

Erciyes Üniversitesi
Fen Bilimleri Dergisi
2, 211-230, (1986)

MOLEKÜL YÖRÜNGEMSİLERİ TEORİLERİNDE PCİLO YAKLAŞIMI-I, TEMEL KAVRAMLAR

Mustafa İlhan

ODÜ Mühendislik Fakültesi, GAZİANTEP

ÖZET

Molekül yörüngemsileri teorilerinden PCİLO yaklaşımı ile ilgili olan bu çalışmada PCİLO metodu ana hatları ile tanıtılarak mevzileştirilmiş molekül yörüngemsileri, mevzileştirmenin iki elektronlu molekül integralleri ile konum etkileşmesi üzerindeki etkisi ve tedirginlikli konum etkileşmesi problemi üzerinde durularak metodun değerlik bağ teorisi ile karşılaştırılması yapılmıştır.

THE PCİLO APPROXIMATION OF MOLECULAR ORBITAL THEORIES-I, THE BASIC CONCEPTS

SUMMARY

In this work the PCİLO approximation of the molecular orbital theories has been represented with its main features. The localized molecular orbitals, the influence of the localization upon the bielectronic molecular integrals and configuration interaction, and perturbative configuration interaction have been subjected and the method was compared with the valence bond theory.

1. GİRİŞ

PCİLO Metodu [1- 5] bütün temel kavramları ile molekül fiziğindeki diğer hesaplama metodlarından farklıdır. Pekçok metod hesaplamalar için değişim tekniğini kullanmasına rağmen PCİLO da tedirginlik metodu esas alınır. Hartree-Fock bağımsız tanecik yaklaşımında temel hal hesaplamaları etkin bir- parçacık Hamiltonian'ı kullanılarak yapılır. Oysa PCİLO da, konum etkileşmesi [Configuration Interaction (CI)] seviyesinde, N elektron dalga fonksiyonu N-elektron Hamiltonianı ile işlem görür. Simetri uyarlaması yapılmış molekül yörüngemsileri, pekçok hesaplama metodunda, bir- elektron etkin Hamiltonian'ın köşegenleştirilmesinden yararlanılarak bütün molekül üzerine yayılmış biçimde alınır. Oysa PCİLO'da molekül yörüngemsileri, bağ yapmamış atom yörüngemsilerini ve molekül bağlarını tanımlayabilmesi için, mevzileştirilmiş olarak alınır.

2. PCILO METODUNUN ANA HATLARI

Pek çok kuantum mekaniği hesaplamaları, karışık elektron kaçınımlı dünyasına girmeden, bağımsız tanecik yaklaştırması ile yapılır. Bu ise ϕ_0 dalga fonksiyonunun bir determinant şeklini koruması demektir. Antisimetrikleştirilmiş çarpımdaki bir- elektron dalga fonksiyonu, ϕ_i ,

$$\phi_0 = A \prod_{i=1}^N \phi_i \quad (A : \text{Antisimetrikleştirme işlemcisi}) \quad (1)$$

Bir-elektron Hamiltonian'ı h 'nin

$$h \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (2)$$

denkleminin çözümünden elde edilir ki öz uyumlu veya öz uyumsuz olabilir ve genellikle, göz önüne alınan molekülün, simetri işlemcisiyle sıra değiştirebilir. Bu yüzden ϕ_i molekül yörüngemeleri simetri işlemcisinin öz vektörleridir ve molekülün simetri noktalarında mutlak değer olarak aynı genliğe sahiptirler. ϕ_i ler simetri uyarlaması yapılmış kanonik molekül yörüngemeleridir ve bütün molekül üzerine yayılmışlardır. Sübstitüentlerle veya geometri tedirginliği ile simetri hafifçe bozulmuş olsa bile bütün molekül üzerine yayılma hali muhafaza edilir. Bu durumun tek istisnası kanonik molekül yörüngemelerinin mevzileştirilmiş olmasıdır. Bu sonuç sisteme has enerjik özellikten ileri gelir. Böyle bir sistem olarak keten gözönüne alınırsa, bu sistemdeki yegane CO grubu üzerinde mevzileştirilen eşlenmemiş σ yörüngemeleri daima oksijen üzerinde görünür ve CO eksenine göre antisimetrik olur. Molekülün iyonlaşmış hallerinin gösterilmesinde bütün molekül üzerine yayılmış molekül yörüngemeleri kullanılabilir. Bu yörüngemelerin konu ile ilgisini Koopmans teoreminden görmek mümkündür. Fermi seviyesinin üzerinde olan ϕ_j^* , kanonik hayali molekül yörüngemeleri de, bütün molekül üzerine yayılmış olacağından, negatif iyonlar ile uyarılmış halleri göstermek için kullanılabilir. Uyarılmış hallerin determinanı, uyarılmış hal dalga fonksiyonunun gerektirdiği gibi, spin yozlaşmalarını aradan çıkardıktan sonra antisimetrikleştirme işlemcisinin öz vektörü haline gelecek olan

$$\phi_{ij*} = a_j^+ a_i \phi_0 = | \phi_1 \cdot \phi_2 \cdot \phi_3 \cdots \phi_{j*} \cdots \phi_N \quad (3)$$

fonksiyonları uyarılmış hal yaklaştırması olarak düşünülebilir. Kanonik molekül yörüngemeleri "bir uyarma ve bir determinant" spektroskopi hallerinin tanımlanması için kullanılabilir. Bu başarı, molekül fiziğinde, bütün molekül üzerine yayılmış modellerin nasıl hakim olduğunu açıklar.

Fakat temel hal özelliklerinin hesaplanması için en uygun dalga fonksiyonu, ϕ_0 , N-elektron dalga fonksiyonudur. Lennard-Jones [6] grubu, 1950 yılında, işgal edilmiş molekül yörüngemeleri determinantının, yörüngemelerin kendi aralarındaki her hangi bir birimsel dönüşüm altında değişmez olduğuna işaret ettiler. Eğer U birimsel dönüşüm ve ϕ_j' ile ϕ_0' dönüşmüş molekül yörüngemeleri ile determinant

$$[\phi_j'] = U [\phi_i], \quad \phi_0' = A \prod_{j=1}^n \phi_j = \bar{r} \phi_0 \quad (4)$$

