

MOLEKÜL YÖRÜNGEMSİLERİ TEORİLERİNDE PCİLO YAKLAŞIMI-II PCİLO-CNDO ENERJİ KATKILARININ TÜRETİLMESİ

Mustafa İLHAN

Gaziantep Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü, GAZİANTEP

ÖZET

Molekül yörüngemsileri teorilerinden PCİLO yaklaşımı ile ilgili olan bu çalışmada tamamıyla mevzileştirilmiş molekül yörüngemsilerinden elde edilen determinant enerjisine te-dirginlikten gelecek olan ikinci ve üçüncü mertbe katkıları ile bağ kutupluluklarının düzeltilmesi üzerinde durulmuştur.

THE PCİLO APPROXIMATION OF MOLECULAR ORBITAL THEORIES-II DERIVATION OF THE PCİLO-CNDO ENERGY CONTRIBUTIONS

SUMMARY

In this work the PCİLO approximation of the molecular orbital theories has been subjected. The second and third order perturbation contributions to the determinant energy obtained by fully localized molecular orbitals and the improvement of bond polarities were studied.

1. GİRİŞ

Moleküller karşılıklı olarak etkileşen çekirdekler ile elektronların çok karışık düzenlenmelerinden meydana geldiğinden Schrödinger dalga denkleminin analitik çözümü bir takım yaklaşımlara baş vurmadan H_2 molekülü için bile gerçekleştirilemez ve moleküllerin elektronik yapılarının hesaplanması genellikle üç farklı yaklaşım seviyesinin birinde yapılır. Eğer Born-Oppenheimer [1] yaklaşımı çerçevesinde relativistik olmayan Hamiltonian ile çalışılırsa deneme dalga fonksiyonu değişim tekniği veya tedirginlik metodu ile kurulursa yaklaşım seviyelerinden ilk ikisi şöyle verilebilir ;

1. Hesaplamalarda ortaya çıkan bütün integrallerin analitik olarak yapıldığı doğrudan hesaplamalar [2] .

2. Genellikle integraller gibi büyüklüklerin, deney ile uyum temin edebilmek için, ihmal edildiği veya ayarlandığı yarı ampirik hesaplamalar [3-6] .

Çok elektronlu sistemlerde (örneğin, büyük moleküller) ise bazan dalga fonksiyonunun tam olarak elde edilebildiği yaklaşık Hamiltonian'ların kullanılması yoluna gidilmelidir. Bu yaklaşım seviyesi de şöyle tanımlanabilir :

3. Basitleştirilmiş potansiyel fonksiyonları ve elektronların sadece bir kısmının dikkate alındığı basitleştirilmiş modellerle yapılan hesaplamalar [7] .

Şüphesiz, mümkün olduğu zaman, ampirik çözümler aramamak arzu edilir. Fakat fizik bakımdan enteresan olan moleküllerin pek çoğu gözönüne alınması gereken çok sayıda elektron ile çekirdeğe sahip olduğundan yarı ampirik veya basitleştirilmiş model hesaplamaları kaçınılmaz ve en azından nicel anlamda faydalı olmaktadır. Böyle hesaplamalar teori veya deney yoluyla kolayca tayin edilemeyen konularda iyi bir görüş kazandırır.

Burada bir molekülün yaklaşık elektronik dalga fonksiyonlarının, tedirginlik teorisi esas alınarak, nasıl kurulabileceğinin tanıtılmasına devam edilecektir.

