



T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

**BAZI HAFİF RADİKALLERİN
ELEKTRON YAPILARININ İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ERCAN ŞAHİN**

**DANIŞMAN
PROF. DR. İSRAFİL HÜSEYİN**

ÇANAKKALE-2006

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

**BAZI HAFİF RADİKALLERİN
ELEKTRON YAPILARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ERCAN ŞAHİN

DANIŞMAN
PROF. DR. İSRAFİL HÜSEYİN

ÇANAKKALE-2006

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne,

Bu araştırma, jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan :

Üye :

Üye :

Kod No:

Yukarıda imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylım.

Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZ	I
ABSTRACT	II
SİMGELER VE KISALTMALAR	III
ÇİZELGELER	V
ŞEKİLLER	VII
1. GİRİŞ	1
2. TEZİN KONUSU VE AMACI	3
3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	4
4. MATERYAL VE YÖNTEM	6
4.1 GRUP KURAMI	6
4.2 GRUP KURAMININ MOLEKÜLLERE UYGULANMASI	7
4.2.1 İndirgenebilir Temsiller	9
4.2.2 İndirgenemez Temsiller	11
4.3 HARTREE-FOCK-ROOTHAAN KURAMI	14
4.3.1 Hartree-Fock (HF) ve Hartree-Fock-Roothaan (HFR) Denklemleri	18
5. ARAŞTIRMA BULGULARI	21

5.1 METİL (CH₃) RADİKALİNİN ELEKTRON YAPISI	21
5.1.1 Metil (CH₃) Radikalinin Simetri Özellikleri	21
5.1.2 Metil (CH₃) Radikalinin Hartree-Fock-Roothaan (HFR) Kuramıyla İncelenmesi	30
5.2 METİLEN (CH₂) RADİKALİNİN ELEKTRON YAPISI	34
5.2.1 Metilen (CH₂) Radikalinin Simetri Özellikleri	34
5.2.2 Metilen (CH₂) Radikalinin Hartree-Fock-Roothaan (HFR) Kuramıyla İncelenmesi	38
6. TARTIŞMA VE SONUÇ	42
7. ÖZET	43
8. SUMMARY	44
9. KAYNAKLAR	45
TEŞEKKÜRLER	46
ÖZGEÇMİŞ	47
EK-1	48
EK-2	51

ÖZ

Bu çalışmada, bazı hafif radikallerin geometrik simetrileri incelenmiştir. Simetri özelliklerinden ve grup kuramından faydalanarak simetrikleştirilmiş baz fonksiyonları bulunmuş, moleküler orbitaller (MO) bulunan yeni baz fonksiyonlarının doğrusal kombinasyonu şeklinde ifade edilmiştir.

Radikallerin temel durum elektron konfigürasyonları için determinant dalga fonksiyonları (DDF) oluşturulmuş ve çiftlenim - izdüşüm katsayıları hesaplanmıştır. Bulunan ifadeler yardımıyla Hartree-Fock-Roothaan (HFR) denklemleri çözülerek toplam enerjileri, orbital enerjileri ve doğrusal kombinasyon katsayıları hesaplanmıştır.

Anahtar kelimeler : *Serbest Radikaller, Hartree-Fock Yöntemi, Hartree-Fock-Roothaan Denklemleri, Determinant Dalga Fonksiyonları, Moleküler Orbitaller, Açık Kabuklu Sistemler.*

ABSTRACT

In this work, geometric symmetries of some light radicals were investigated. By the use of symmetry properties and group theory, symmetrized base functions were found and molecular orbitals (MO's) were stated as linear combination of newly found base functions.

For the ground state electron configurations of radicals, determinantal wave functions were constituted and their coupling-projection coefficients were calculated. With the help of found expressions, solving Hartree-Fock-Roothaan (HFR) equations, total energies, orbital energies and linear combination coefficients were calculated.

Key words: *Free Radicals, Hartree-Fock Method, Hartree-Fock-Roothaan Equations, Determinantal Wave Functions, Molecular Orbitals, Open Shell Systems.*

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu tezde kullanılan simgeler ve kısaltmalar açıklamalarıyla birlikte aşağıda belirtilmektedir.

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
CH_3	Metil radikali
CH_2	Metilen radikali
E	Simetri grubunun birim elemanı
C_n	Dönme eksen
S_n	Dönme-yansıma eksen
σ	Yansıma düzlemi
χ_p	Atom orbitali
\vec{n}	Dönme eksen üzere yönelmiş birim vektör
w	Dönme açısı
ϕ_p	Simetrikleştirilmiş atom orbitali
u_i	Moleküler orbital
γ_s	İndirgenemez temsil
\hat{R}	Simetri işlemi
N	Elektronların sayısı
C_{pi} ve D_{pi}	Doğrusal kombinasyon katsayıları
\hat{H}	Hamilton işlemcisi
ζ	Perdelenme sabiti
\hat{F}	Fock işlemcisi
ϵ	Orbital enerjisi
S_{pq}	Örtme integrali
\hat{J}_{kl}	Coulomb işlemcisi
\hat{K}_{kl}	Değiş-tokuş işlemcisi
\hat{G}	İki elektronlu işlemci
I_{rs}^{pq}	Coulomb etkileşme integrali

K_{rs}^{pq}	Değiş-tokuş etkileşme integrali
f_i	i. kabuğun elektronlarca kesirsel dolma oranı
A_{kl}^{ij}	Coulomb çiftlenim-izdüşüm katsayısı
B_{kl}^{ij}	Değiş-tokuş çiftlenim-izdüşüm katsayısı
AO	Atom orbitali
SAO	Slater atom orbitali
MO	Moleküler orbital
DDF	Determinant dalga fonksiyonu
HF	Hartree-Fock
HFR	Hartree-Fock-Roothaan

ÇİZELGELER

<u>Çizelge No</u>	<u>Çizelgenin Adı</u>	<u>Çizelgenin Sayfası</u>
Çizelge 4.2.1	Moleküllere ait nokta gruplarının sınıflandırılması	8
Çizelge 5.1.1	CH ₃ radikalinin χ_p baz fonksiyonlarının dönüşüm ifadeleri	24
Çizelge 5.1.2	D _{3h} grubunun indirgenemez temsillerinin karakterleri	25
Çizelge 5.1.3	CH ₃ radikalinin $u_i(\gamma_s)$ moleküler orbitallerinin dönüşümleri	28
Çizelge 5.1.4	CH ₃ radikalinin determinant dalga fonksiyonları	30
Çizelge 5.1.5	CH ₃ radikalinin mikro durumları ve terimi	30
Çizelge 5.1.6	CH ₃ radikalinin temel durum $^2A_2'$ terimi için doğrusal kombinasyon katsayıları ve orbital enerji değerleri	33
Çizelge 5.2.1	CH ₂ radikalinin χ_p baz fonksiyonlarının dönüşüm ifadeleri	35
Çizelge 5.2.2	C _{2v} grubunun indirgenemez temsillerinin karakterleri	35
Çizelge 5.2.3	CH ₂ radikalinin $u_i(\gamma_s)$ moleküler orbitallerinin dönüşümleri	37
Çizelge 5.2.4	CH ₂ radikalinin determinant dalga fonksiyonları	38
Çizelge 5.2.5	CH ₂ radikalinin mikro durumları ve terimlere dağılımı	39
Çizelge 5.2.6	CH ₂ radikalinin 3B_1 teriminin açık-açık orbital etkileşmeleri için çiftlenim-izdüşüm katsayıları	40

Çizelge 5.2.7

CH₂ radikalinin temel durum ³B₁

terimi için doğrusal kombinasyon

katsayıları ve orbital enerji değerleri

41

ŞEKİLLER

<u>Şekil No</u>	<u>Şeklin Adı</u>	<u>Şeklin Sayfası</u>
Şekil 5.1.1	CH ₃ radikalının geometrik yapısı	21
Şekil 5.1.2a	D _{3h} simetri grubuna ait dönme eksenleri	22
Şekil 5.1.2b	D _{3h} simetri grubuna ait yansıma düzlemleri	22
Şekil 5.2.1	CH ₂ radikalının geometrik yapısı	34

1. GİRİŞ

Kuantum kimyasına göre ancak iki elektron bir bağ oluşturabilir. Ayrıca bağın oluşabilmesi için elektronların ters dönüş doğrultularında (zıt spinli) olmaları gerekir. Elektron çiftleri oldukça kararlı yapılardır. Kimyasal bağ koptuğunda elektronlar birlikte kalırsa bir atom veya iyon oluştururlar, farklı atomlara ayrılırlarsa serbest radikaller oluşur.

Serbest radikaller, bir veya daha fazla eşlenmemiş elektrona sahip, kısa ömürlü, kararsız, molekül ağırlığı düşük ve çok etkin moleküller olarak tanımlanırlar (Fine ve Beall, 1990). Eşlenmemiş elektronlar yakınındaki diğer moleküllerle tepkimeye girerek kimyasal yapılarını bozar, yeni molekül veya radikaller oluştururlar. Radikaller bu özelliklerinden dolayı tehlikeli ama kullanışlı maddelerdir.