şeklinde olur. Bu dönüşümler sırasında, CH_4 gibi simetrik bir molekülde, mevzileştirilmiş molekül yörüngemelerini kurabilmek için bazı simetri özelliklerine müsaade edilir. Daha sonra, eşdeğer molekül yörüngemelerini mevzi hale koymak için ortaya atılan genel kaide Edmiston-Ruedenberg [7] tarafından teklif edildiği gibi, ϕ_i seviyesindeki elektron çifti arasındaki öz-itmelerin

$$\sum_i \langle \phi_i' \phi_i' | \frac{1}{r_{12}} | \phi_i' \phi_i' \rangle = \text{maksimum} \quad \sum_{ij} \langle \phi_i' \phi_j' | \frac{1}{r_{12}} | \phi_j' \phi_i' \rangle = \text{minimum}$$

maksimum hale konulabileceği şeklindedir. Bu ise elektron çifti arasındaki takasın minimizasyonuna eşdeğerdir. Molekül yörüngemelerinin kütle merkezleri arasındaki mesafe [9]

$$\sum_i \sum_j (R_i - R_j)^2 = \text{maksimum} \quad \text{ve} \quad R_i = \langle \phi_i | r | \phi_i \rangle$$

şeklinde maksimum veya $\sum \langle \phi_i \phi_i | r^2 | \phi_i \phi_i \rangle$ olarak minimum hale konulabilir. Bu konuda pekçok kaide teklif edilmiş ve teklif edilen kaide-leri ihtiva eden birde makale yazılmıştır [10] . Yapılan bu teklifler çok sayıda molekül için aynı sonuca götürür. Örneğin, kor atom yörüngemelerini tasvir eden iyice mevzileştirilmiş SCF - MO [31] (öz uyumlu alan molekül yörüngemeleri), bağlar ve bağ yapmamış atom yörüngemeleri

elektron çiftlerinin molekül fiziğindeki tasviri ile çok iyi bir uyum göstermektedir. Şüphesiz, bütün bu mevzileştirilmiş SCF molekül yörüngemsilerinin bitişik atomlar üzerinede küçük bir uzantıları bulunur. Aromatik bileşiklerde olduğu gibi bazı hallerde mevzileştirilmiş molekül yörüngemsileri üç-merkezlidir ve önemli ölçüde bindirme yaparlar [11] . Diğer hallerde ise $[\sigma, \pi]$ (veya muz çifti bağı [10]) bağları arasında veya oksijenin bağ yapmamış elektronu için sp , sp^2 , sp^3 melezleşmelerinde bazı yanlış anlamalar ortaya çıkabilir. Ama genellikle, düğüm noktası özellikliklerini gösteren ve bütün molekül üzerine yayılmış molekül yörüngemsilerinin ardında, SCF molekül yörüngemsilerinin molekül için bir formül takımı gizlediği söylenebilir. Eğer Daudey [12] 'in yaptığı gibi bağlar üzerine mevzileştirilmiş tahmini molekül yörüngemsileri ile başlanıp bunlar özuyumlu oluncaya kadar tedirgin edilirse mevzileştirilmiş SCF yörüngemsileri arasındaki ve tahmini molekül yörüngemsileri arasındaki bindirmenin 0.99 daha iyi olduğu görülür. Bu mevzileştirilmiş SCF molekül yörüngemsileri gerek hesaplamalar gerekse tartışma maksatları için ilgi çekicidir. Çünkü bunlar oldukça mevzi olduklarından, hesaplamalar için iyi bir tahminle bir molekülden diğer bir moleküle aktarılabilir. Bu baz ile ifade edilen Fock [31] matris elemanları küçük moleküller için hesaplanmış olsa bile daha büyük bileşiklere, bir elektronlu seviyeden başlamak suretiyle, uyarlanabilir [6, 13] . PCİLO metodundaki temel düşünceye göre, mademki SCF molekül yörüngemsileri iyice mevzileştirilmiştir o halde önce bir SCF hesaplaması yapıp sonra da uzun bir değişim işlemiyle molekül yörüngemsilerini mevzileştirmeye ihtiyaç duyulmaz. Buna göre, SCF molekül yörüngemsilerindeki gibi, bitişik atomlar üzerinde uzantıları olmayacak şekilde mevzileştirilmiş bir molekül yörüngemsileri ile doğrudan hesaplamalar yapmak mümkündür.

3. TAMAMIYLA MEVZİLEŞTİRİLMİŞ MUHTEMEL DALGA FONKSİYONLARI

Lineer polyen molekülünde olduğu gibi N tane eşdeğer bağ gözönüne alınırsa, aynı bağ üzerinde, bir ilk ϕ_1 bağ molekül yörüngemsisi ile mevzileştirilmiş SCF molekül yörüngemsileri arasında, $S = \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle$ şeklinde, önemli ölçüde bir bindirme olur. ϕ_1 lerden kurulan tamamıyla mevzileştirilmiş determinant ile SCF determinantı arasındaki bindirme

$$\langle \phi_0^{FL} | \phi_0^{SCF} \rangle = \langle A \prod_i \phi_i | A \prod_j \phi_j \rangle S^{+2N} \quad (5)$$

den görüldüğü gibi N ile üstel olarak fakat SCF determinanti ile tam dalga fonksiyonu arasındaki bindirme, enerjik özelliğini kaybetmeden, üstel olarak azalır. Boyut arttığı zaman tamamıyla mevzileştirilmiş (FL) determinant toplam enerjinin

$$\langle \phi_0^{FL} | H | \phi_0^{FL} \rangle = \langle \phi_0^{FL} | \phi_0^{FL} \rangle = N \quad (6)$$

sabit bir kesrini verir. Eğer bağ dağılımlarının kaba özellikleri gerçeğe uygun ise, enerjinin büyük bir kısmı bu seviyede verilir. Bağ molekül yörüngemsilerinin gerçek kutupluluğu kalitatif olarak elektrostatik olayı temin eder ve bu seviyede elektron bulutları arasında itme mevcut olur. Bağlar üzerinde mevziliği bozan ve SCF molekül yörüngemsilerinin uzantısı olan SCF dalga fonksiyonunun bir kısmı ortaya çıkar. Sovers [14, 15] ve arkadaşları tarafından etan ve metanol üzerinde gösterildiği gibi tamamı ile mevzileştirilmiş bir determinant, tek bağ etrafındaki dönme engeli gibi, molekül özelliklerinin bazı inceliklerini ortaya koyabilir. CH₃ gruplarının tamamı ile mevzileştirilmiş CH bağ dağılımları arasındaki bindirmeden meydana gelen engel ve bunlar arasındaki mevziliğin bozulması engele çok az bir katkıda bulunur [16] .