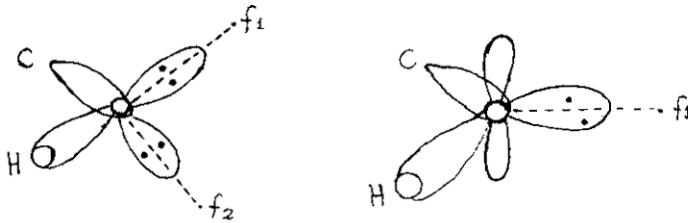
2. MEVZİLEŞTİRİLMİŞ MOLEKÜL YÖRÜNGEMSİLERİ (MO) NİN SEÇİMİ

Mümkün olduğu kadar mevzileştirilmiş öz uyumlu alan (SCF) MO'lerine benzeyen, tamamiyle mevzileştirilmiş uygun bağ MO'lerinin kurulması istendiğinde bazı işlemler yapılır. Örneğin, eğer iki atomlu küçük moleküller üzerinde SCF hesaplamaları yapılıyorsa, önce atom yörüngemeleri (AO) nin yöre bazı içinde mevzileştirilmiş SCF-MO'lerinin ana katsayıları muhafaza edilir. Sonra bunların uzantıları belirli bir yerden kesilir ve daha sonrada standard MO'leri bağ MO'leri olarak ele alınır. Melez AO'lerinden bunların klasik olarak kurulması genellikle tercih edilir. Eğer kanonik melezler (sp , sp^2 , sp^3) söz konusu ise maksimum bindirme prensibinden hareketle genel melezleşme işlemi uygulanır. Her bağlı atom çifti için bağ boyunca yöne bağlı en iyi melez yörüngemeleri tayin edilebilir. Dört eşit bağ yapabilen bir atomun, atomuda ihtiva

eden, dört bağ boyunca dört tane melez AO'si vardır ve bunlar birbirinden bağımsız olarak tayin edilirler. Bağ MO'lerinin dikliğini temin etmek için bunların, her bir atom üzerinde $S^{-1/2}$ işlemini yaparak, dikleştirilmesi gereklidir. Del Re [8] işlemi, her melez AO'nin dikliğinin bozulması kendine karşılık gelen bağ üzerindeki birdirmeye bağlı olduğundan, biraz daha karışık olur. Del Re eğer bir bağdaki iki melez yörüngesinin bindirmesi önemli ise dikleştirme amacı ile melez yörüngesilerin değiştirilmesi sırasında, bağ bindirmesinin küçük olduğu halden, daha fazla enerjinin kaybolacağını farz eder. Fakat bağ bindirme kriteri enerjik temellere sahip değildir [9].

$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ N \end{array}$, $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ O \end{array}$ veya 0 = hallerinde olduğu gibi bir (çift), iki veya üç eşit bağa sahip olunan hallerde bindirme kriteri sadece üç, iki veya bir melezi tayin eder. Atomların $\begin{array}{c} N \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$ veya $\begin{array}{c} B \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$ daki gibi üç eşit bağa sahip olduğu hallerde dördüncü melez yörüngesi kendinden önce gelene dik olarak alınır. Bir (çift) veya iki eşit bağa sahip atomlar için melez AO'lerin seçiminde bazı keyfilikler bulunur. Eğer arta kalan melez yörüngesi bir eşlenmemiş elektron ise bunun yönü, onu yönlendirecek hayali atomların kendine yaklaştırıldığında alacağı yön olarak tayin edilir.

Örneğin, COH grubu oksijeni için eğer sp^3 tipi melezleşme ele alınırsa C-O-H açısının açı ortayı düzleminde f_1 ve f_2 hayali atomları yaklaştırılır, yok eğer sp^2 tipi melezleşme düşünülürse COH düzleminde bir f_1 hayali atomu yaklaştırılır (Şekil-1). Böyle bir halde döndürücü yörüngesi diğer üçüne dikliği ile tayin edilir ve eşlenmemiş saf p yörüngesisi olur.



Şekil-1 : COH Grubu Oksijenindeki Eşlenmemiş Melez Yörüngesinin sp^3 ve sp^2 Tipi Melezleşmeler için Yönünün Tayini.

Eğer geriye kalan melez yörüngesiler



durumundaki gibi eşlenmemiş elektronlar ve π AO'leri ise molekül fiziği bilgileri kullanılarak mevzi σ düzlemine hayali atom yaklaştırılarak eşlenmemiş mevzi σ çiftleri kurulur. Arta kalan AO'ler saf 2p AO'ler olduğundan, atomun 2p yörüngesileri ile π bağına girerler.