Radikallerin yapı ve işlevlerini teorik olarak incelemek kuantum mekaniksel yaklaşımlarla mümkündür. Schrödinger dalga denklemi sadece tek elektronlu sistemler için çözülebilir. Parçacık sayısı ikiden fazla olduğunda çözüm mümkün değildir. Bundan dolayı yaklaşım yöntemlerinden faydalanılır. Deneyle iyi uyum sağlayan ve literatürde yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri de öz uyumlu alan (SCF- self consistent field) yöntemidir (Hartree, 1928). Bu yöntemde perdelenmiş alan yaklaşımı kullanılarak çok elektronlu problem tek elektronlu probleme indirgenir. Perdelenmiş alan yaklaşımında N elektronlu sistemin $N-1$ sayıda elektronunun çekirdeğin yükünü azalttığı varsayılarak tek elektron için denklem çözülür. Her bir elektron için bulunan sonuçlar kullanılarak N elektronlu sistem incelenir. Ancak bu yaklaşımda perdelenmeden dolayı değişen potansiyelin ifadesi belli değildir. Atomun (veya molekülün) herhangi bir elektronunun atom çekirdeğinin (veya molekül çekirdeklerinin) ve sistemin diğer elektronlarının oluşturduğu ortalama alanda hareket ettiği varsayılır (Condon ve Shortley, 1970; Aygün ve Zengin, 1998). Ortalama potansiyel de sistemin simetrisine sahiptir yani atomun elektronları küresel simetrik alanda, doğrusal molekül elektronları eksensel simetrik alanda ve doğrusal olmayan molekül elektronları ise molekülün simetri grubunun simetri özelliklerini taşıyan ortalama alanda hareket ederler.

Sistemde simetri bulunduđu durumda Schrödinger denklemini çözmeden sistemin bazı fiziksel özelliklerini kesin olarak söylemek mümkündür. Bunlar;

- Enerji seviyelerinin simetriye göre sınıflandırılması yapılabilir,
- Bu seviyelere ait olan dalga fonksiyonlarının simetrisi bulunabilir,
- Simetriden faydalanarak seviyeler arasında geçişin mümkün olup olmadığı kesin olarak belirlenebilir.

2. TEZİN KONUSU VE AMACI

Tezin amacı, radikallerin elektron yapılarının ve multipler terimlerinin geliştirilen ve atom-molekül-çekirdek sistemleri için genelleştirilen Hartree-Fock (HF) kuramına göre incelenmesidir (Guseinov, 1998a, 2006).

Radikaller pek çok reaksiyon mekanizmasının önemli ara ürünleridir. Organik kimyada ve biyofizikte bu türün en temel örnekleri hidrokarbon radikalleridir. Bu çalışmada grup kuramı uygulanarak metil (CH_3) ve metilen (CH_2) radikalleri için simetrikleştirilmiş baz fonksiyonları bulunacaktır. Radikallerin temel durumları için multipler terim dalga fonksiyonları belirlenecek ve Hartree-Fock-Roothaan (HFR) denklemlerine dahil olan çiftlenim-izdüşüm katsayıları hesaplanarak HFR denklemleri çözülecektir. Bulunan sonuçlar yardımıyla söz konusu radikallerin elektron dağılımları ve orbital enerjileri incelenecektir. Yeni yöntem radikallere ilk defa uygulanacak olup denemesi yapılarak işleyişi görülebilecektir.

3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Hartree tarafından önerilen öz uyumlu alan yönteminde çok elektronlu sistemin (atom veya molekül) dalga fonksiyonu tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımıyla oluşturulur. Fakat bu yöntem seçilmezlik ilkesini sağlamamaktadır. Yöntem, elektronların spin özelliği de dikkate alınarak seçilmezlik ilkesine uygun şekilde geliştirilmiş (Slater, 1930; Fock, 1930) ve Hartree-Fock (HF) kuramı olarak adlandırılan yöntem bulunmuştur. HF denklemleri sadece sayısal olarak çözülebilir. Yani verilen koordinatların her bir değerinde orbitallerin sayısal değerleri bulunur. Bu nedenle HF denklemleri yardımıyla sistemin fiziksel özelliklerini incelemek mümkün değildir. Analitik çözümler bulmak için moleküler orbital (MO) yaklaşımı önerilmiştir (Roothaan, 1951). Bu yaklaşımda orbitaller, analitik ifadeleri bilinen atom orbitallerinin doğrusal kombinasyonu şeklinde ifade edilmektedir. Varyasyon ilkesi uygulanarak doğrusal kombinasyon katsayıları için Hartree-Fock-Roothaan (HFR) denklemleri bulunmuştur. Roothaan kapalı kabuklu sistemleri incelemiştir (Roothaan, 1960), açık kabuklu sistemler için genelleştirme yapmıştır. Ancak sistemde birden fazla açık kabuk bulunması durumunda yöntemde bazı yetersizlikler ortaya çıkmıştır. Bunlar;

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

Moleküler sistemlerin teorik olarak incelenmesinde bulunan sonuçlar, hesaplamalarda kullanılan baz fonksiyonlarına yakından bağlıdır. Bundan dolayı atomik ve moleküler sistemlerin fiziksel özelliklerine uygun olan üstel tipli fonksiyonlar kullanılmalıdır. Atomların özelliklerinin incelenmesinde baz fonksiyonu olarak (Slater, 1960) tarafından önerilen Slater atom orbitalleri (SAO) yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Moleküllerde ise, ortaya çıkan çok merkezli

integrallerin hesaplanmasındaki zorluklardan dolayı Gaussian tipli orbitaller kullanılarak çalışmalar yapılmaktadır. Gaussian tipli orbitaller, elektronun çekirdeğin çok yakın ve çok uzağındaki durumlarını iyi temsil edememektedir. Fiziksel anlamı olmamasına rağmen çok merkezli integrallerin hesaplanmasını kolaylaştırdıklarından dolayı bu tip fonksiyonlar kullanılmaktadır.

Son zamanlarda yapılan çalışmalarla HFR kuramında (Guseinov, 1998a, 2006) ve SAO'lerindeki bu sorunlar aşılmıştır (Guseinov, 2003, 2004). Bu tezdeki hesaplamalar SAO'leri kullanarak yapılmıştır.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1 GRUP KURAMI

Grup, belirli kurallara göre aralarında ilişki bulunan elemanların oluşturdukları bir topluluktur. Bir toplumun grup olabilmesi için bazı şartları sağlaması lazımdır. Örnek olarak birim elemanı E olan h grubu üzerinde bu şartlar aşağıda verilmiştir.

Kapalılık özelliği: Grubun herhangi iki elemanının çarpımı ve her bir elemanının karesi yine grubun elemanı olmalıdır.

$$A \in h \text{ ve } B \in h \Rightarrow A.B = C \in h \text{ ve } A.A = A^2 \in h \text{ olmalıdır.}$$

Birim eleman: Grupta diğer elemanlarla etkileştiğinde onları değiştirmeyen bir birim eleman olmalıdır.

$$A.E = E.A = A \tag{4.1.1}$$

Birleşme özelliği: Birden fazla elemanın yan yana çarpımında (elemanların yerleri değişmemek kaydıyla) işlem önceliği yoktur. Çarpımın sırası, sonucu değiştirmeyecektir.

$$A(B.C) = (A.B)C \tag{4.1.2}$$

Ters eleman: Grubun her bir elemanının, çarpılınca birim elemanı veren tersi de grupta bulunmalıdır.

$$A \in h \Rightarrow B = A^{-1} \in h, A.B = B.A = E \text{ olmalıdır.}$$

Grup kuramı yüksek matematiğin bir bölümüdür ve simetrik sistemleri inceler. 19. yüzyılın başlarında Fransız matematikçi E. Galois tarafından temelleri