4. MEVZİLEŞTİRMENİN İKİ ELEKTRONLU MOLEKÜL İNTEGRALLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

SCF metodu sadece bir yaklaştırma olup uyarılmış haller için determinantların etkileşmesine mutlaka izin verilmesi gerekir. Hatta eşkutuplu bağların ayrışma enerjisi ve Van der Waals dağılıma kuvvetleri gibi temel hal özelliklerinde bile konum etkileşmesi hesaplamaları yapabilmek için çok determinantlı dalga fonksiyonuna ihtiyaç duyulur. CI'nın fizik ve matematik manası üzerinde kesim 5 de durulacaktır. Ancak burada kaba bir deyişle CI matrisinde görülen elemanlardan iki elektronlu integrallerin

$$\langle ij | kl \rangle = \langle i(1) j(2) | r_{12}^{-1} | k(1) l(2) \rangle \quad (7)$$

lineer bileşimi olduğu söylenebilir. Bu durum toplam Hamiltonian'ın ikinci kuantlaşma formüllendirilmesinde

$$H = \sum_{ij} \langle i/h/j \rangle a_i^\dagger a_i + \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l \langle ij/kl \rangle a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k \quad (8)$$

açık olarak görülür. Burada h bir-elektron işlemcisi, a^\dagger yaratma işlemcisi ve a da yok etme işlemcisidir. $\langle ij/kl \rangle$ nin mevzileştirilmiş ve bütün molekül üzerine yayılmış yapıların karşılaştırılmasından mevzileştirilmiş olanların üstünlüğü hakkında fikir verici bilgiler elde etmek mümkün olur. (i,k) ile (j,l) dağılımları her tarafa ve molekül yörüngesileri bütün molekül üzerine söner genliklerle yayılmış olduklarından boyut arttığı zaman bunlar arasındaki etkileşme yok olur. N -atomlu devirli polyen molekülünün sistemindeki gibi SCF molekül yörüngesilerinin analitik fade-ye sahip olduğu düzenli bir sistem üzerinde atom yörüngesilerinin χ_r , minimum bir

$$| \phi_j \rangle = \sum_r \frac{1}{(N)^{1/2}} \exp(-ijr \pi / N) | \chi_r \rangle \quad (9)$$

bazı alınır ve itme potansiyelide sadece aynı atom yörüngesindeki elektronların etkileşmesini göz önüne alarak [$\langle pq | rs \rangle = \langle pp | pp \rangle \delta_{pq} \delta_{rs} \delta_{pr}$] sadeleştirilirse

$$\langle ij/kl \rangle \approx \frac{1}{N} \quad \text{eğer} \quad i + k = j + 1$$

$$\langle ij/kl \rangle \approx \frac{1}{N^2} \quad \text{eğer} \quad i + k \neq j + 1 \quad \text{değilse}$$

olduğu kolayca gösterilebilir [17]. Buna göre CI matrisinin bütün elemanları boyut arttığı zaman kaybolur. Bütün molekül üzerine yayılmış molekül yörüngesileri ile CI çalışıldığı zaman son derece güzel sonuçlar ortaya çıkar.

Aksine olarak molekül yörüngesileri bazı mevzileştirilmiş ise matris elemanlarının durumunu topoloji ve simetri özellikleri tayin eder. Eğer $\langle ij/kl \rangle$ de i ile k veya j ile l birbirinden çok farklı ise (i,k) veya (j,l) bindirme dağılımları ihmal edilebilir hale gelir ve (i,k) ile (j,l) dağılımları arasındaki r mesafesi arttığı zaman integral r^{-1} ile azalır.

Bu durumda sadece mevzi etkileşmeleri önemli olur ve mantıklı bir düşünce ile ortaya çıkarılabilir. Yine devirli polyen molekülünde N-yöre-uyarmaları, mevziliği bozulmuş N^3 uyarmalar yerine, hemen hemen kaçınım enerjisini vermiş olur [17]. Mevzileştirmeler CI matrisinin yöre yapısını verir ve yöre kaçınım etkilerini meydana getirir. Mevzileştirilmiş molekül yörüngemsilerinin kaçınım problemi için kullanılması Nesbet [18] ile Sinanoğlu [19] tarafından teklif edilmiş ve hem yarıampirik [20] hem de doğrudan hesaplamalarla [21, 23] doğrulanmıştır.

5. TEDİRGİNLİKLİ CI PROBLEMİ

Boyutu M olan sonlu temel cümle bir- elektron dalga fonksiyonlarının alt uzayı ile ona karşılık gelen p izdüşümünü tarif eder. Bu baz içerisindeki bir- elektron işlemcisi (örneğin Fock işlemcisi)'nin köşegenleştirilmesi, N tane işgal edilmiş molekül yörüngemsileri (MO) yanında, Hartree-Fock [31] (HF) temel-hal determinantında kullanılmayan M-N tane hayali MO'lerini de temin eder. M (işgal edilmiş + hayali) MO'leri temel cümle izdüşümü p'yi

$$p = \sum_{i=1}^M |\phi_i\rangle\langle\phi_i| \quad (10)$$

şeklinde tarif eder. Hayali MO'leri ϕ_0 dan farklı olan N- elektron determinanı ϕ_I nin kurulmasında kullanılabilir. ϕ_0 da işgal edilmiş bir MO_i, k hayali MO'ne taşınırsa Fermi seviyesinin altında ve üstünde i boşluğu ile k^* parçacığı meydana getirilerek bir kere uyarılmış

$$\phi_I = \phi\left(\begin{matrix} k^* \\ i \end{matrix}\right) = a_{k^*}^+ a_i \phi_0 = |\phi_1 \phi_2 \phi_3 \dots \phi_{k^*} \dots \phi_N|$$

determinantı elde edilir. Böylece $M > 2N$ olmak üzere iki, üç, dört ... $2N$ kere uyarılmış determinantları elde etmek için iki, üç, dört ... $2N$ taşınmasının yapılması tanımlanabilir. Bu determinantlar N- elektron Hamiltonian'ı ile işlem görebilir ($\langle\phi_I | H | \phi_j\rangle \neq 0$). Eğer ϕ_0 ile iki kere uyarılmış kapalı kabuk determinanı $\phi\left(\begin{matrix} k & k \\ i & i \end{matrix}\right)$ göz önüne alınırsa

$$\langle\phi_0 | H | \phi\left(\begin{matrix} k^* & k^* \\ i & i \end{matrix}\right)\rangle = \langle\phi_1(1)\phi_1(2) | 1/r_{12} | \phi_{k^*}(1)\phi_{k^*}(2)\rangle = K_{ik} > 0 \quad (11)$$

elde edilir ki ϕ_i ve ϕ_k birbirinden sonsuz uzaklıkta olmadıkça sıfırdan

farklı olur. Bu ise ϕ_0 HF dalga fonksiyonunun determinantların lineer bileşimi olduğunu ve H'nin öz vektörü olmadığını ifade eder.