3. MO'LERİNİN KURULMASI

(10) numaralı referansın (25) ve (26) eşitlikleri yardımıyla, yöne bağlı bağ melez yörüngesilerinden bağ MO'lerini kurmak kolaydır. CNDO yaklaşımında (s,p) AO'lerinin dik olduğu farz edildiğinden farklı atomlar üzerindeki melezler yörüngesiler dik olur [4] ve

$$\Phi_i = C_i x_{i1} + D_i x_{i2} \quad (1 a)$$

den

$$C_i^2 + D_i^2 = 1 \quad (1 b)$$

elde edilir. Φ_i^* için ise

$$\Phi_i^* = -D_i x_{i1} + C_i x_{i2} \quad (2)$$

yazılabilir. Eş kutuplu bir bağ için $C_i = D_i = 1/(2)^{1/2}$ olacağı görülür. Eğer i bağına, $1^{\delta-} 2^{\delta+}$ şeklinde kutuplu olduğu farz edilirse $C_i > D_i$ olmalıdır. Bağ kutupluluğunu karakterize edebilmek için bir parametre tanımlanabilir ; eğer

$$C_i = \frac{1 + del(i)}{2}, \quad D_i = \frac{1 - del(i)}{2}$$

ise i bağına göre birinci atomdaki net elektrik yükü $1 + del(i)$ olur ve $del(i)$ birinci atom civarına i bağı ile gelen artık elektronları gösterir. Eşlenmemiş elektronlar için MO si bir AO 'ye indirgenerek $\Phi_i = x_{i1}$ olur ve minimum temel cümle içerisinde karşı bağlayıcı MO si görülmez.

4. TAMAMIYLA MEVZİLEŞTİRİLMİŞ DETERMİNANT ENERJİSİ

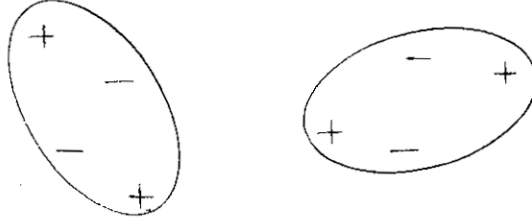
Bağ MO 'leriyle kurulan bir determinant için

$$\langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle = \sum_i 2 \langle i | h | i \rangle + \sum_{i < j} \sum (4 J_{ij} - K_{ij}) \quad (3)$$

dir. Burada $h = T + \sum_A (Z_A e/R_A)$ kinetik enerji ile çekirdek çekim işlemcilerinin toplamı olan bir işlemcidir. Buraya $E_R = \sum_A \sum_B (Z_A Z_B e^2/R_{AB})$ çekirdek itme terimi de eklenmelidir. Çünkü daha önce ikili toplam ile hesaplanan molekül integrallerinden elde edilen temel hal tamamıyla mevzileştirilmiş enerji N^2 ile orantılıdır.

(3) eşitliği hem bağlara hemde atomlara bağlı olduğundan homojen değildir ve molekülün elektrostatik nötr oluşunun bütün faydalarını ihtiva etmez. Nötr bir molekülde her bağdaki elektron çifti atomun iki protonu ile dengelendiğinden, gerçekte, her bağ nötr sistemdir ve i ile j bağları arasında dipol tipi etkileşmeler bulunur (Şekil-2).

Bu etkileşimlerin ihmal edilmesi, çekirdekler arasındaki ve elektronlar arasındaki büyük itmelerin bağımsız olarak eklenmesi, yine elektronlar ile çekirdekler arasındaki büyük çekim kuvvetlerinin bağımsız olarak eklenmesi iyi bir yaklaştırma değildir. Bu işlemler büyük moleküller için, çekirdekler arasındaki itme 10^5 k kal/mol mertebesine erişebileceğinden, hassas değerler vermekten uzak olarak sonuçlanır.



Şekil-2 : i ve j Bağları Arasında Dipol Tıpi Etkileşmeler (2 e⁻ Yük Bulutu ve Atomlar Üzerindeki 2 e⁺ Nokta Yükler).

