⁺¹⁶	18	396.2221	0.0095	0.0070	397.6024
<i>K</i> ⁺¹⁷	19	443.1529	0.0095	0.0068	444.8982
<i>Ca</i> ⁺¹⁸	20	492.7092	0.0095	0.0065	494.8873

Şekil 1’de atom numarası (Z) ile toplam enerji değerleri arasındaki ilişki gösterilmiştir. Atom numarası arttıkça toplam enerji değerinin de düzgün bir şekilde arttığı, KBTO’nun etkinliğinin GBTO’dan daha iyi olduğu görülmüştür. Atom numarası arttıkça KSTO-DHC ile elde edilen değerlerin ise KBTO’dan daha iyi sonuçlar verdiği ve SHF değerleri ile genel olarak 1×10^{-5} mertebesinde aynı olduğu görülmüştür. Baş kuantum sayısının kesir değerli olmasının, baz fonksiyonunun performansını arttırdığı gözlemlenmiştir.

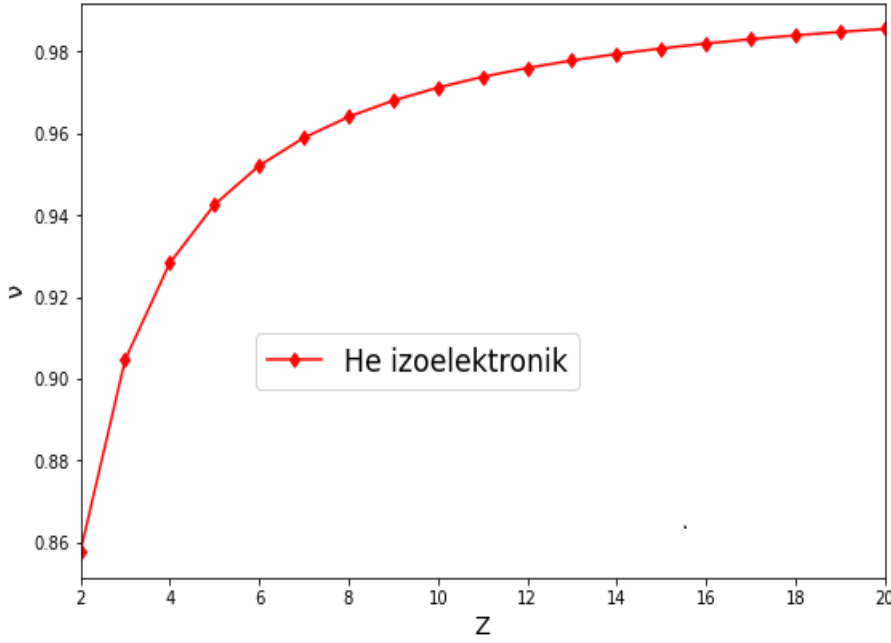


Şekil 1. Atom numarası Z 'ye göre $\Delta E_{GBTO-KBTO}$, $\Delta E_{KBTO-(KSTO-DHC)}$, $\Delta E_{KBTO-SHF}$ enerji farkları

Kesir değerli baş kuantum sayısı ν ile perdelenme sabiti ζ arasındaki ilişki Şekil 2'de gösterilmiştir. Atom numarası $Z=2$ 'den $Z=10$ 'a kadar ν değerleri hızlı bir şekilde artarken, Ne^{+8} ($Z=10$) katyonundan sonra ν değerlerinin düzgün bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 2. Kesir değerli baş kuantum sayısı ν değerlerinin, perdelenme sabiti ζ 'nin fonksiyonu olarak değişimi Şekil 3'te gösterilen Z ile ν arasındaki ilişki incelendiğinde Şekil 2'dekine benzer bir grafik elde edildiği ve Ne^{+8} ($Z=10$) katyonuna kadar ν değerlerindeki artışın hızlı olduğu, sonraki katyonlarda bu artışın daha düzgün olduğu görülmektedir. Genel olarak kesir değerli baş kuantum sayısı, atom numarası arttıkça standart kullanım değeri olan 1'e yaklaşmaktadır.



Şekil 3. Kesir değerli baş kuantum sayısı ν değerlerinin atom numarası Z 'nin fonksiyonu olarak değişimi