Bu lineer bileşimleri elde etmek için ϕ_0 ile birli, ikili,... uyarılmış dik determinantlar bazında ifade edilen CI matrisinin kurulması gerekir ve matris elemanları $H_{1j} = \langle \phi_I | H | \phi_j \rangle$ olur. Bu işlemler sırası ile şöyle aydınlatılabilir :

Atom yörüngeleri (AO) temel cümlesi bir p izdüşümü tarif eder. Bu işlem (10) eşitliğinde bir dik ϕ_I MO'leri cümlesi içinde uygun olacak şekilde ifade edilir. Temel cümle içerisinde tarif edilen N- elektron dik dalga fonksiyonu ϕ_I 'nin bir alt uzayı açılmak suretiyle ϕ_I 'nin kurulması mümkün olur. Buna karşılık gelen N- elektron izdüşümü ise

$$p(1, 2, 3, \dots, N) = \sum_I |\phi_I \rangle \langle \phi_I| = \prod_{k=1}^N p(k) \quad (12)$$

olur. Belirli bir temel cümle içerisinde en iyi yaklaşım, PHP izdüşürülmüş Hamiltonian'ın köşegenleştirilmesi ile elde edilir.

$$[PHP] \Psi_m = E_m \Psi_m \quad (13)$$

Bu ise çok determinantlı dalga fonksiyonu $\Psi_m = \sum_I C_m \phi_I$ yi verir. Böylece PHP, elemanları H_{Ij} olan

$$PHP = \sum_{Ij} |\phi_I \rangle \langle \phi_I | H | \phi_j \rangle \langle \phi_j | \quad (14)$$

sonlu bir matris şekline girer. Fakat bu matrisin köşegenleştirilmesi, mümkün olan pek çok sayıdaki ϕ_I den dolayı, uygulamada imkansız hale gelir. Böyle durumlarda, fizik anlamına uygun olarak, CI matrisinin keşilmesi yoluna gidilir. Örneğin, H'iki- elektron işlemcisi olsun. ϕ_0 sadece bir ve iki kere uyarılmış determinantlarla işlem göreceğinden CI, ϕ_0 ile bir ve iki kere uyarılmış hallere sınırlanabilir. Eğer ϕ_0 bir özuyum determinantı ise Brillouin teoremi bir kere uyarılmış determinantla birlikte bütün matris elemanlarının sıfır olmasını, $\langle \phi | H | \phi_i^{j*} \rangle = \langle i | F | j \rangle = 0$, temin eder ve CI iki kere uyarılmış determinanta sınırlanmış olur. İki kere uyarılmış determinantların sayısı bir kere uyarıl-

mişlerden çok daha fazla olduğundan bu indirgeme çok az önemli hale gelir. Yani genelliği çok fazla bozmaz.

Bu işlemler tedirginlik metodundan hareket ederek gerçekleştirilebilir. Bunlar sadece, tasarlanan problemin tam dalga fonksiyonunda iseler geçerli olur,

$$\Psi_0 = C_0 \Phi_0 + \sum_I C_I \Phi_I$$

burada C_0 hemen hemen bire eşittir ve bütün C_I lardan daha büyük olur. Aksi takdirde, eğer iki kere uyarılmış determinant büyük bir bileşene sahip ise üçlü ve dördümlü uyarılmış determinantlar bununla etkileşeceğinden hesaplamalar sırasında gözönüne alınması gerekir. Eğer Ψ_0 için Φ_0 iyi bir yaklaştırma ise, Φ_0 sıfırdan bir dereceden dalga fonksiyonu gibi düşünülerek tedirginlik metodundan yararlanmak mümkün olur. Eğer Φ_0 'ın öz fonksiyon olduğu yaklaşık H_0 Hamiltonian'ını tanımlamak mümkün olursa

$$H_0 \Phi_0 = E_0^0 \Phi_0 \quad (15)$$

olacağından tedirginlik olarak $V = (H - H_0)$ alınabilir ve normal tedirginlik metodu kullanılır. Eğer bütün Φ_I 'ların H_0 'ın öz vektörü oldukları farz edilecek olursa tedirginlik katkı ifadeleri

$$H_0 \Phi_I = E_I^0 \Phi_I \quad (16)$$

şeklinde büyük ölçüde basitleşir. Böyle bir halde, örneğin Rayleigh-Schrödinger tedirginlik açılımında enerjiye gelecek katkılar için, ilk üç terim

$$E_0^1 = \langle \Phi_0 | V | \Phi_0 \rangle \quad (16 a)$$

$$E_0^2 = \sum_I \frac{\langle \Phi_0 | V | \Phi_I \rangle^2}{E_0^0 - E_I^0} \quad (16 b)$$

$$E_0^3 = \sum_I \sum_j \frac{\langle \phi_0 | V | \phi_I \rangle \langle \phi_I | V | \phi_j \rangle \langle \phi_j | V | \phi_0 \rangle}{(E_0^0 - E_I^0)(E_0^0 - E_j^0)} - E_0^1 \sum_I \left(\frac{\langle \phi_0 | V | \phi_I \rangle}{E_0^0 - E_I^0} \right)^2 \quad (16.c)$$

olur. ϕ_0 ile ϕ_I 'nin H_0 'ın öz vektörü oldukları farz edildiğinden $\langle \phi_0 | V | \phi_I \rangle = \langle \phi_0 | V | \phi_I \rangle$ dir ve matris elemanları H_{0I} lar CI matrisinin elemanları olarak ele alınır. Bu eşitliklerden, ikinci ile üçüncü mertebeden katkılarda sadece birli ve ikili uyarılmış determinantların dikkate alındığı görülür.