PCİLO yaklaşımının yapısı mevzi elektrostatik nütürlükten yararlanabilmemize izin verir. Öyleki, atom yükleri bağ çekirdek dağılımlarına ayrılabilir (Genellikle bir veya iki pozitif çekirdek yükü atomlar üzerinde bağ yapacak veya eşlenmemiş olacak şekilde kurulur) [11-12] . Bu durumda çekirdek itme terimi bağ çekirdek itmelerinin toplamı olarak

$$E_R = \sum_i \sum_j N_{ij} \quad (4)$$

şeklinde ortaya çıkar. Çekirdek çekim işlemcisi ise bağ-çekirdek çekim işlemcilerinin toplamı olarak yeniden düzenlenebilir.

$$\sum_A \frac{Z_A e}{R_A} = \sum_j h_j^v \quad (5)$$

$$\sum_i \langle i | h | i \rangle = \langle i | T | i \rangle + \sum_j \langle i | h_j^v | i \rangle \quad (6)$$

Çekirdek itmelerini de ihtiva eden toplam enerji ise

$$\langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle = E_0^0 = \sum_i (2 \langle i | T | i \rangle + 2 \langle i | h_i^v | i \rangle + J_{ii} + N_{ii}) + \sum_{i < j} (2 \langle i | h_j^v | i \rangle + \langle j | h_i^v | j \rangle + 4 J_{ij} N_{ij})$$

$$= \sum_i \epsilon_i + \sum_i \sum_{i < j} \epsilon_{ij} \quad (7)$$

şeklinde yazılabilir. Burada CNDO yaklaşımının bir gereği olarak $i = j$ için ve bağ MO'lerinin tamamıyla mevzileştirilmeleri halinde, K_{ij} ortadan kalkar. Böylece toplam enerjinin kinetik enerjiyi de ihtiva eden elektron ile her bağın bağ-çekirdek yükleri arasındaki elektrostatik etkileşmeleri gösteren bir-bağ enerjilerinin ve bağ çiftlerinin yük dağılımları arasındaki etkileşmelerini gösteren iki-bağ enerjilerinin toplamı olarak ortaya çıktığı görülür. Enerji eklenebilir mevzi bir yapıya sahip olduğundan eğer i ile j bağları molekülün bir konumundan diğer bir konumuna aktarılabiliriyorsa veya bir molekülden diğerine aktarılabiliriyorsa ϵ_i , ϵ_j , ϵ_{ij} terimlerinin tekrar hesaplanmalarına gerek kalmayacağından sadece izafî pozisyonları aynı olmayan bağlar arasındaki etkileşmelerin yeniden hesaplanmaları gerekecektir. Bu ise sistemin iki ayrı şekillenimi arasındaki enerji farkının doğrudan doğruya hesaplanmasını mümkün kılar.

5. İKİNCİ MERTEBEDEN KATKILAR

[10] numaralı referansın (16.b) eşitliği göz önüne alınarak birli ve ikili uyarılmış konumların ayrılması gereklidir.

1- $\Phi \left(\begin{smallmatrix} i \\ i \end{smallmatrix}^* \right)$ birli uyarılmış determinantlar kutuplanma katkısı getirirler ve matris elemanları

$$\langle \Phi_0 | H | \Phi \left(\begin{smallmatrix} j \\ i \end{smallmatrix}^* \right) \rangle = \langle \Phi_i | F | \Phi_i^* \rangle = \langle i | (T + h_i^v + J_i) | i^* \rangle + \sum_j \langle i | (h_j^v + 2J_j) | i^* \rangle \quad (8)$$

kinetik enerjinin yanında, $\Phi_i \rightarrow \Phi_i^*$ geçiş dipolünün ortalama elektrostatik alan ile etkileşmesini de gösterir. Eğer i bağının kutupluluğu, C_i ve D_i katsayılarının doğru bir şekilde seçilmesiyle, optimize edilirse matris elemanı iptal edilebilir (optimal kutupluluk için kesim 5'e bakınız). Yeni bir şekillenime gidildiğinde matris elemanları

$$\begin{aligned} \langle i | F | i^* \rangle &= \sum_j \langle i | (h_j^v - h_j^v + 2J_j - 2J_j) | i^* \rangle \\ &= \langle i | \sum_j \delta (h_j^v + 2J_j) | i^* \rangle \end{aligned} \quad (9)$$