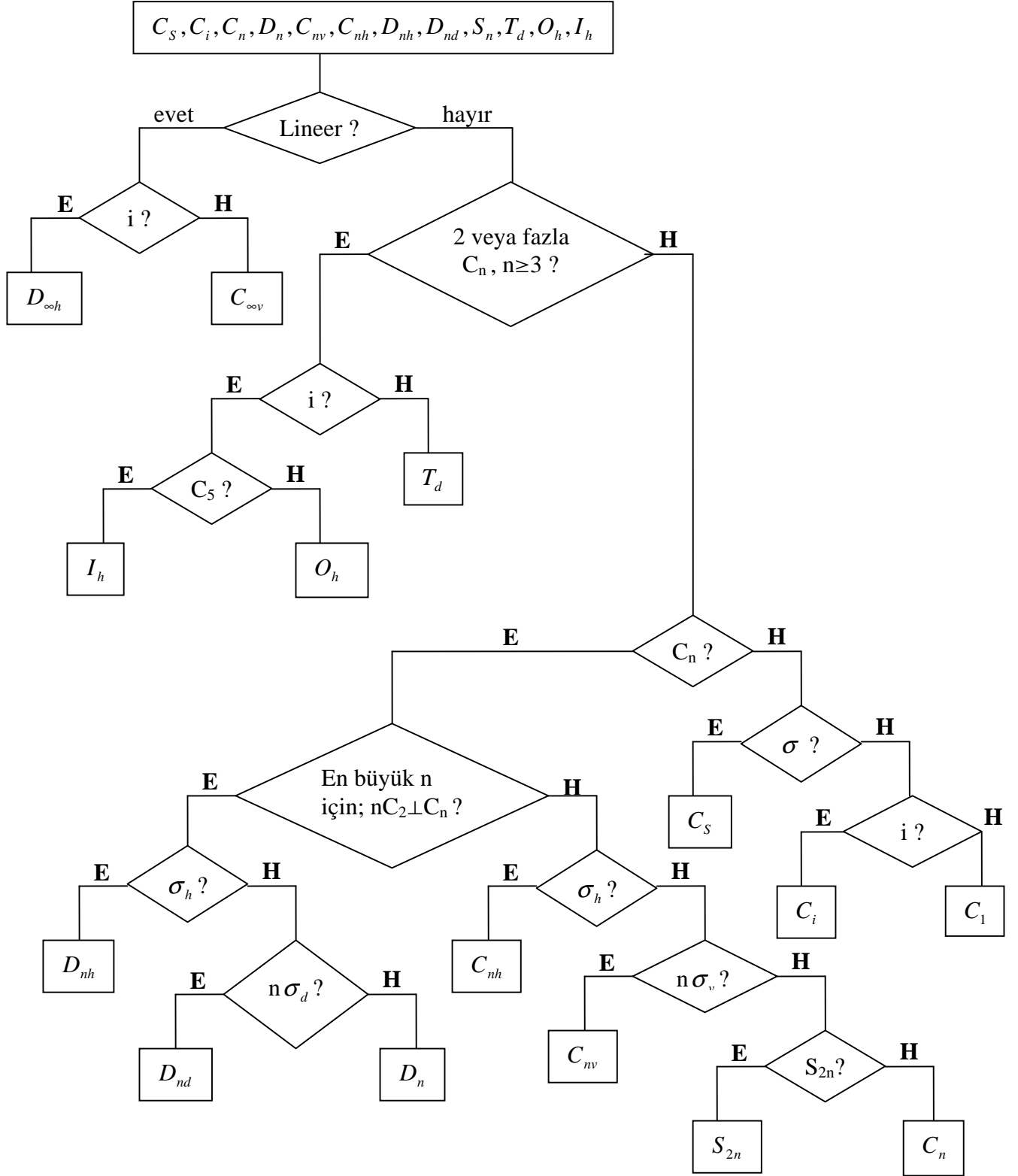
atılmıştır. Fiziğe uygulamayı, ilk olarak, atomların spektrumunu inceleyen ve simetrisinin önemini dikkate alan E. P. Wigner 1930'larda (Wigner, 1959) yapmıştır. Günümüzde modern fiziğin tüm alanlarında (atom, molekül, katı cisim, çekirdek, vs.) uygulanmaktadır.

4.2 GRUP KURAMININ MOLEKÜLLERE UYGULANMASI

Grup kuramı molekülere uygulanırken öncelikle molekülün geometrisinden faydalanarak simetri grubu belirlenir. Bir cisim üzerindeki simetri işlemlerinin tümüne "simetri dönüşüm grubu" denir. Özel olarak atomların ve moleküllerin simetri grupları nokta gruplarıdır. Simetri işlemleri uygulandığında, sistemin en az bir noktası değişmeden kalıyorsa böyle gruplara "nokta grupları" denir.

Doğada sonlu cisimlerde 32 çeşit, sonsuz boyutta (kristallerde) 230 çeşit simetri grubu vardır. Herhangi bir molekülün simetri grubunun belirlenmesi işlemi çizelge 4.2.1 yardımı ile yapılabilir (Bishop, 1973).

Çizelge 4.2.1 Moleküllere ait nokta gruplarının sınıflandırılması



Molekülde bulunan simetri eksen, düzlem ve noktaları “geometrik simetri elemanları” olarak adlandırılır. Bu elemanlar üzerinde yapılan işlemlere (dönme, yansıma, v.s) “simetri işlemleri” denir. Çizelge 4.2.1 de gösterilen ve moleküllerin simetri özellikleri incelenirken kullanılan simetri elemanları şöyledir:

C_n : n katlı dönme eksenidir. Sistem bu eksen etrafında minimum açı olarak $2\pi/n$ kadar döndürüldüğünde simetri sağlanır. Eksende $k = 1, 2, \dots, n-1$ olmak üzere C_n^k işlemleri bulunur. Bu işlemlerde dönme açıları $2\pi k/n$ dir. Sistemdeki diğer eksenlerin mertebesi (katı) n’den küçükse C_n eksenine temel eksen denir.

U_2 : Temel eksene dik C_2 eksenidir. Özel olarak bu eksen U_2 ile gösterilir.

σ_v : Temel ekseni içeren yansıma düzlemdir.

σ_h : Temel eksene dik yansıma düzlemdir.

σ_d : Temel ekseni içeren, aynı zamanda temel eksene dik iki katlı eksenlerin açı ortaylarından geçen yansıma düzlemdir.

i : Molekülün ters dönme (inversion) merkezidir. Noktadan yansıma işlemini içerir.

S_n : n katlı dönme-yansıma eksenidir. n katlı eksen etrafında dönme ve bunun ardından eksene dik düzlemde yansımadan meydana gelir.

Simetri grubu bulunduktan sonra, simetri grubunda bulunan simetri işlemleri moleküle uygulanarak baz fonksiyonlarının dönüşüm tablosu yapılır. Baz fonksiyonlarının dönüşüm tablosundan ve simetri grubunun indirgenemez temsillerinin karakter tablosundan faydalanarak simetrik bazlar bulunur.

4.2.1 İndirgenbilir Temsiller

Geometrik simetri işlemlerini matematiksel ifadelere taşımak için matrislerden yararlanır. Bu işlemler yapılırken baz fonksiyonları olarak atom orbitalleri (AO) kullanılır.

Grubun her bir simetri işlemine karşılık bir tane matris bulunur. Bu matrisler toplumuna geometrik simetri grubunun “indirgenebilir temsil matrisleri” denir. Bulunan matrisler toplumundan yararlanarak grubun çarpım tablosu yapılabilir.

İndirgenebilir temsil matrislerinin boyutu baz fonksiyonlarının sayısına eşittir. Baz fonksiyonlarının sayısı (yani atom orbitallerinin sayısı) incelenecek moleküle göre değişeceği için farklı olabilir. Bundan dolayı herhangi bir grup için farklı boyutlu indirgenebilir temsil matrisleri grubu bulunabilir. Ancak her zaman indirgenebilir temsil matrisleri ile geometrik simetri grubunun çarpım tabloları aynı olacaktır.

Baz fonksiyonları içerisinde küresel simetriye sahip olan fonksiyonlar (s orbitalleri) için simetri işlemlerinin uygulanmasında sorun bulunmamaktadır. Küresel simetriye sahip olmayan fonksiyonlar için dönme işlemleri yapılırken aşağıdaki formüllerden faydalanılması gerekir;

$$x'_i = \sum_{k=1}^3 x_k a_{ki}(\vec{n}, w) \quad (4.2.1)$$

Keyfi bir eksen etrafında w açısı kadar dönme işlemine karşılık gelen $a(\vec{n}, w)$ matrisinin ifadesi

$$a = \cos w \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + (1 - \cos w) \begin{pmatrix} n_x^2 & n_x n_y & n_x n_z \\ n_y n_x & n_y^2 & n_y n_z \\ n_z n_x & n_z n_y & n_z^2 \end{pmatrix} + \sin w \begin{pmatrix} 0 & -n_z & n_y \\ n_z & 0 & -n_x \\ -n_y & n_x & 0 \end{pmatrix} \quad (4.2.2)$$

şeklindedir. Burada $\vec{n} = (n_x, n_y, n_z)$, dönme eksenine üzere yönelmiş birim vektördür.

Herhangi bir düzlemde yansıma işlemi, bu düzleme dik iki katlı ekseninde dönme ve ters dönme işlemlerinin ard arda uygulanmasına eşittir (Bishop, 1973). Bu özellik dikkate alınarak düzlemde yansıma işlemine karşılık gelen matrisi bulmak için,

$$\sigma = IC_2^\perp = C_2^\perp I \quad (4.2.3)$$

eşitliğinden faydalanılır. z-eksenini içeren ve x-ekseniyle φ açısı yapan bir düzlemde yansıma işlemine karşılık gelen matris (4.2.2) ve (4.2.3) eşitlikleri kullanılarak şöyle bulunur;

$$\sigma(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos 2\varphi & \sin 2\varphi & 0 \\ \sin 2\varphi & -\cos 2\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.2.4)$$

Molekülün simetri grubunun dönüşüm matrisleri (indirgenebilir temsil matrisleri) bulunduktan sonra bu matrislerden faydalanarak baz fonksiyonlarının dönüşüm tablosu yapılabilir.