Spektrum bozunumu içinde

$$H_0 = \sum_I | \phi_I \rangle \langle \phi_I | E_I^0 \quad (17)$$

ve öz değerler keyfi olduğundan, H_0 önceden tarif edilmiş değildir. H_0 için teklif edilen iki ana tanımdan birincisine göre MO'leri bir- elektron Hamiltonian'ı F'nin

$$F \phi_i = \langle \phi_i | F | \phi_i \rangle \phi_i = E \phi_i \quad (18)$$

öz vektörleridir ve N- elektron Hamiltonian'ı H_0 , basitçe, bir- elektron işlemcilerinin toplamı

$$H_0(1,2,3,\dots,N) = \sum_{k=1}^N F(k) + C \quad (19)$$

şeklinde düşünülür. Burada C bir sabittir ve $\langle \phi_0 | H_0 | \phi_0 \rangle = \langle \phi_0 | H | \phi_0 \rangle$ (örneğin : $\langle \phi_0 | V | \phi_0 \rangle = E_0^1 = 0$) şartıyla tayin edilir. Bunun sonucu olarak E_0^3 , (16.c) eşitliğindeki ilk terime indirgenmiş olur. Bu eşitlikte tedirginlik açılımının paydasında görülen $(E_0^0 - E_I^0)$ niceliği, bir elektron enerjisi ϵ_i lerin farkı olur. Örneğin, eğer ϕ_I , ikili uyarılmış $\phi \begin{pmatrix} k^* & l^* \\ i & j \end{pmatrix}$ şeklinde bir determinant ise $E_0^0 - E_I^0 = \epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_k^* - \epsilon_l^*$ olur.

H_0 için teklif edilen ikinci ana tanıma göre H_0 'ın ϕ_I ile elde edilen

öz-değeri, tam Hamiltonian'ın ortalama değerine eşit

$$H_0 \phi_I = \langle \phi_I | H | \phi_I \rangle \phi_I \quad (20)$$

alınır. Sonuçta ise $\langle \phi_I | V | \phi_I \rangle = 0$ ve

$$E_0^3 = 2 \sum_{I < J} \frac{\langle \phi_0 | H | \phi_I \rangle \langle \phi_I | H | \phi_J \rangle \langle \phi_J | H | \phi_0 \rangle}{(E_0^0 - E_I^0) (E_0^0 - E_J^0)} \quad (21)$$

elde edilir. H_0 için yapılan iki tanım Claverie [27] ve çalışma arkadaşları tarafından tartışılarak ilki Moller-Plesset [24] ikincisi de Epstein [25] -Nesbet [26] paylaşımları olarak adlandırıldı. İkinci tanımdaki tedirginlik işlemcisinin köşeğen olan matris elemanları, V_{11} lar, bir yakınsamaya ulaşmak ümidiyle iptal edilir [27] . Bu durumda enerji eşitliğindeki payda çok karışık olur. Örneğin ; eğer $\epsilon_i = \langle i | F | i \rangle$ ise $\phi_I = \phi \begin{pmatrix} k \\ i \\ j \end{pmatrix}$ için (burada F , ϕ_0 'a göre Fock işlemcisidir).

$$E_0^0 - E_I^0 = \epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_k - \epsilon_{1^*} - (J_{ij} + J_{k^*1^*}) + J_{ik^*} + J_{i1^*} + J_{jk^*} \\ + J_{j1^*} + K_{ij} + K_{k^*1^*} - K_{ik^*} - K_{i1^*} - K_{jk^*} - K_{j1^*}$$

olur. Burada J ve K , sırasıyla, spin yörüngemileri arasındaki Coulomb ve takas integralleridir [31] .

Tedirginlik açılımı dalga fonksiyonu üzerinde de yapılabilir ve

$$\psi_0^1 = \frac{1}{I} \frac{\langle \phi_0 | V | \phi_I \rangle}{E_0^0 - E_I^0} \phi_I \quad (22 a)$$

$$\psi_0^2 = \sum_I \sum_J \frac{\langle \phi_0 | V | \phi_I \rangle \langle \phi_I | V | \phi_J \rangle}{(E_0^0 - E_I^0) (E_0^0 - E_J^0)} \phi_J \quad (22 b)$$

elde edilir. Fakat ψ_0^2 ile E_0^4 üçlü ve dörtlü uyarılmış determinantları gerektireceğinden hesaplamaları çok daha güç olur. Şimdilik ikinci mertebe, eğer tedirginlik doğru olarak yakınsarsa CI etkilerini (- % 90 - % 110)

gibi iyi bir yaklaşıklıkla verir. Genellikle yakınsama yarıçapının tahmini mümkün değildir ve hızlı bir yakınsama elde etmek için, $|E_0^2\rangle\rangle |E_0^3\rangle$ olup olmadığının kontrolü gerekir.

6. HF ADIMINA İHTİYAÇ DUYULMAMASI

Önceki kesimlerde ele alınan bir- elektron dalga fonksiyonlarının dik cümlesi ϕ_i 'lerin, ϕ_I dik determinantlarını meydana getirdiği görülür. Ancak bu baz içerisinde sadece ϕ_0 'ın tam temel hal dalga fonksiyonu ψ_0 için iyi bir yaklaştırma olduğu farzedildiğinin hatırlanması gerekir. Bu durumda MO leri ve ϕ_0 'ın SCF sonuçlarından türetilmesi gerekli değildir. Şüphesiz SCF hesaplamaları, her hangi bir HF dengesizliği ortaya çıkmadığı zaman, ϕ_0 'ın düşük bir- determinant enerjisine sahip olmasını temin eder ve Brillouin teoremi de düşük mertebeden hesaplamaları ikili uyarılmalara sınırlar. Fakat ϕ_0 genişletilmiş bir Hückel [32] hesaplamasından veya iyi bir tahminle elde edilebilir. Bu durumda karşılaşılabilecek tek güçlük tedirginlik yakınsamasının çok yavaş olması veya yakınsamanın olmamasıdır. ϕ_i bir SCF hesaplamasından elde edilmese bile ϕ_0 (temel hal işgal edilmiş MO leri cümlesi için) için bir HF

$$F = h + \sum_j J_j - K_j$$

işlemcisi tanımlana (ϕ_i 'ler bunun öz vektörleri olmasa ve bir- elektron enerjileri $\epsilon_i = \langle \phi_i | F | \phi_i \rangle$ olsa bile) bilir. Bu durumda hem Moller-Plesset hemde Epstein- Nesbet Rayleigh- Schrödinger tedirginlik açılımları mümkündür.