haline gelir. Matris elemanı, iç alanın değiştirilmesinin, bağ geçiş dağılımı üzerindeki etkisine indirgenir ve i bağına göre hareket eden bağlar üzerinden toplama yapılarak hesaplanabilir. ϕ_0 ile $\phi \left(\begin{smallmatrix} i \\ i \end{smallmatrix} \right)$ nin karışımı ϕ_0 si ϕ_i nin

$$\phi_0 + \phi_{ii} \phi \left(\begin{smallmatrix} i \\ i \end{smallmatrix} \right)^* = \phi_0 + \frac{\langle i | F | i^* \rangle}{\Delta E \left(\begin{smallmatrix} i \\ i \end{smallmatrix} \right)} \phi \left(\begin{smallmatrix} i \\ i \end{smallmatrix} \right)^* \approx \phi_0' + \mathcal{O}(2) \quad (10)$$

şeklinde yeniden tarif edilmesine eşdeğerdir. Burada $\mathcal{O}(2)$ ikinci mertebeden katılardır ve ϕ_0' de ϕ_i hafifçe değiştirilmiş ϕ_0 si olarak yerleştirilmiştir.

$$\begin{aligned} \phi_i' &= \phi_i + \phi_{ii} \phi_i^* \\ &= (C_i - \phi_{ii} D_i) x_{i1} + (D_i + C_i \phi_{ii}) x_{i2} \end{aligned} \quad (11)$$

ikinci mertebeden kutuplanma enerjisi ise

$$\epsilon_{\text{kutup}}^2 = \sum_i \phi_{ii} \langle i | F | i^* \rangle \quad (12)$$

ye eşit olur.

2- $\phi \left(\begin{smallmatrix} j \\ i \end{smallmatrix} \right)^*$, $i \neq j$ için birli uyarılmış determinantları gösterir ve matris elemanları üzerinde mevziliğin bozulmasından

$$\langle \phi_0 | H | \phi \left(\begin{smallmatrix} j \\ i \end{smallmatrix} \right)^* \rangle = \langle i | F | j^* \rangle \quad (13)$$

şeklinde ileri gelen katılardır. CNDO yaklaştırması, Melez AO'lerinin farklı cümleleri üzerinde tarif edilen i ve j bağlarını

$$\langle i | F | j^* \rangle = \langle i | h | j^* \rangle \quad (14)$$

olarak bir elektron kısmına indirger. İkinci mertebeden enerji katkıları iki - cisim katkılarının toplamıdır.

$$\epsilon_{\text{mevzi}}^2 = 2 \sum_i \sum_j' \frac{\langle i | h | j^* \rangle^2}{\Delta E (j_i^*)} = 2 \sum_i \sum_j \theta_{ij} \langle i | h | j^* \rangle \quad (15)$$

ve dalga fonksiyonuna birinci mertebeden katkılarda komşu bağ MO'leri üzerinde bir uzantının olduğu görülür.

$$\phi_0 + \sum_j' \theta_{ij} \phi (j_i^*) \approx \phi_0' + \epsilon \quad (16)$$

burada ϕ_0' de ϕ_i fonksiyonu ϕ_i' ile değiştirilir yani

$$\phi_i' = \phi_i + \sum_j' \theta_{ij} \phi_{j^*} \quad (17)$$

yerleştirmesi yapılır. ϕ_i' MO'lerinin, bitişik karşıbağlayıcı MO'leri üzerinde bir uzantısı vardır. Bunların karışımı olan katsayılar i ve j bağları arasındaki bindirme ile orantılıdır ve r_{ij} ile üstel olarak azalır.

Birli uyarılmış determinantlar enerjisi $E_0^0 + \epsilon_{\text{kutuplu}}^2 + \epsilon_{\text{mevzi}}^2 =$
olmayan

$E_{\text{SCF}} + \epsilon$ (3) şeklinde SCF seviyesine getirirler ve SCF enerjisi tedirginliğin bütün mertebelerinden gelen katkıları ihtiva eder [13] .