4.2.2 İndirgenemez Temsiller

Baz fonksiyonlarından faydalanarak indirgenebilir temsil matrislerinin bulunmasından sonra, bu matrisleri köşegen matrislere dönüştürmek gerekir. Bunun için eski bazdan (χ_1, χ_2, \dots) yeni baza $(\varphi_1, \varphi_2, \dots)$ geçilmesi gerekir. Eski bazdan yeni baza geçiş ifadesi,

$$\varphi_\mu = \sum_q \chi_q g_{q\mu} \quad (4.2.5)$$

şeklindedir. Bazlar arasındaki ilişki, g dönüşüm matrisi ile sağlanır. Grubun herhangi bir \hat{A} işlemine eski ve yeni (simetrikleştirilmiş) bazda karşılık gelen matrisler sırasıyla, A ve A' olsun; bu matrisler arasındaki ilişki g matrisi kullanılarak

$$A' = g^{-1} A g \quad (4.2.6)$$

şeklinde bulunur. A' matrisi “indirgenemez temsil matrisidir”. Grubun tüm simetri işlemleri için A' matrisi örnek olarak

$$A' = \begin{pmatrix} A'_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & A'_{22} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A'_{33} & A'_{34} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A'_{43} & A'_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & A'_{55} & A'_{56} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & A'_{65} & A'_{66} \end{pmatrix} \quad (4.2.7)$$

şeklinde bulunmalıdır. Yeni baz olarak çok sayıda bazdan faydalanılabilir ancak yeni bazdan bulunacak indirgenemez temsil matrislerinin hepsi (4.2.7) ifadesine benzer olacaktır yani küçük boyutlu matrisler sadece köşegenlerde bulunacak, kenarlarda ise sıfırlar olacaktır. Belirtmelidir ki farklı bazlardan bulunan küçük boyutlu indirgenemez temsil matrislerinin karakterleri aynı olacaktır ve literatürde verilen karakterlere eşit olacaktır. Yani bulunan yeni bazı değiştirerek daha küçük boyutlu indirgenemez temsil matrisleri bulmak mümkün değildir. Ayrıca aynı boyutlu ve aynı özelliğe sahip indirgenemez temsil matrislerini birbirinin yanında yazmak kolaylık sağlar.

Yeni baz fonksiyonları bulunurken eski baz fonksiyonlarının dönüşüm tablosundan ve incelenen grubun literatürde belli olan indirgenemez temsillerinin karakter tablosundan faydalanılır. İndirgenemez temsillerden kaçar tane yeni baz fonksiyonu bulunacağı,

$$\chi(R) = \sum_{s=1}^n C_{\gamma_s} \chi^{\gamma_s}(R) \quad (4.2.8)$$

formülüyle belirlenir. (4.2.8) ifadesinde;

R: Grubun herhangi bir simetri işlemi,

$\chi(R)$: R işlemine karşılık bulunan indirgenebilir temsil matrisinin karakteri,

$\chi^{\gamma_s}(R)$: R işlemine karşılık bulunan indirgenemez temsillerin (γ_s lerin) karakterleri,

n: İndirgenemez temsillerin sayısı,

C_{γ_s} : γ_s indirgenemez temsilinden bulunacak yeni baz fonksiyonlarının sayısıdır.

(4.2.8) formülüyle indirgenemez temsillerden bulunacak olan baz fonksiyonlarının sayısı belirlenir ve

$$\bar{\varphi}_\mu(\gamma_s) = \sum_{\bar{R}}^h \chi^{\gamma_s}(R) R \chi_p \quad (4.2.9)$$

formülü ile de ayrıca normalleştirilmesi gereken yeni baz fonksiyonları bulunur. (4.2.9) ifadesinde $\mu = n\gamma m_\gamma$ moleküler kuantum sayıları ve h simetri işlemlerinin sayısıdır. Simetri işlemlerinin sayısına “simetri grubunun mertebesi” de denir. (4.2.9) formülünde her bir baz fonksiyonu için simetri işlemleri üzerinden toplam yapılır. Buradan bulunan fonksiyonlar toplumu içinde lineer bağımlı veya sıfıra eşit olanlar olabilir. Lineer bağımlılık söz konusu ise baz fonksiyonları içerisinde sadece lineer bağımsız olanlar dikkate alınır. Ayrıca herhangi bir indirgenemez temsilden bulunan baz fonksiyonlarının sayısı (4.2.8) ifadesi ile bulunan sayıdan fazla ve lineer bağımlılık söz konusu değilse, bu indirgenemez temsilde dejenere durumun olduğunu gösterir.

$\bar{\varphi}_\mu(\gamma_s)$ simetrikleştirilmiş baz fonksiyonları aşağıdaki özelliklere sahiptir:

- Aynı indirgenemez temsilden bulunan farklı baz fonksiyonları ortogonal değillerdir, farklı indirgenemez temsillere ait olan fonksiyonlar ise birbirleriyle ortogondur. Ayrıca dejenere durumda, aynı takımın fonksiyonları ortogondur.
- Bulunan yeni baz fonksiyonlarının ayrıca normalleştirilmeleri gerekir.
- Dejenere olmayan durumlarda (tek boyutlu) bulunan fonksiyonların her birinin kendi normalleştirici çarpanları vardır, dejenere durumda ise (iki veya daha fazla boyutlu) her bir takımın fonksiyonlarının normalleştirici çarpanları aynıdır.

Normalleştirici çarpan her bir fonksiyon için normallik şartından bulunur:

$$\varphi_\mu = N_\mu \bar{\varphi}_\mu \quad (4.2.10)$$

$$\int (N_{\mu} \bar{\varphi}_{\mu})^* (N_{\mu} \bar{\varphi}_{\mu}) dV = 1 \quad (4.2.11)$$

$$N_{\mu} = \frac{1}{\sqrt{\int \bar{\varphi}_{\mu}^* \bar{\varphi}_{\mu} dV}} \quad (4.2.12)$$

İncelenecek her radikal için işlemler yapılarak yeni baz fonksiyonları ve simetri özellikleri bulunabilir, özellikler incelenirken uygulanan yaklaşım yöntemine göre moleküler orbitaller (MO) bulunan yeni baz fonksiyonlarının doğrusal kombinasyonu şeklinde yazılabilir.

4.3 HARTREE-FOCK-ROOTHAAN KURAMI

Roothaan tarafından açık kabuklu atom ve moleküller için önerilen toplam enerji fonksiyoneli,

$$E = 2 \sum_k H_k + \sum_{kl} (2J_{kl} - K_{kl}) + f [2 \sum_m H_m + f \sum_{mn} (2aJ_{mn} - bK_{mn}) + 2 \sum_{km} (2J_{km} - K_{km})] \quad (4.3.1)$$

birden fazla sayıda açık kabuğa sahip olan atom ve molekül sistemleri için geçerli değildir. Bu ifade orbitallerin birimsel dönüşümlerine göre değişmez değildir. Roothaan kuramının yetersizlikleri (Guseinov, 1998a) tarafından ortadan kaldırılmıştır.

Proton ve nötronlardan oluşan çekirdeklerin kuantum kuramında elektrik yükünden bağımsız olan kabuk modelinden yararlanır. Bunun için izotopik spin kavramı kullanılarak proton ve nötronlar yerine seçilmezlik ilkesine uyan özdeş nükleonlar sistemi kullanılır. Böylece atom ve moleküllerde olduğu gibi çekirdek sistemlerinde de özdeş parçacıklar modelinden yararlanılabilir. Seçilmezlik ilkesine uyan ve orbitallerin birimsel dönüşümlerine göre değişmez olan denklemler geliştirilmiş ve atom-molekül-çekirdek sistemleri için genelleştirilmiştir (Guseinov, 2006).

N parçacıklı sistem için Hamilton işlemcisi

$$\hat{H}^\omega = \sum_{\mu=1}^N \left(-\frac{1}{2m^{\omega-1}} \nabla_\mu^2 - \delta_{\omega 1} \sum_{a=1}^n \frac{Z_a}{r_{a\mu}} \right) + \sum_{\mu=1}^{N-1} \sum_{\nu=\mu+1}^N f^\omega(x_{\mu\nu}) \quad (4.3.2)$$

şeklinde verilir. (4.3.2) ifadesinde m nükleon kütlesi, N parçacıkların sayısı ve n moleküldeki çekirdeklerin sayısıdır. $f^\omega(x_{\mu\nu})$ ise Coulomb ($\omega=1$) veya Yukawa ($\omega=2$) tipi etkileşme potansiyelidir.

Elektronlar ve nükleonlar fermiyon tipi parçacıklar olduklarından Pauli dışarlama ilkesine uyarlar ve antisimetrik dalga fonksiyonlarıyla (Slater determinantları) temsil edilirler. Açık kabuklu ve N parçacıklı bir sistemin Slater determinantlarının en genel ifadesi;

$$U = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_{n_1}(x_1) & u_{n_2}(x_1) & \dots & u_{n_{N-k}}(x_1) & u_{n_{N-k+1}}(x_1) & \dots & u_{n_N}(x_1) \\ u_{n_1}(x_2) & u_{n_2}(x_2) & \dots & u_{n_{N-k}}(x_2) & u_{n_{N-k+1}}(x_2) & \dots & u_{n_N}(x_2) \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ u_{n_1}(x_N) & u_{n_2}(x_N) & \dots & u_{n_{N-k}}(x_N) & u_{n_{N-k+1}}(x_N) & \dots & u_{n_N}(x_N) \end{vmatrix} \quad (4.3.3)$$

şeklinde verilmiştir (Guseinov, 1998b). Burada $n \equiv im_i^{\omega-1} m_s$ kuantum sayıları toplumu ve $x \equiv xyz\kappa^{\omega-1} \sigma$ koordinatlar toplumdur. $u_n(x) \equiv u_i(xyz)v_{m_i}^{\omega-1}(\kappa)u_{m_s}(\sigma)$ izospin-spin orbitalidir. $0 \leq k \leq N$ açık kabukların sayısını ifade etmektedir. Verilen herhangi bir dizilim için tüm ortonormal ve bağımsız Slater determinantları (4.3.3) ifadesinden elde edilebilir. Determinantta ilk $N-k$ izospin-spin orbital aynıdır ve kapalı kabukları temsil etmektedir. Diğer k tane izospin-spin orbitaller farklıdır ve açık kabukları temsil etmektedirler. Bulunan tüm orbitaller ve Slater determinantları ortonormallik özelliğine sahiptir.