5. Sonuç

Bu çalışmada, baş kuantum sayısı tam sayı olan standart BTO üzerindeki kısıtlama kaldırılıp minimal baz çerçevesinde KBTO oluşturulmuştur. *He* ($Z=2$) atomunun temel durumunun izoelektronik serisine ait katyonların ($Z=20$ 'ye kadar) toplam enerji değerleri tam optimizasyon yapılarak KBTO ile hesaplanmıştır. Hesaplamalar sayısal olarak yapılmış olup yeni oluşturulan baz fonksiyonunun etkinliği literatürdeki benzer baz fonksiyonları olan GBTO, KSTO-DHC ve SHF değerleri ile karşılaştırılmıştır. Atomik yapı hesaplamalarında kullanılan baz fonksiyonlarının etkinliği arttırmak için, baş kuantum sayısı üzerindeki kısıtlamanın kaldırılarak kullanılması yaygın bir yaklaşımdır. Elde edilen sonuçlar göstermiştir ki KBTO ile elde edilen sonuçlar GBTO'dan daha düşük enerji değerleri vermiş ve SHF değerlerine yaklaşılmasını sağlamıştır; ancak STO'nun baş kuantum sayısı tam sayı olmayacak şekilde ikili hiperbolik kosinüs KSTO-DHC ile kullanılması KBTO'dan daha iyi sonuçlar vermiş ve SHF değerlerine daha fazla yaklaşmıştır. Buradaki dezavantaj, sayısal hesaplama ile tam optimizasyon yapılmasının fazla zaman alması ve literatürde daha düşük enerji değerleri veren baz fonksiyonları bulunmasıdır. KBTO ile hesaplanan iyonizasyon potansiyeli değerlerinin, KSTO-DHC ve TOGBS değerlerine göre deneysel verilere daha yakın sonuçlar verdiği görülmüştür.

Teşekkür

Bu çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FYL-2019-2851 nolu proje ile desteklenmiştir.

Yazar Katkıları

Meral Coşkun: Literatür taraması, hesaplama yapılması için integrallerin çıkarılması ve programın yapılması, makalenin yazımı.

Murat Ertürk: Makale konusunun ve yönteminin belirlenmesi, yapılan programın sayısal hesaplama için kullanılacak yapıya dönüştürülmesi, hesaplamaların ve makalenin kontrolü.

Çıkar Çatışması

Yazarlar çıkar çatışması belirtmemişlerdir.

Kaynaklar

Agmon, S. (1982). Lectures on Exponential Decay of Solutions of Second Order Elliptic Equations: Bound on Eigen functions of N-Body Schrödinger Operators. *Princeton University Press, Princeton*. Erişim adresi: <https://press.princeton.edu/books/hardcover/9780691641423/lectures-on-exponential-decay-of->