İkili uyarılmış $\phi (\begin{smallmatrix} k^* & l^* \\ i & j \end{smallmatrix})$ determinantları, SCF hesaplamalarının ihtiva etmediği, kaçınım katkılarını getirirler. Halihazırda görülen matris elemanları

$$\langle \phi_0 | H | \phi (\begin{smallmatrix} k^* & l^* \\ i & j \end{smallmatrix}) \rangle = [\langle ij | k^* l^* \rangle - \langle ij | l^* k^* \rangle \delta_s]$$

CNDO yaklaştırmasına göre (toplam mevzileştirme) $k = i$ ve $l = j$ olmadığı sürece sıfır olur. Buna göre ikinci mertebeden katkılarda iki durum ortaya çıkar :

a) Çiftler arasındaki $\phi (\begin{smallmatrix} i^* & \bar{i}^* \\ i & \bar{i} \end{smallmatrix})$ uyarmaları bağlar arasında kaçınım enerjisi meydana getirirler.

$$\begin{aligned}
 \epsilon^2_{\text{kaçınım 1}} &= \sum_i [\langle \Phi_0 | H | \Phi (\overset{i^*}{i} \overset{\bar{i}^*}{i}) \rangle^2 / \Delta E (\overset{i^*}{i} \overset{i^*}{i})] \\
 &= \sum_i [\langle ii | i^* i^* \rangle^2 / \Delta E (\overset{i^*}{i} \overset{\bar{i}^*}{i})] = \sum_i [K_{ii}^2 / \Delta E (\overset{i^*}{i} \overset{i^*}{i})] \\
 &= \sum_i d_{ii} K_{ii}^* \tag{18}
 \end{aligned}$$

bunlar bir- cisimden ileri gelen katılardır.

b) Çiftler arasındaki $\Phi (\overset{i^*}{i} \overset{j^*}{j})$ uyarmaları i ve j bağları arasında Van der Waals dağıtma kuvvetleri meydana getirirler.

$$\begin{aligned}
 \epsilon^2_{\text{kaçınım 2}} &= \sum_i \sum_j [\langle \Phi_0 | H | \Phi (\overset{i^*}{i} \overset{j^*}{j}) \rangle^2 / \Delta E (\overset{i^*}{i} \overset{j^*}{j})] \\
 &= 4 \sum_{i < j} \sum [\langle ij | i^* j^* \rangle^2 / \Delta E (\overset{i^*}{i} \overset{j^*}{j})] \\
 &= 4 \sum_{i < j} \sum d_{ij} \langle i j | i^* j^* \rangle \tag{19}
 \end{aligned}$$

Bunlar iki-cisim terimlerinin toplamıdır. Daha önce işaret edildiği gibi $\langle ij | i^* j^* \rangle$, r_{ij}^{-3} ile orantılıdır ve katılar, dağıtma enerjisi için normal olduğu gibi, r_{ij}^{-6} şeklinde davranır. Bu katılar kısa mesafede etkili olup molekülün katlanmış şekillenimleri için daha etkilidirler. Yeteri kadar kutuplanmaya izin verilmediği için CNDO hesaplamasındaki minimum temel cümleye göre bu etkiler daima tahminin altında olur.

Dalga fonksiyonu için olan kaçınım katıları elektronların mevziliğini bozmaz ve bağlar iki elektronlarını muhafaza ederler. Bu basit olarak CNDO hipotezinin bir sonucudur. Benzer doğrudan hesaplamalar, $\Phi (\overset{k^*}{i} \overset{j^*}{j})$ ikili uyarmalar gibi, yük geçişini de ihtiva ederler. Temel hal dalga fonksiyonunu elektron çiftlerinin çarpımı olarak

$$\Psi_0^O = A \prod_i (\alpha \Phi_i \bar{\Phi}_i + \beta \bar{\Phi}_i^* \Phi_i^*)$$

şeklinde temsil eden elektron çiftleri metodunda çiftler arası katkılar ile

$$\Phi_0 + \sum_i [K_{ii^*} / \Delta E (i^* \bar{i}^*)] \Phi (i^* \bar{i}^*) = \Phi_0 + \sum_i d_{ii} \Phi (i^* \bar{i}^*)$$

yaklaşımı yapılır. Bunlar ise, elektronik olarak mevziliğin bozulmasına izin verilmediğinden, şekillenim özelliklerini iyi vermezler.