$$\int u_i^* u_s dv = \delta_{is} \quad (4.3.4)$$

$$\sum_k v_{m_i}^*(\kappa) v_{m_i'}(\kappa) = \delta_{m_i, m_i'} \quad (4.3.5)$$

$$\sum_{\sigma} u_{m_s}^*(\sigma) u_{m_s'}(\sigma) = \delta_{m_s, m_s'} \quad (4.3.6)$$

$$\int U^* U' d\tau = \delta_{UU'} \quad (4.3.7)$$

Seçilmezlik ilkesine uyan ve orbirallerin birimsel dönüşümlerine göre değişmez olan birleşik toplam enerji fonksiyoneli için,

$$E^{\omega} = \omega \left[2 \sum_i^n f_i h_i + \sum_{i,j,k,l} (2\omega A_{kl}^{ij} J_{kl}^{ij} - B_{kl}^{ij} K_{kl}^{ij}) \right] \quad (4.3.8)$$

ifadesi önerilmiştir. (4.3.8) ifadesinde $\omega = 1$ atom-molekül sistemlerini, $\omega = 2$ çekirdek sistemlerini temsil etmektedir. $n = n_k + n_a$ toplam orbital sayısıdır, kapalı (n_k) ve açık (n_a) orbitallerin sayılarının toplamıdır.

$$f_i = \frac{N_i}{N_{0i}} \quad (4.3.9)$$

i. orbitalin parçacıklarca (elektron veya nükleon) kesirsel dolma oranı, N_{0i} orbitalin alabileceği parçacık sayısı ve N_i orbitaldeki parçacık sayısını göstermektedir. A_{kl}^{ij} ve B_{kl}^{ij} çiftlenim-izdüşüm (coupling-projection) katsayılarıdır. Kapalı-kapalı ve kapalı-açık orbital etkileşmeleri için ($1 \leq i, j \leq n_k, 1 \leq k, l \leq n$ ve $1 \leq i, j \leq n, 1 \leq k, l \leq n_c$) A_{kl}^{ij} ve B_{kl}^{ij} katsayılarının ifadesi

$$A_{kl}^{ij} = B_{kl}^{ij} = f_i f_k \delta_{ij} \delta_{kl} \quad (4.3.10)$$

şeklindedir. Açık-açık orbital etkileşmelerinde çiftlenim-izdüşüm katsayıları incelenen konfigürasyona bağlıdır ve analitik ifadesi yoktur. Hartree-Fock-Roothaan (HFR) denklemlerine dahil olan bu katsayıların önceden bulunması ve bilgisayar hesaplamalarında veri olarak girilmesi lazımdır.

A_{kl}^{ij} ve B_{kl}^{ij} katsayılarını bulmak için parçacıkların (elektron veya nükleon) diziliminden bulunan ve Slater determinantlarının doğrusal kombinasyonlarından oluşan $\Psi_{M_\Gamma}^\Gamma$ dalga fonksiyonlarına göre enerjinin beklenen değerinin

$$E_\Gamma^\omega = \frac{1}{N_\Gamma} \sum_{M_\Gamma} \int \Psi_{M_\Gamma}^{\Gamma *} \hat{H} \Psi_{M_\Gamma}^\Gamma d\tau \quad (4.3.11)$$

ifadesinden yararlanılması gerekir. N_Γ ve $\Psi_{M_\Gamma}^\Gamma$ ifadeleri;

$$\Psi_{M_\Gamma}^\Gamma = \begin{cases} \Psi_{M_L M_T M_S}^{LTS} \\ \Psi_{M_L M_S}^{LS} \\ \Psi_{M_\Lambda M_S}^{AS} \\ \Psi_{M_T M_S}^{TS} \end{cases}, N_\Gamma = \begin{cases} (2L+1)(2T+1)(2S+1) & \text{çekirdek için} \\ (2L+1)(2S+1) & \text{atom için} \\ (2-\delta_{\Lambda 0})(2S+1) & \text{lineer molekül için} \\ \Gamma_d(2S+1) & \text{lineer olmayan molekül için} \end{cases}$$

şeklindedir. Γ, M_Γ ve N_Γ sistemin toplam spin, izotopik spin ve açısal momentum kuantum sayılarına ve dejenere durumuna bağlı katsayılardır.

Açık-açık kabuk etkileşmeleri durumunda çiftlenim-izdüşüm (A_{kl}^{ij} ve B_{kl}^{ij}) katsayılarını bulmak için sistemin konfigürasyonundan oluşacak terimler belirlenir. Bu terimlere ait determinant dalga fonksiyonları (DDF) bulunur. (4.3.11) denkleminin verilen enerjinin beklenen değerinde spinler üzere toplam yapılır ve bulunan ifade (4.3.8) ifadesiyle karşılaştırılarak A_{kl}^{ij} ve B_{kl}^{ij} katsayılarının sayısal değerleri elde edilir.

4.3.1 Hartree-Fock (HF) ve Hartree-Fock-Roothaan (HFR) Denklemleri

Toplam enerjinin (4.3.8) ifadesinden u_i orbitallerini bulmak için varyasyon ilkesinden faydalanılması gerekir. Lagrange'ın belirsiz çarpanlar yönteminin uygulanması sonucu HF denklemleri bulunur.

$$\hat{F}^i u_i = \varepsilon_i u_i \quad (4.3.12)$$

ε_i , i . orbitalin enerjisidir. Fock işlemcisi (\hat{F}^i) tek ve iki elektronlu işlemcilerden oluşur.

$$\hat{F}^i = f_i \hat{h} + \hat{G}^i \quad (4.3.13)$$

$$\hat{h} = -\frac{1}{2m^{\omega-1}} \nabla_1^2 - \delta_{\omega 1} \sum_a \frac{Z_a}{r_{a1}} \quad (4.3.14)$$

$$\hat{G}^i = \sum_{j,kl}^n (2\omega \hat{A}_{kl}^{ij} \hat{J}_{kl} - \hat{B}_{kl}^{ij} \hat{K}_{kl}) \quad (4.3.15)$$

Buradaki \hat{J}_{kl} , \hat{K}_{kl} , \hat{A}_{kl}^{ij} ve \hat{B}_{kl}^{ij} işlemcileri aşağıdaki özelliklere sahiptirler.

$$\hat{J}_{kl}(\vec{r}_1)\varphi(\vec{r}_1) = (\int u_k^*(\vec{r}_2) f(x_{21}) u_l(\vec{r}_2) dv_2) \varphi(\vec{r}_1) \quad (4.3.16)$$

$$\hat{K}_{kl}(\vec{r}_1)\varphi(\vec{r}_1) = (\int u_k^*(\vec{r}_2) f(x_{21}) \varphi(\vec{r}_2) dv_2) u_l(\vec{r}_1) \quad (4.3.17)$$

$$\hat{A}_{kl}^{ij} u_i = A_{kl}^{ij} u_j \quad (4.3.18)$$

$$\hat{B}_{kl}^{ij} u_i = B_{kl}^{ij} u_j \quad (4.3.19)$$

Açık kabuklu sistemin toplam enerjisi

$$E^{\omega} = \omega \sum_i^n (f_i h_i + \varepsilon_i) \quad (4.3.20)$$

ifadesiyle verilir.

(4.3.12) ifadesiyle verilen HF denklemleri integro-diferansiyel denklemler sistemidir ve analitik çözümü mümkün değildir. Bu nedenle sayısal hesaplama yöntemlerinden faydalanılması gerekir. Sayısal sonuçlar, uygulamalarda özellikle moleküllerin kuantum mekaniksel hesaplamalarında avantajlı değildir. Bu nedenle moleküler orbital (MO) yaklaşımı kullanılarak u_i fonksiyonları atom veya çekirdek orbitallerinin doğrusal kombinasyonlarından oluşturulur.

$$u_i = \sum_q \chi_q C_{qi} \quad (4.3.21)$$

Varyasyon ilkesi C_{qi} katsayılarına uygulanarak HFR denklemleri bulunur.

$$\sum_q (\hat{F}_{pq}^i - \varepsilon_i S_{pq}) C_{qi} = 0 \quad (4.3.22)$$

Buradaki işlemciler ve matris elemanları;

$$S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q dv \quad (4.3.23)$$

$$\hat{F}_{pq}^i = f_i h_{pq} + \hat{G}_{pq}^i \quad (4.3.24)$$

$$h_{pq} = \int \chi_p^* \left(-\frac{1}{2m^{\omega-1}} \nabla_1^2 - \delta_{\omega 1} \sum_a \frac{Z_a}{r_{a1}} \right) \chi_q dv_1 \quad (4.3.25)$$

$$\hat{G}_{pq}^i = \sum_{j,rs} \left(2\omega \hat{a}_{rs}^{ij} I_{rs}^{pq} - \hat{b}_{rs}^{ij} K_{rs}^{pq} \right) \quad (4.3.26)$$