7. MEVZİLEŞTİRİLMİŞ CI [20, 23]

CI tedirginliği SCF mevzileştirilmiş determinantlarına olduğu kadar bütün sistem üzerine yayılmış determinantlara da uygulanabilir. Bu halde ϕ_0 aynı kalmakla beraber uyarılmış ϕ_j değişir. Bütün molekül üzerine yayılmış bir MO'leri cümlesi için, simetri uyarlaması yapılmış MO'leri arasındaki elektron atlamaları da dahil, ϕ_I bütün molekül üzerine yayılmış olur. Mevzileştirilmiş bir MO'leri cümlesi halinde ise uyarılmış çeşitli determinantlar mevzi olayları gösterir. Örneğin ; $\phi \left(\begin{smallmatrix} k & 1 \\ i & j \end{smallmatrix} \right)$ determinanı (i, j)

bağı üzerindeki bir holün konumu ile (k, l) bağı üzerindeki bir parçacığın konumunu gösterir. Buna karşılık gelen ikinci mertebeden katkı aşağıda görüldüğü gibi

$$e_{ij} = \frac{2}{\epsilon_0} \frac{\langle \Phi_0 | H | \Phi_{ij}^{k^* l^*} \rangle^2}{E_0^O - E_I^O} = \frac{(\langle ij/k^* l^* \rangle - \langle ij/l^* k^* \rangle \delta)^2}{E_0^O - E_I^O}$$

sadece (i,j) (k,l) bağları ile bu bağların izafi durumlarına bağlı olur. Eğer bir molekül içerisinde pekçok eşdeğer bölge mevcut ise bunlara karşılık gelen ikinci mertebeden katkılar bir bölgeden diğer bir bölgeye aktarılabilir ve eklenebilir. Bir başka deyişle ; ikinci, üçüncü,..., mertebeden katkıların toplamı olarak ifade edilen enerjiye tedirginlik açınımları eklenebilir bir yapı verir. Bu eklenebilirlik, tedirginlik serilerinin diyagramatik ifadeleri ile gösterilir [2, 4] . Mevzileştirilmiş MO'lerinin kullanılması, sadece orta seviyede uyarılmış hallerin MO'lerini ihtiva eden durumlarda da her bir katkının mevzi olmasını temin eder. İkinci mertebeden katkı en fazla dört MO'si ile dört cisim terimlerini gerektirir. Üçüncü mertebeden katkı altı farklı MO'sini,...; daha yüksek mertebeden tedirginlikler mümkün olan sayıda MO'lerini gerektirir. Fakat bu durumda daha küçük katkılar beklenir. Başka bir deyişle, en düşük mertebeden katkı en önemlidir ve mevzi olaylar için katkıların büyük bir kısmını ihtiva eder.

8. CNDO [33] HAMILTONIAN'ININ BASİTLİĞİNİN CI SEVİYESİNDE KORUNMASI

Atom integralleri için CNDO [28, 29] yaklaşımları, dalga fonksiyonu için, bir- determinantlı yaklaşımın kullanılmasından bağımsız olur. Atom integrallerinin basitleştirmeler takımı, HF çözümünün sadece yaklaşık değer verdiği, bir N- elektron Hamiltonian'ı tarif eder. Dik oldukları farz edilen atom yörüngemeleri bazına göre, ikinci kuantumlama şeklini kullanarak N- elektron Hamiltonian'ı [Eşitlik (8)]

$$H = \sum_{p,q} \langle p|h|q \rangle a_p^+ a_q + \frac{1}{2} \sum_{pq} \langle pq|pq \rangle a_p^+ a_q^+ a_q a_p \quad (23)$$

şeklinde yazılabilir. Burada h bir- elektron (kinetik + çekirdek çekimi) işlemcisidir. Bir- elektron Hamiltonian'ı daha da basitleştirilebilir. Fakat burada iki- elektron terimi üzerinde durulması uygun olur. (8) eşit-

liği ile karşılaştırma yapılırsa, CNDO yaklaşımının dörtlü toplamı ikili toplama ve M^4 integral matrisini M^2 ye indirgediği görülür. AO'lerin temel cümlesinde CI da yapılırsa matris elemanlarının hesaplanması daha da kolaylaşır. Böyle bir halde AO'lerin antisimetrikleştirilmiş çarpımında uygun bir ϕ elde etmek mümkün olmadığından, CI matrisinin nerede kesileceği belli değildir. Diğer bir- determinantlarla karşılaştırma yapılırsa elde edilen determinant ya yozlaşmıştır veya hemen hemen yozlaşmış olur. Bu ise, determinantlar elektron çiftlerinin bağ meydana getirmesi gibi molekül olaylarını ihtiva etmediği için normaldir. Diğer taraftan normal işlemlerden hareketle, bütün molekül üzerine yayılmış SCF

$$\phi_i = \sum_p C_{ip} x_p$$

MO'lerini kurmak mümkündür. Böyle bir durumda bütün iki elektron molekül integralleri $\langle ij/kl \rangle$, sadece simetri geriği haller hariç, sıfırdan farklı olur.

$$\langle ij/kl \rangle = \sum_{pq} C_{ip} C_{jq} C_{kp} C_{lq} \langle pq/pq \rangle \quad (24)$$

Burada bütün C_{ip} ler sıfırdan farklıdır.

CNDO Hamiltonian'ı MO'leri bazında ifade edildiği zaman [23] eşitliğindeki basitliğini kaybeder ve (8) eşitliğine eşdeğer olur. Başka bir deyişle CI problemi, doğrudan hesaplama seviyesindeki kadar, güç bir hale gelir. Orta seviyede iyi bir çözüm için MO'lerinin seçimi aşağıdaki şartları gerektirir;

a) Yozlaşmamış makul bir ϕ_0 kurabilmek için, MO'leri yeter derecede bütün sistem üzerine yayılmış olmalıdır. Yani MO'leri bağ teşekkülünü ihtiva etmelidir.

b) Molekül integrallerinin pek çoğunun sıfır olabilmesi için MO'leri yeter derecede mevzileştirilmiş olmalıdır.

Bu ise tamamen mevzileştirilmiş MO'lerinin bir kaç AO'nin lineer bileşimi şeklinde alınması ile elde edilir.

Eğer (i,j) ile (k,l) farklı merkezlerde iseler bunların aynı AO üzerinde bileşenleri olmayacağından bütün $\langle ij/kl \rangle$ ler sıfır olur. Başka bir deyişle, eğer (24) eşitliğinde aynı merkezde bileşenleri olan (p,q) lar bulmak mümkün değilse $\langle ij/kl \rangle = 0$ yazılabilir.