6. ÜÇÜNCÜ MERTEBEDEN KATKILAR

Üçüncü mertebeden katkılar, ikinci mertebe ifadelerindeki değişik Φ_I ler arasındaki mümkün olan bütün etkileşmeleri ön bilgi olarak ortaya koyarlar. H'nin iki elektronlu yapısından dolayı bu etkileşmelerden bazıları sıfırdır. Diğerleri ise, CNDO kabullerinden veya MO'lerinin toplam mevzileştirilmelerinden dolayı sıfırdır. Neticede E_0^3 , birli ve ikili uyarılmış determinantlar üzerindeki birinci mertebe dalga fonksiyonunun θ_{ij} ile d_{ij} katsayılarını kullanarak ifade edilen, çeşitli katkılara indirgenir. Bunlar aşağıdaki etkileşmeleri ortaya çıkarırlar :

1. İki kutuplama ile birli uyarmalar arasında :

$$8 \sum_i \sum_{j < i} \theta_{ii} \langle ij^* | i^* j \rangle \theta_{jj} + 2 \sum_i \theta_{ii}^2 K_{ii^*}$$

2. Mevziliğin bozulması ile birli uyarmalar arasında :

$$4 \sum_i \sum'_{j < k} (\theta_{ij} \langle j^* | h | k^* \rangle \theta_{ik} - \theta_{ji} \langle j | h | k \rangle \theta_{ki})$$

3. Kutuplanma ve mevziliğin bozulması ile birli uyarmalar arasında :

$$4 \sum_i \sum'_{j} (\theta_{ii} \langle i^* | h | j^* \rangle \theta_{ij} - \theta_{ii} \langle i | h | j \rangle \theta_{ji})$$

4. Kutuplanma, birli uyarmalar ve bağ içi ikili uyarmalar arasında :

$$4 \sum_i \theta_{ii} (\langle i | F | i^* \rangle - \langle ii | i^* i \rangle + \langle ii^* | i^* i^* \rangle) d_{ii}$$

5. Kutuplanma, birli uyarmalar ve bağ arası ikili uyarmalar arasında :

$$8 \sum_i \sum'_j \theta_{ij} [\langle j | F | j^* \rangle - \langle ji | j^* i \rangle + \langle j i^* | j^* i^* \rangle] d_{ij}$$

6. Mevziliğin bozulması, birli uyarmalar ve bağ arası ikili uyarmalar arasında :

$$- 4 \sum_i \sum'_j \theta_{ij} \langle j | F | i^* \rangle d_{ij}$$

7. İki bağ arasındaki ikili uyarmalar arasında :

$$16 \sum_i \sum'_j \sum''_k d_{ij} \langle jk | j^* k^* \rangle d_{ik} + 4 \sum_i \sum'_j d_{ij}^2 K_{jj^*}$$

8. Bağ içi ve bağ arası ikili uyarmalar arasında :

$$8 \sum_i \sum'_j d_{ii} \langle ij | i^* j^* \rangle d_{ij}$$

7. BAĞ KUTUPLULUKLARININ DÜZELTİLMESİ

PCİLO yaklaşımındaki büyük hesap kolaylığının sebebinin bağ MO'lerinin atom integralleri üzerinden CNDO yaklaşımları çerçevesinde tamamıyla mevzileştirilmelerinden kaynaklandığı görülür. Fakat temel MO'leri üzerindeki uzantıların pek çok yararını kaybetmeden bunları ortaya koymak mümkün değildir. Bağ kutupluluklarını düzeltmek suretiyle bağ MO'lerinin, mevzileştirilmeden düzeltilmesi denenebilir. Örneğin, bu deneme C_1 ve D_1 katsayılarının seçimi ile yapılabilir. Eğer bağ kutuplulukları optimal ise toplam Fock işlemcisi için her bağ içindeki mevzi Brillouin teoreminin gereği olarak ikinci mertebeden kutuplanma enerjisi