Yeni çiftlenim-izdüşüm operatörleri \hat{a}_{rs}^{ij} ve \hat{b}_{rs}^{ij} , yoğunluk matris operatörleri \hat{a}^{ij} ve \hat{b}^{ij} , nin matris elemanlarıdır.

$$\hat{a}^{ij} = C\hat{A}^{ij}C^+ \quad (4.3.27)$$

$$\hat{b}^{ij} = C\hat{B}^{ij}C^+ \quad (4.3.28)$$

(4.3.26) eşitliğindeki I_{rs}^{pq} ve K_{rs}^{pq} Coulomb ve değiş-tokuş etkileşme integralleri,

$$I_{rs}^{pq} = \iint \chi_p^*(x_1)\chi_r^*(x_2)f(x_{21})\chi_q(x_1)\chi_s(x_2)dv_1dv_2 \quad (4.3.29)$$

$$K_{rs}^{pq} = I_{rq}^{ps} \quad (4.3.30)$$

eşitlikleriyle verilirler. HFR denklemleri (4.3.22) ifadesinde gösterildiği gibi denklemler sistemidir ve matris şeklinde de ifade edilebilir.

$$F^i C = SC\mathcal{E} \quad (4.3.31)$$

Denklemlerdeki p, q, r, s indisleri doğrusal kombinasyona dahil olan atom orbitallerinin kuantum sayıları toplumdur. Moleküllerin HFR denklemlerini çözmek için çok merkezli integraller olarak adlandırılan (4.3.23), (4.3.25) ve (4.3.26) integrallerinin hesaplanması gerekir. Bu çalışmada, χ_q atom orbitalleri olarak Slater tipli atom orbitallerinden (SAO) faydalanılır.

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}) = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\zeta r} S_{lm}(\theta, \varphi) \quad (4.3.32)$$

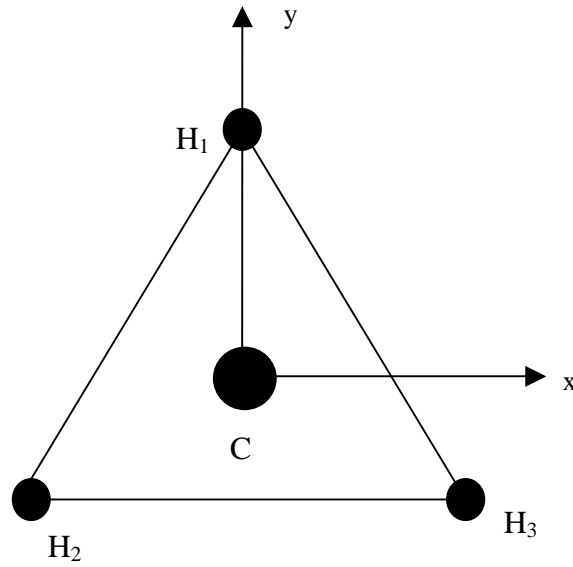
ζ orbitalin perdelenme katsayısı ve $S_{lm}(\theta, \varphi)$ gerçek veya kompleks küresel fonksiyonlardır.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1 METİL (CH₃) RADİKALİNİN ELEKTRON YAPISI

5.1.1 Metil (CH₃) Radikalinin Simetri Özellikleri

CH₃ radikalinin değerlik kabuğunda bir adet eşlenmemiş elektronu bulunur. Yapısı şekil 5.1.1 gösterildiği gibi düzlemsel-eşkenar üçgendir.

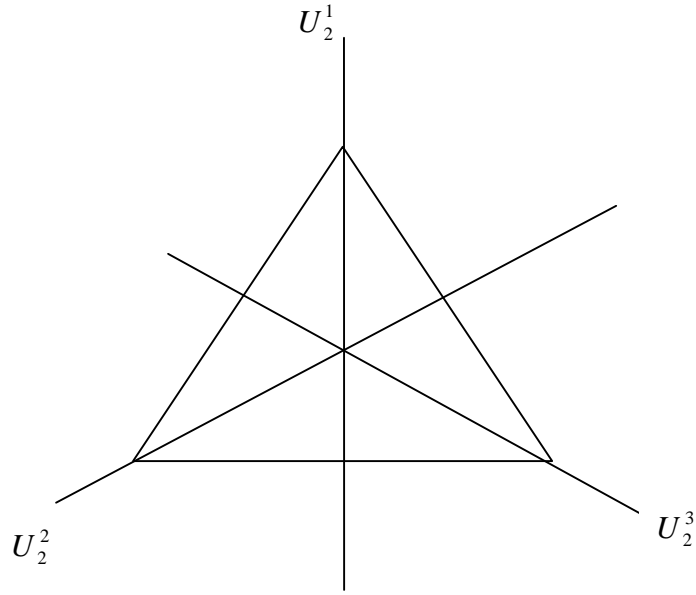


Şekil 5.1.1 CH₃ radikalinin geometrik yapısı

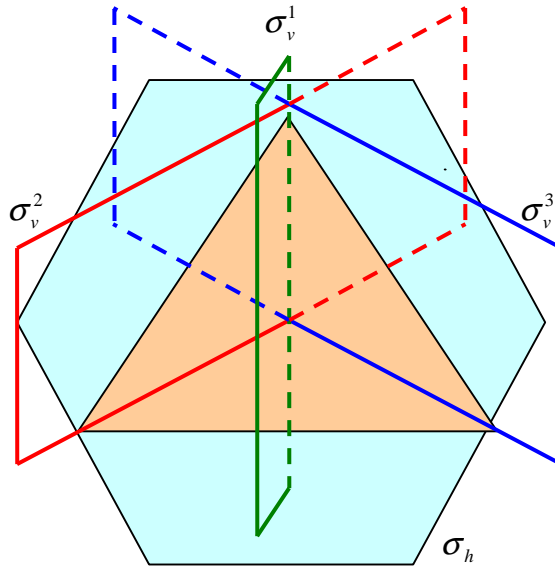
Radikalın simetri grubu D_{3h} nokta grubudur. Grubun 9 tane simetri elemanı vardır. Bunlar C₃, U₂¹, U₂², U₂³, σ_v¹, σ_v², σ_v³, σ_h, S₃ 'tür. Geometrik simetri elemanlarına karşı bulunan simetri işlemleri toplumu şöyledir:

$$D_{3h}: E; C_3^1, C_3^2; U_2^1, U_2^2, U_2^3; \sigma_v^1, \sigma_v^2, \sigma_v^3; \sigma_h; S_3^1, S_3^2 \quad (5.1.1)$$

Simetri elemanlarının yerleşimi şekil 5.1.2a ve şekil 5.2.2b de gösterilmiştir. C₃ ve S₃ eksenleri çakışık, molekül düzlemine dik ve z ekseni üzerindedir.



Şekil 5.1.2a D_{3h} simetri grubuna ait dönme eksenleri



Şekil: 5.1.2b D_{3h} simetri grubuna ait yansıma düzlemleri

CH_3 radikalinin minimal baz durumunda sekiz adet baz fonksiyonu vardır. Bunlar:

$$\chi_1 = H_1(1s), \chi_2 = H_2(1s), \chi_3 = H_3(1s), \chi_4 = C(1s), \chi_5 = C(2s), \chi_6 = C(2p_x),$$

$$\chi_7 = C(2p_y), \chi_8 = C(2p_z) \text{ dir.}$$

Simetri işlemlerini matematiksel ifadelerle taşımak için bu işlemlere karşılık gelen dönüşüm matrislerinin bulunması gerekmektedir. Görüldüğü gibi

$\chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4, \chi_5$ küresel simetrik fonksiyonlardır ancak $C(2p_x), C(2p_y), C(2p_z)$ fonksiyonları küresel simetriye sahip değildir bu nedenle dönüşüm matrislerinin bulunmasında (4.2.1) ve (4.2.2) ifadelerinden yararlanılması gerekmektedir. Ayrıca düzlemde yansıma işlemlerine karşılık gelen matrisler de (4.2.3) ve (4.2.4) eşitlikleri kullanılarak bulunabilir. CH_3 radikali için D_{3h} grubunun dönüşüm matrisleri (indirgenabilir temsil matrisleri) ve çarpım tablosu bulunmuş ve Ek-1 de verilmiştir. Herhangi bir $\hat{R}(n_x, n_y, n_z; w)$ simetri işlemi için R dönüşüm matrisi,

$$\hat{R}(\vec{n}, w)x_i = \sum_{k=1}^n x_k R_{ki} \quad (5.1.2)$$

ifadesinden yararlanarak oluşturulur. Burada n baz fonksiyonlarının sayısıdır.

İndirgenabilir temsil matrislerinden faydalanarak CH_3 radikalinin baz fonksiyonlarının dönüşüm ifadeleri çizelge 5.1.1 deki gibi bulunur. Çizelgenin son satırında indirgenebilir temsil matrislerinin karakterleri verilmiştir.