solutions-of-second-order-elliptic

- Allouche, A. (1974). Les orbitales de Slater à nombre quantique $\ll n \gg$ non-entier. *Theor. Chim. Acta* 34(1), 79-83. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00553235>
- Bishop, D. M. ve Leclerc, J. C. (1972). Unconventional basis sets in quantum mechanical calculations. *Mol. Phys.*, 24(5), 979-992. DOI: <https://doi.org/10.1080/00268977200102091>
- Boys, S. F. (1950). Electronic wave functions - I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system. *Proc. Roy. Soc. London A.*, 200(1063), 542-554. DOI: <https://doi.org/10.1098/rspa.1950.0036>
- Canal Neto, A., Jorge, F. E. ve De Castro, M. (2002). Improved generator coordinate Hartree-Fock method applied to generate Gaussian basis sets for the isoelectronic series of the atoms He to Ne. *Int. J. Quantum Chem.*, 88(2), 252-262. DOI: <https://doi.org/10.1002/qua.10145>
- Coşkun, M. ve Ertürk, M. (2022). Comparative performance of different hyperbolic cosine functions and generalized B functions basis sets for atomic systems. *Phys. Scripta*, 97(7), 1-11. DOI: 10.1088/1402-4896/ac7588
- Coşkun, M. ve Ertürk, M. (2022). Double hyperbolic cosine basis sets for LCAO calculations. *Mol. Phys.*, 120(17), 1-7. DOI: <https://doi.org/10.1080/00268976.2022.2109527>
- Çopuroğlu, E. (2017). Evaluation of Self-Friction Three-Center Nuclear Attraction Integrals with Integer and Noninteger Principal Quantum Numbers over Slater Type Orbitals. *Journal of Chemistry*, 2017, 1-6. DOI: <https://doi.org/10.1155/2017/1598951>
- Ema, I., Garcia de la Vega, J. M. , Miguel, B., Dotterweich, J., Meißner, H. ve Steinborn, E. O. (1999). Exponential-Type Basis Functions: Single-and Double-Zeta B Function Basis Sets for the Ground States of Neutral Atoms from $Z = 2$ to $Z = 36$. *At. Data Nucl. Data Tables*, 72(1), 57-99. DOI: <https://doi.org/10.1006/adnd.1999.0809>
- Ertürk, M. ve Öztürk, E. (2018). Modified B function basis sets with generalized hyperbolic cosine functions. *Comput. Theor. Chem.*, 1127, 37-43. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2018.02.003>
- Ertürk, M. ve Şahin, E. (2020). Generalized B functions applied to atomic calculations. *Chem. Phys.*, 529, 110549. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2019.110549>
- Filter, E. ve Steinborn, E. O. (1978). Extremely compact formulas for molecular two-center one-center integrals and Coulomb integrals over Slater-type atomic orbitals. *Phys. Rev. A*, 18(1), 1-11. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.18.1>
- Guseinov, I. I. (2007). Combined Open Shell Hartree-Fock Theory of Atomic-Molecular and Nuclear Systems. *J. Math. Chem.*, 42(2), 177-189. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10910-006-9090-0>
- Guseinov, I. I., Mamedov, B. A., Ertürk, M., Aksu, H. ve Sahin, E. (2007). Application of combined Hartree-Fock-Roothaan theory to atoms with an arbitrary number of closed and open shells of any symmetry. *Few-Body Syst.*, 41(3-4), 211-220. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00601-007-0179-1>
- Kato, T. (1957). On the eigenfunctions of many-particle systems in quantum mechanics. *Commun. Pure Appl. Math.*, 10(2), 151-177. DOI: <https://doi.org/10.1002/cpa.3160100201>
- Koga, T., Watanabe, S., Kanayama, K., Yasuda, R. ve Thakkar, A. J. (1995). Improved Roothaan-Hartree-Fock wave functions for atoms and ions with $N \leq 54$. *J. Chem. Phys.*, 103(8), 3000-3005. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.470488>
- Koga, T. ve Kanayama, K. (1997). Generalized exponential functions applied to atomic calculations. *Z. Phys. D*, 41(2), 111-115. DOI: <https://doi.org/10.1007/s004600050297>
- Mamedov, B. A. ve Çopuroğlu, E. (2011). Use of Guseinov's One-Center Expansion Formulae and Löwdin α Radial Function in Calculation of Two-Center Overlap Integrals over Slater Type Orbitals with Noninteger Principal Quantum Numbers. *Acta Physica Polonica A*, 119(3), 332-335. DOI: <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.119.332>
- Mamedov, B. A. ve Çopuroğlu, E. (2012). Calculation of two-center nuclear attraction integrals of Slater type orbitals with noninteger principal quantum numbers using Guseinov's one-center expansion formulae and Löwdin- α radial function. *Applied Mathematics and Computation*, 218(15), 7893-7897. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.amc.2012.01.069>
- Moore, C. E. (1970). Ionization potentials and ionization limits derived from the analyses of optical spectra; NSRDSNBS 34; *National Bureau of Standards: Washington, DC*. Erişim adresi: <https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/Legacy/NSRDS/nbsnsrds34.pdf>
- Parr, R. G. ve Joy, H. W. (1957). Why Not Use Slater Orbitals of Nonintegral Principal Quantum Number? *The Journal of Chemical Physics*, 26(2), 424-424. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1743314>
- Roothaan, C. C. J. (1951). New Developments in Molecular Orbital Theory. *Rev. Mod. Phys.*, 23(2), 69-89.

- DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.23.69>
- Roothaan, C. C. J. (1960). Self-Consistent Field Theory for Open Shells of Electronic Systems. *Rev. Mod. Phys.*, 32(2), 179-185. DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.32.179>
- Slater, j. C. (1930). Atomic Shielding Constants. *Phys. Rev.*, 36(1), 57-64. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.36.57>
- Snyder, L. C. (1960). Helium Atom Wave Functions from Slater Orbitals of Nonintegral Principal Quantum Number. *The Journal of Chem. Phys.*, 33(6), 1711-1712. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1731489>
- Steinborn, E. O., Homeier, H. H. H., Fernandez Rico, J., Ema, I., Lopez, R., Ramirez, G. (1999). An improved program for molecular calculations with B functions. *J. Mol. Struct. Theochem.*, 490(1-3), 201-217. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(99\)00099-8](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(99)00099-8)
- Steinborn, E. O., Homeier, H. H. H., Ema, I., Lopez, R. ve Ramirez, G. (2000). Molecular Calculations with B functions. *International Journal of Quantum Chemistry*, 76(2), 244-251. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-461X\(2000\)76:2<244::AID-QUA13>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-461X(2000)76:2<244::AID-QUA13>3.0.CO;2-T)
- Tricomi, F. (1947). Sulle funzioni ipergeometriche confluenti. *Annali di Matematica Pura ed Applicata*, 26(1), 141-175. DOI: <http://doi.org/10.1007/BF02415375>
- Weniger, E. J. ve Steinborn, E. O. (1983). Numerical properties of the convolution theorems of B functions. *Phys. Rev.A*, 28(4), 2026-2041. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.28.2026>
- Weniger, E. J. (2021). Chapter Ten - Are B functions with nonintegral orders a computationally useful basis set? *Adv. Quantum Chem.*, 83, 209-237. DOI: <https://doi.org/10.1016/bs.aiq.2021.06.002>