$$\langle i | F | i^* \rangle = 0$$

sıfır olur. Bu ise iterasyon işlemi ile elde edilebilir. Örneğin ; ϕ_i bağ MO'leri cümlesi ile başlayarak (10) eşitliği ile verilen dalga fonksiyonuna birinci mertebeden kutuplanma katkıları hesaplanır. Örneğin, birleşmiş yeni bir ϕ_i^* MO'leri cümlesinde diklik şartı ile yeni ϕ_i^* karşı bağlayıcı MO'leri elde edilir. Sonra yeni determinant için Fock işlemcisi yeniden hesaplanır ve bu işleme bütün $\langle i | F | i^* \rangle$ lar sıfır oluncaya kadar devam edilir.

8. TARTIŞMA

Tamamıyla mevzileştirilmiş bağ molekül yörüngemsileri melez atom yörüngemsilerinden klasik olarak kurulacak olursa eşlenmemiş elektronlar için molekül yörüngemsisinin bir atom yörüngemsisine indirindiği ve minimum temel cümle içerisinde karşı bağlayıcı molekül yörüngemsisinin kalmadığı görülür.

Bağ molekül yörüngemsilerinden kurulan bir determinantla elde edilen toplam enerjiye ikinci ve üçüncü mertebeden gelen tedirginlik katkıları da eklenirse elde edilen sonuçların gerçeğe daha yakın olduğu bulunur.

CNDO yaklaşımları çerçevesinde bağ molekül yörüngemsilerinin atom integ-ralleri üzerinden tamamıyla mevzileştirilmelerinden elde edilen PCİLO metodundaki hesap kolaylığı molekül yörüngemsilerinin uzantılarının bulunması ile ortaya çıkacak faydaların kaybolmasına sebep olur. Ancak bağ kutupluluklarını düzeltmek suretiyle bağ molekül yörüngemsilerinin mevzileştirilmeden düzeltilmeleri mümkün olur.

REFERANSLAR

1. M. Born ve J.R. Oppenheimer, Ann. Physik, 84, 457 (1927).
2. M. Kasney, S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi, Sayı: 4, Sayfa: 75 (1985).

3. M. Kasney, S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Fen Dergisi, Sayı:4, Sayfa: 89 (1985).
4. M. Kasney, S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Fen Dergisi, Sayı:4, Sayfa: 99 (1985).
5. M. Kasney, S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Fen Dergisi, Sayı: 4, Sayfa: 119 (1985).
6. M. Kasney, S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Fen Dergisi, Sayı: 4, Sayfa: 137 (1985).
7. H.Ö. Pamuk, Kuantum Kimyasına Giriş, Temel İlkeler ve Atomların Yapısı, Karadeniz Üniversitesi Yayını, Trabzon (1979). Burada pi elektronlarının kutudaki tanecik yaklaşımı ile çözümü, iki atomlu bir molekül için harmonik osilatör modeli, bir molekül bağının potansiyel enerji fonksiyonu, *esnek* döneç ve iki atomlu moleküllere ait potansiyel eğrisinin kuyu potansiyeli ile verilen yaklaşık ifadesi için sayfa 177 deki 3. probleme bakınız.
8. G. Del Re, Theor. Chim. Acta I, 188 (1963).
9. F. Jordan, M. Gilbert J.P. Malrieu ve U. Pincelli, Theor. Chim. Acta 15, 211 (1969).
10. M. İLHAN , Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, Sayı : 2, 211 - 230 (1986).
11. G.F. Musso ve J. Magnasco, Chem. Phys. Lett. 23. 79 (1973).
12. J.P. Daudey, J.P. Malrieu ve O. Rojas, "Localization and Delocalization in Quantum Chemistry", (O. Chalvet, R. Daudel, S. Diner ve J.P. Malrieu baskısı) Reidel, Dordrecht, Holland (1975) Cilt : I, Sayfa : 175, 188.
13. T.C. Caves ve M. Karplus, J. Chem. Phys. 50, 3649 (1969).