Bir veya iki tane yozlaşmış AO nin lineer bileşimi olan

$$\phi_i = C_i x_{i1} + D_i x_{i2} \quad (25)$$

bağ MO nin tanımlandığını farzedelim. Moleküllerin nicel değerlik tanımında olduğu gibi, bu melez yörüngesilerden her biri iki melez yörüngesi arasındaki bağ teşekkülünde yöne bağlı melezleşmelerden dolayı, bir bağ üzerinde bulunur. Lewis gösterimi kuantum melezleşme terimleri için yorumlandığında, tamamıyla mevzileştirilmiş temel hal, $\phi_0 = A \prod_i \phi_i \phi_i$ determinantının uygun bir sıfıncı derece tanımı olacağı beklenebilir. Bütün bağ MO'leri AO'lerin farklı cümleleri üzerinde tarif edilirse aynı i bağ üzerindeki iki tane yozlaşma AO için dik ve karşı bağlayıcı MO si

$$\phi_i^* = -D_i^* x_{i1} + C_i^* x_{i2} \quad (26)$$

kurulabilir. ϕ_i^* 'nin bağ merkezinde düğüm noktası yoktur. Ancak ϕ_i^* bu merkeze göre antisimetrik olacaktır. Herhangi bir $\langle ij/kl \rangle$ integrali (i,k) ile (j,l) aynı bağ üzerinde olmadığı sürece sıfır olur. Bu ise i,k = i veya i ve j,l = j veya j* demektir. Bu yüzden $\langle ij/kl \rangle$ matrisi birkaç çizelgeye indirgenir. Bu durumda $\langle i' j' / i'' j'' \rangle = J_{i',j',i'',j''}$ elde ederiz ki i' = i veya i* ve j' = j veya j* (ii' ii veya i* i*) dir. Bunlar i ile j bağları üzerindeki yük dağılımları arasındaki Coulomb integraldir ve r_{ij} , (i,j) bağları arasındaki mesafe olmak üzere $1/r_{ij}$ şeklinde azalır.

Yine $\langle i' j' / i'' j'' \rangle = \langle i' j'' / j' i'' \rangle$ dir ki i' i'' = i i* veya i* i, j' j'' = jj veya j* j* olup i bağ üzerindeki ii* dipol dağılımı ile j bağı üzerindeki yük dağılımı arasındaki etkileşmeyi gösterir ve bu etkileşme $1/r_{ij}^2$ şeklindedir. Nihayet $\langle i' j' / i'' j'' \rangle = \langle ii'' , jj'' \rangle$ dir ki i' i'' = ii* veya i* i, j' j'' = jj* veya j* j olup i ile j bağları üzerindeki dipol dağılımları arasındaki etkileşmeyi gösterir ve bu etkileşme $1/r_{ij}^3$ şeklindedir.

Bu integraller sırası ile hesaplanmalıdır. Çünkü her biri bir kaç atom integrali üzerinden toplam alınarak hesaplanır. Ancak bütün sistem üzerine yayılmış $\langle ij/kl \rangle$ integrallerinin hesaplanmasında bütün atom integralleri üzerinden toplama alınmalıdır.

Bu durumda CNDO N-elektron Hamiltonian'ı, MO'lerinin gerçek oldukları farz edilerek

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{i'j'} \langle i'/h/j' \rangle a_{i'}^+ a_{j'}^+ + \frac{1}{2} \sum_{i'j'} \langle i'j'/i'j' \rangle a_{i'}^+ a_{j'}^+ a_j a_i \\
 & + \sum_{ij'} \langle ij'/i j' \rangle (a_i^+ a_j^+ a_j a_i^* + a_i^+ a_j^* a_j^+ a_i) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \\
 & \langle ij/i^* j^* \rangle (a_i^+ a_j^+ a_j^* a_i^* + a_i^+ a_j^* a_j a_i^* + a_i^+ a_j a_j^* a_i + a_i^+ a_j^* a_j a_i)
 \end{aligned}
 \tag{27}$$

şeklinde yazılabilir. Görüldüğü gibi Hamiltonian'da sadece bir kaç tane ikili toplama vardır. Bu yüzden tamamıyla mevzileştirilmiş bağ MO'leri ele alınarak CNDO Hamiltonian'ın basitliği korunabilir. Aynı zamanda te-dirginlik işlemlerinin, yeter derecede makul bir, başlangıç noktası olan sıfırinci dereceden dalga fonksiyonu kurulabilir. Böylece PCILO-CNDO metodunun bütün iskeleti kurulmuş olur.

9. DEĞERLİK BAĞ METODUYLA KARŞILAŞTIRMA

Değerlik bağ (VB) metodu PCILO yaklaşımıyla iki bakımdan karşılaştırılabilir. Bunlar yaklaşık bir- elektron işlemcisi yerine N- elektron Hamiltonian'ı ile işlem gören CI hesaplamaları ve çeşitli molekül formüllerinden CI hesaplamalarındaki esas determinantların kurulmasındaki ön tahmin olarak ifade edilebilir.

VB metodunun uygulanmasında karşılaşılan ana problem, CI'nı kurabilmek için gerekli olan temel determinantların seçilmesidir. Uygulamadaki görüş noktasına göre eğer Kekule'-Dewar benzen bağlarına girilirse dik olmayan MO'leri cümlesi ve bunların dik olmayan determinantları ile çalışılır. Bu

ise CI işlemini çok güç hale koyar. Kavramları açısından olan görüş noktasına göre ise nötr ve iyonik yapıların seçiminde düşünülmesi gereken açık bir yol yoktur. CNDO Hamiltonian'ının (23) eşitliğindeki basit ifadesi ile değişik sayıda elektronlarla işgal edilmiş AO'ler ele alındığında işlemler daha basit olur [30] . Çünkü AO'lerin dik olduğu farz edilir. Ancak bu kere de büyük moleküller için CI'nın boyutu çok yüksek olur. PCİLO metodu dik olarak davranan öyle bir bağ MO'leri cümlesi ele alırken bunlar ;

- a) CI'nın, dik temel cümle içindeki basitleştirilmesini mümkün kılar.
- b) Uyarılma sırasına riayet eden temel cümle determinantlarının basitçe kurulmasını sağlar.

PCİLO metodu bundan başka referans yapısını gösteren Lewis tipi genel molekül formülünü de vurgular. Tamamıyla mevzileştirilmiş bir determinant, her bağda iki elektron olacak şekilde (veya eşlenmemiş elektron) tabii dağılım olarak düşünülebilir. Ama bu VB teorisinde atomların net yüke sahip olamayacağı veya temel hal determinantının iyon yapılarını ihtiva etmeyeceği anlamına gelmez çünkü $\phi_i \phi_i = C_i^2 x_{i1} x_{i1} + D_i^2 x_{i2} x_{i2} + C_i D_i (x_{i1} x_{i2} + x_{i2} x_{i1})$ dir.