Çizelge 5.1.1 CH₃ radikalinin χ_p baz fonksiyonlarının dönüşüm ifadeleri

	E	C ₃ ¹	C ₃ ²	U ₂ ¹	U ₂ ²	U ₂ ³	σ_v^1	σ_v^2	σ_v^3	σ_h	S ₃ ¹	S ₃ ²
$\chi_1 = H_1(1s)$	χ_1	χ_2	χ_3	χ_1	χ_3	χ_2	χ_1	χ_3	χ_2	χ_1	χ_2	χ_3
$\chi_2 = H_2(1s)$	χ_2	χ_3	χ_1	χ_3	χ_2	χ_1	χ_3	χ_2	χ_1	χ_2	χ_3	χ_1
$\chi_3 = H_3(1s)$	χ_3	χ_1	χ_2	χ_2	χ_1	χ_3	χ_2	χ_1	χ_3	χ_3	χ_1	χ_2
$\chi_4 = C(1s)$	χ_4	χ_4	χ_4	χ_4	χ_4	χ_4	χ_4	χ_4	χ_4	χ_4	χ_4	χ_4
$\chi_5 = C(2s)$	χ_5	χ_5	χ_5	χ_5	χ_5	χ_5	χ_5	χ_5	χ_5	χ_5	χ_5	χ_5
$\chi_6 = C(2p_x)$	χ_6	$-\frac{1}{2}\chi_6 + \frac{\sqrt{3}}{2}\chi_7$	$-\frac{1}{2}\chi_6 - \frac{\sqrt{3}}{2}\chi_7$	$-\chi_6$	$\frac{1}{2}\chi_6 + \frac{\sqrt{3}}{2}\chi_7$	$\frac{1}{2}\chi_6 - \frac{\sqrt{3}}{2}\chi_7$	$-\chi_6$	$\frac{1}{2}\chi_6 + \frac{\sqrt{3}}{2}\chi_7$	$\frac{1}{2}\chi_6 - \frac{\sqrt{3}}{2}\chi_7$	χ_6	$-\frac{1}{2}\chi_6 + \frac{\sqrt{3}}{2}\chi_7$	$-\frac{1}{2}\chi_6 - \frac{\sqrt{3}}{2}\chi_7$
$\chi_7 = C(2p_y)$	χ_7	$-\frac{\sqrt{3}}{2}\chi_6 - \frac{1}{2}\chi_7$	$\frac{\sqrt{3}}{2}\chi_6 - \frac{1}{2}\chi_7$	χ_7	$\frac{\sqrt{3}}{2}\chi_6 - \frac{1}{2}\chi_7$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}\chi_6 - \frac{1}{2}\chi_7$	χ_7	$\frac{\sqrt{3}}{2}\chi_6 - \frac{1}{2}\chi_7$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}\chi_6 - \frac{1}{2}\chi_7$	χ_7	$-\frac{\sqrt{3}}{2}\chi_6 - \frac{1}{2}\chi_7$	$\frac{\sqrt{3}}{2}\chi_6 - \frac{1}{2}\chi_7$
$\chi_8 = C(2p_z)$	χ_8	χ_8	χ_8	$-\chi_8$	$-\chi_8$	$-\chi_8$	χ_8	χ_8	χ_8	$-\chi_8$	$-\chi_8$	$-\chi_8$
	8	2	2	2	2	2	4	4	4	6	0	0

D_{3h} grubunun indirgenemez temsillerinin karakter tablosu çizelge 5.1.2 de verilmiştir. Baz fonksiyonlarının dönüşüm tablosundan ve D_{3h} grubunun indirgenemez temsillerinin karakter tablosundan faydalanarak yeni (simetrik) baz fonksiyonları bulunur.

Çizelge 5.1.2 D_{3h} grubunun indirgenemez temsillerinin karakterleri

D_{3h}	E	$2C_3$	$3U_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
$A'_1 \quad a'_1$	1	1	1	1	1	1
$A'_2 \quad a'_2$	1	1	-1	1	1	-1
$E' \quad e'$	2	-1	0	2	-1	0
$A''_1 \quad a''_1$	1	1	1	-1	-1	-1
$A''_2 \quad a''_2$	1	1	-1	-1	-1	1
$E'' \quad e''$	2	-1	0	-2	1	0

Çizelge 5.1.2 den görüldüğü gibi D_{3h} grubunun 6 tane indirgenemez temsili vardır, bunlar:

$$\gamma_1 = a'_1, \quad \gamma_2 = a'_2, \quad \gamma_3 = e', \quad \gamma_4 = a''_1, \quad \gamma_5 = a''_2, \quad \gamma_6 = e'' \quad (5.1.3)$$

şeklindedir. (4.2.8) formülü kullanılarak bulunan denklemler sistemi yardımıyla indirgenemez temsillerden kaç tane yeni baz fonksiyonu bulunacağı belirlenir.

C_{γ_s} sayıları;

$$\left. \begin{array}{l} E \Rightarrow \quad 8 = C_{a'_1} + C_{a'_2} + 2C_{e'} + C_{a''_1} + C_{a''_2} + 2C_{e''} \\ C_3 \Rightarrow \quad 2 = C_{a'_1} + C_{a'_2} - C_{e'} + C_{a''_1} + C_{a''_2} - C_{e''} \\ U_2 \Rightarrow \quad 2 = C_{a'_1} - C_{a'_2} + C_{a''_1} - C_{a''_2} \\ \sigma_v \Rightarrow \quad 4 = C_{a'_1} - C_{a'_2} - C_{a''_1} + C_{a''_2} \\ \sigma_h \Rightarrow \quad 6 = C_{a'_1} + C_{a'_2} + 2C_{e'} - C_{a''_1} - C_{a''_2} - 2C_{e''} \\ S_3 \Rightarrow \quad 0 = C_{a'_1} + C_{a'_2} - C_{e'} - C_{a''_1} - C_{a''_2} + C_{e''} \end{array} \right\} \quad (5.1.4)$$

$$C_{a'_1} = 3, \quad C_{a'_2} = 0, \quad C_{e'} = 2, \quad C_{a''_1} = 0, \quad C_{a''_2} = 1, \quad C_{e''} = 0 \quad (5.1.5)$$

şeklinde bulunur. Sayıları belirlenen yeni baz fonksiyonları (4.2.9) ifadesi kullanılarak bulunur.

$$\begin{aligned} \bar{\varphi}_1(a'_1) = \sum_{\hat{R}}^{12} \chi^{a'_1}(R) \hat{R}H_1 = \chi^{a'_1}(E) \hat{E}H_1 + \chi^{a'_1}(C_3^1) \hat{C}_3^1 H_1 + \chi^{a'_1}(C_3^2) \hat{C}_3^2 H_1 + \chi^{a'_1}(U_2^1) \hat{U}_2^1 H_1 + \\ + \chi^{a'_1}(U_2^2) \hat{U}_2^2 H_1 + \chi^{a'_1}(U_2^3) \hat{U}_2^3 H_1 + \chi^{a'_1}(\sigma_v^1) \hat{\sigma}_v^1 H_1 + \chi^{a'_1}(\sigma_v^2) \hat{\sigma}_v^2 H_1 + \chi^{a'_1}(\sigma_v^3) \hat{\sigma}_v^3 H_1 + \\ + \chi^{a'_1}(\sigma_h) \hat{\sigma}_h H_1 + \chi^{a'_1}(S_3^1) \hat{S}_3^1 H_1 + \chi^{a'_1}(S_3^2) \hat{S}_3^2 H_1 \Rightarrow \end{aligned}$$

$$\bar{\varphi}_1(a'_1) = 4(H_1 + H_2 + H_3) \quad (5.1.6)$$

Aynı yöntemle bulunup (4.2.12) ifadesiyle normalleştirilen simetrik baz fonksiyonlarının indirgenemez temsillere dağılımı şöyledir:

$$\left. \begin{aligned} \varphi_1(1a'_1) &= 0,49972(H_1 + H_2 + H_3) \\ \varphi_2(2a'_1) &= C(1s) \\ \underline{\varphi_3(3a'_1)} &= C(2s) \\ \varphi_4(1e'_x) &= 0,77494(H_2 - H_3) \\ \varphi_6(1e'_y) &= 0,44741(-2H_1 + H_2 + H_3) \\ \varphi_5(2e'_x) &= C(2p_x) \\ \underline{\varphi_7(2e'_y)} &= C(2p_y) \\ \underline{\varphi_8(1a'_2)} &= C(2p_z) \end{aligned} \right\} \quad (5.1.7)$$

Görüldüğü üzere e' indirgenemez temsilinde 2 mertebeden dejenere vardır. 2 değil 2 takım bağımsız yeni baz fonksiyonu bulunmuştur. e' temsilinde H atomlarından oluşan baz fonksiyonları (4.2.9) ifadesinden bulunan fonksiyonlardan simetri işlemleri uygulandığında x ve y koordinatları gibi dönüşüm yapacak bir kombinasyon oluşturularak elde edilmiştir. Eski ve yeni baz fonksiyonlarını birleştiren g matrisi, (4.2.5) ifadesi (5.1.7) ifadesiyle karşılaştırılarak bulunabilir.

$$g = \begin{pmatrix} 0,49972 & 0 & 0 & 0 & 0 & -0,89482 & 0 & 0 \\ 0,49972 & 0 & 0 & 0,77494 & 0 & 0,44741 & 0 & 0 \\ 0,49972 & 0 & 0 & -0,77494 & 0 & 0,44741 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.1.8)$$

Moleküler orbitaller (MO), atom orbitallerinin doğrusal kombinasyonu yöntemiyle (LCAO)

$$u_i = \sum_p \chi_p C_{pi} \quad (5.1.9)$$

şeklinde yazılır. Bu ifadede simetri dikkate alınmamıştır, sayısal hesaplamalar zorlaşmaktadır. Bu zorluğu gidermek için u_i orbitallerini, grup kuramından faydalanarak, simetrikleştirilmiş baz fonksiyonlarıyla (φ_p) ifade etmek gerekir. Doğrusal kombinasyon,

$$u_i(\gamma_s) = \sum_p \varphi_p D_{pi}(\gamma_s) \quad (5.1.10)$$

şeklinde ifade edilmelidir. CH_3 radikali için bulduğumuz simetrik baz fonksiyonlarına göre a'_1 temsilinden 3, e' temsilinden 2 çift ve a''_2 temsilinden 1 tane MO bulunacaktır. MO lerin simetri işlemlerine göre dönüşüm tablosu yapılabilir.