Fakat sıfırinci derece seviyesinde daima iki elektron (x_{i1}, x_{i2}) cümlesinde bulunur. Birli uyarılmış determinant halinde bağ içerisinde iki elektron bulunan $\phi_i \rightarrow \phi_i^*$ uyarması ile $\phi_i \rightarrow \phi_j^*$ uyarmasını ayırmak mümkündür. $\phi_i \rightarrow \phi_j^*$ uyarması halinde i bağında bir ve j bağında üç elektron vardır. Bunlardan $\phi_i \rightarrow \phi_i^*$ kutuplanma uyarması, $\phi_i \rightarrow \phi_j^*$ ise mevziliği bozma veya yük geçişi uyarması olarak adlandırılır. $\phi_i \rightarrow \phi_i^*$ uyarması VB teorisinin uzun menzilli iyon yapılarını ortaya koyar.

10. TARTIŞMA

PCİLO yaklaşımında tedirginlik metodu esas alındığından molekül özelliklerinin hesaplanmasında ortaya çıkan temel kavramlar değişim tekniğine dayanan yaklaşımların kavramlarından farklılık göstermektedir.

Burada SCF molekül yörüngemileri iyice mevzileştirilerek bitişik atomlar üzerindeki uzantıları kaldırıldığından bu molekül yörüngemileri ile

doğrudan hesaplama yapmak mümkün olmaktadır.

Mevzileştirilmiş molekül yörüngesilerinin kullanılması, yalnız orta seviyede uyarılmış molekül yörüngesilerini ihtiva eden hallerde de her bir katkının yöreye bağlı olmasını temin etmektedir.

Bir- elektron dalga fonksiyonlarının dik cümlesi dik determinantları meydana getirdiğinden molekül yörüngesileri ve Φ_0 öz uyum determinantının SCF sonuçlarından türetilmesi gerekmemektedir.

PCİLO yaklaşımının, molekülün referans yapısını vurgulayan Lewis tipi genel molekül formülünü de açıkladığı görülmektedir.

REFERANSLAR

1. S. Diner, J.P. Malrieu, P. Claverie ve F. Jordan, Chem. Phys. Lett. 2, 319 (1968).
2. S. Diner, J.P. Malrieu ve P. Claverie, Theor. Chim. Acta, 13, 1 (1969).
3. J.P. Malrieu, P. Claverie ve S. Diner, Theor. Chim. Acta, 13, 18, (1969)
4. S. Diner, J.P. Malrieu, F. Jordan ve M. Gilbert, Theor. Chim. Acta, 15, 100 (1969).
5. F. Jordan, M. Gilbert, J.P. Malrieu ve U. Pincelli, Theor. Chim. Acta, 15, 211 (1969).
6. J.E. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc. (Lond.) A 198, 114 (1949) ; G.G. Hall ve J.E. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc. (Lond.) A 202, 165 (1950); 205, 367 (1951) ; G.G. Hall, Proc. Roy. Soc. (Lond.) A 202, 166 (1950) 213, 102 (1952)
7. C. Edmiston ve K. Ruedenberg. Rev. Mod. Phys. 34. 457 (1963).

8. J.M. Foster ve S.F. Boys. Rev. Mod. Phys. 32, 300 (1960).
9. S.F. Boys Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State (P.O. Lowdin, baskısı) Academic Press, New York (1966), Sayfa 253.
10. Ph. Millie, B. Levy ve G. Berthier, Localization and Delocalization in Quantum Chemistry (O Chalvet, D. Daudel, S. Diner ve J.P. Malrieu baskısı), Reidel, Dordrecht, Holland (1975), Cilt 1, Sayfa 59.
11. W. England, L.S. Salmon ve K. Ruedenberg, Z. Chem. Forsch. 23, 31 (1971) ; W. England ve K. Reudenberg, Theor. Chim. Acta (Berl.) 22, 196 (1971).
12. J.P. Daudey, Chem.Phys.Lett. 24, 574 (1974) ; Tez, Paris Üniversitesi (1975).
13. Ph. Degand, G. Leroy ve D. Peeters. Theor.Chim.Acta 30, 242 (1973).
14. O.J. Sovers, C.W. Kern, R.M. Pitzer ve M. Karplus, J. Chem. Phys. 49, 2592 (1968); C.W. Kern, R.M. Pitzer ve O.J. Sovers, J. Chem.Phys. 60, 3583 (1974).
15. P.A. Christiansen ve W.E. Palke, Chem. Phys. Lett. 31, 462 (1975).
16. B. Levy ve M.C. Moireau, J. Chem.Phys. 54, 3316 (1971).
17. J.P. Mairieu yayınlanacak bir çalışma
18. R.K. Nesbet Adv. Chem. Phys. IX (I. Prigogine, baskısı), Interscience, New York (1965) Sayfa : 321
19. Oğ Sinanoğlu, Adv. Chem.Phys. VI (I. Prigogine, baskısı) Interscience New York (1964) Sayfa : 315
20. V. Staemmler ve W. Kutzelnigg, Theor. Chmi. Acta. (Berl.) 7, 67 (1967) ;S. Diner, J.P. Malrieu, F. Jordan ve P. Claverie, Theor.Chim. Acta 18, 86 (1970).

21. W. Kutzelnigg, Localization and Delocalization in Quantum Chemistry (O. Chalvet, R. Daudel, S. Diner ve J.P. Malrieu baskısı), Reidel, Dordrecht, Holland (1975) Cilt 1. Sayfa : 143.
22. D.L. Wilhitte ve J.C. Whitten, J. Chem. Phys. 58, 948 (1973).
23. A. Masson, B. Levy, J.P. Malrieu, Theor.Chim.Acta. (Berl.) 18, 197 (1970).
24. C. Møller ve M.S.Plesset, Phys. Rev. 146, 618 (1934)
25. P.S. Epstein, Phys. Rev. 28, 695 (1926).
26. R.K. Nesbet, Proc.Roy.Soc. (Lond.) A 230, 312, 322 (1955).
27. P. Claverie, S. Diner ve J.P. Malrieu, Int. J. Quantum Chem. 1, 751 (1967).
28. J.A. Pople, D.P. Santry ve G.A. Segal, J.Chem.Phys. 43, S.129 (1965).
29. J.A.Pople ve G.A. Segal, J. Chem.Phys. 43, S.136 (1965).
30. J. Païdus ve J. Cizek (özel haberleşme)
31. M.Kasney, S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi, Sayı : 4, Sayfa 75 (1985).
32. E. Hückel, Z. Physik, 70, 204 (1931)
E. Hückel, Z. Physik, 72, 310 (1931)
E. Hückel, Z. Physik, 76, 628 (1932)
33. M. Kasney, S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Fen Dergisi, Sayı : 4, Sayfa : 99 (1985).
34. F.L. Pilar, Elementary Quantum Chemistry, Sayfa 655-666, Mc Graw-Hill Book Comp. Inc., New York, N.Y., U.S.A. (1968).