Çizelge 5.1.3 CH₃ radikalinin $u_i(\gamma_s)$ moleküler orbitallerinin dönüşümleri

$u_1 = u_1(a'_1)$	u_1	u_1	u_1	u_1	u_1	u_1	u_1	u_1	u_1	u_1	u_1	u_1
$u_2 = u_2(a'_1)$	u_2	u_2	u_2	u_2	u_2	u_2	u_2	u_2	u_2	u_2	u_2	u_2
$u_3 = u_3(a'_1)$	u_3	u_3	u_3	u_3	u_3	u_3	u_3	u_3	u_3	u_3	u_3	u_3
$u_4 = u_1(e'_x)$	u_4	$-\frac{1}{2}u_4 + \frac{\sqrt{3}}{2}u_6$	$-\frac{1}{2}u_4 - \frac{\sqrt{3}}{2}u_6$	$-u_4$	$\frac{1}{2}u_4 + \frac{\sqrt{3}}{2}u_6$	$\frac{1}{2}u_4 - \frac{\sqrt{3}}{2}u_6$	$-u_4$	$\frac{1}{2}u_4 + \frac{\sqrt{3}}{2}u_6$	$\frac{1}{2}u_4 - \frac{\sqrt{3}}{2}u_6$	u_4	$-\frac{1}{2}u_4 + \frac{\sqrt{3}}{2}u_6$	$-\frac{1}{2}u_4 - \frac{\sqrt{3}}{2}u_6$
$u_5 = u_2(e'_x)$	u_5	$-\frac{1}{2}u_5 + \frac{\sqrt{3}}{2}u_7$	$-\frac{1}{2}u_5 - \frac{\sqrt{3}}{2}u_7$	$-u_5$	$\frac{1}{2}u_5 + \frac{\sqrt{3}}{2}u_7$	$\frac{1}{2}u_5 - \frac{\sqrt{3}}{2}u_7$	$-u_5$	$\frac{1}{2}u_5 + \frac{\sqrt{3}}{2}u_7$	$\frac{1}{2}u_5 - \frac{\sqrt{3}}{2}u_7$	u_5	$-\frac{1}{2}u_5 + \frac{\sqrt{3}}{2}u_7$	$-\frac{1}{2}u_5 - \frac{\sqrt{3}}{2}u_7$
$u_6 = u_1(e'_y)$	u_6	$-\frac{\sqrt{3}}{2}u_4 - \frac{1}{2}u_6$	$\frac{\sqrt{3}}{2}u_4 - \frac{1}{2}u_6$	u_6	$\frac{\sqrt{3}}{2}u_4 - \frac{1}{2}u_6$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}u_4 - \frac{1}{2}u_6$	u_6	$\frac{\sqrt{3}}{2}u_4 - \frac{1}{2}u_6$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}u_4 - \frac{1}{2}u_6$	u_6	$-\frac{\sqrt{3}}{2}u_4 - \frac{1}{2}u_6$	$\frac{\sqrt{3}}{2}u_4 - \frac{1}{2}u_6$
$u_7 = u_2(e'_y)$	u_7	$-\frac{\sqrt{3}}{2}u_5 - \frac{1}{2}u_7$	$\frac{\sqrt{3}}{2}u_5 - \frac{1}{2}u_7$	u_7	$\frac{\sqrt{3}}{2}u_5 - \frac{1}{2}u_7$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}u_5 - \frac{1}{2}u_7$	u_7	$\frac{\sqrt{3}}{2}u_5 - \frac{1}{2}u_7$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}u_5 - \frac{1}{2}u_7$	u_7	$-\frac{\sqrt{3}}{2}u_5 - \frac{1}{2}u_7$	$\frac{\sqrt{3}}{2}u_5 - \frac{1}{2}u_7$
$u_8 = u_1(a''_2)$	u_8	u_8	u_8	$-u_8$	$-u_8$	$-u_8$	u_8	u_8	u_8	$-u_8$	$-u_8$	$-u_8$

Simetrisinin dikkate alınmasıyla HFR denklemlerinin çözümü de kolaylaşmaktadır.

C_{pi} ve D_{pi} katsayı matrislerinin ifadeleri aşağıdaki gibi olacaktır.

$$C_{pi} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} & C_{17} & C_{18} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} & C_{27} & C_{28} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} & C_{37} & C_{38} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} & C_{47} & C_{48} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} & C_{57} & C_{58} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} & C_{67} & C_{68} \\ C_{71} & C_{72} & C_{73} & C_{74} & C_{75} & C_{76} & C_{77} & C_{78} \\ C_{81} & C_{82} & C_{83} & C_{84} & C_{85} & C_{86} & C_{87} & C_{88} \end{pmatrix} \quad (5.1.11)$$

$$D_{pi} = \begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ D_{21} & D_{22} & D_{23} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & D_{44} & D_{45} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & D_{54} & D_{55} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & D_{66} & D_{67} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & D_{76} & D_{77} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & D_{88} \end{pmatrix} \quad (5.1.12)$$

HFR kuramında simetri dikkate alınarak 64 terim içeren bir denklem sistemi yerine 18 terimli bir sistem çözülecektir. Ayrıca C_{pi} ve D_{pi} katsayı matrisleri arasındaki ilişki de g matrisi aracılığıyla sağlanabilir.

$$C = gD \quad \text{ve} \quad D = g^{-1}C \quad (5.1.13)$$

Bu eşitlikler kullanılarak C matrisinin sadeleştirilmiş analitik ifadesi de bulunabilir.

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & -\frac{2C_{24}}{\sqrt{3}} & -\frac{2C_{25}}{\sqrt{3}} & 0 \\ C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{24} & C_{25} & \frac{C_{24}}{\sqrt{3}} & \frac{C_{25}}{\sqrt{3}} & 0 \\ C_{11} & C_{12} & C_{13} & -C_{24} & -C_{25} & \frac{C_{24}}{\sqrt{3}} & \frac{C_{25}}{\sqrt{3}} & 0 \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{64} & C_{65} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{64} & C_{65} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{88} \end{pmatrix} \quad (5.1.14)$$

5.1.2 Metil (CH₃) Radikalinin Hartree-Fock-Roothaan (HFR) Kuramıyla İncelenmesi

CH₃ radikalinin temel durum elektron dizilimi $(1a'_1)^2 (2a'_1)^2 (1e'_x)^2 (1e'_y)^2 (1a''_2)^1$ şeklindedir. Bu dizilim için bağımsız determinantların sayısı 2 bulunur.

$$U = \frac{1}{\sqrt{9!}} \begin{vmatrix} u_{1a'_1 \frac{1}{2}}(x_1) & u_{1a'_1 -\frac{1}{2}}(x_1) & \cdots & u_{1a''_2 m_s}(x_1) \\ u_{1a'_1 \frac{1}{2}}(x_2) & u_{1a'_1 -\frac{1}{2}}(x_2) & \cdots & u_{1a''_2 m_s}(x_2) \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ u_{1a'_1 \frac{1}{2}}(x_9) & u_{1a'_1 -\frac{1}{2}}(x_9) & \cdots & u_{1a''_2 m_s}(x_9) \end{vmatrix} \quad (5.1.15)$$

Dizilimde tek açık kabuk bulunduğundan bu determinantların sadece son sütunları birbirinden farklı olacaktır.

Çizelge 5.1.4 CH₃ radikalinin determinant dalga fonksiyonları

m_s	M_s	$U(\dots, 1a''_2 m_s)$
1/2	1/2	$U_1(\dots, 1a''_2 \frac{1}{2})$
-1/2	-1/2	$U_2(\dots, 1a''_2 -\frac{1}{2})$

Determinantlar belirlendikten sonra mikro durumlar ve terimlere dağılımları bulunabilir. CH₃'ün temel durumunda sadece ${}^2A''_2$ terimi bulunur.

Çizelge 5.1.5 CH₃ radikalinin mikro durumları ve terimi

M_s		${}^2A''_2$
1/2	U ₁	1
-1/2	U ₂	1

$\Psi_{M_s}^S$ dalga fonksiyonları, bulunan determinantlardan ibaret olacaktır. Doğrusal kombinasyon bulunmamaktadır.

$$\Psi_{1/2}^{1/2} = U_1 \quad (5.1.16)$$

$$\Psi_{-1/2}^{1/2} = U_2 \quad (5.1.17)$$

Kapalı orbitaller dışında sadece tek elektron bulunduğundan açık-açık orbital etkileşmesi yoktur ve çiftlenim-izdüşüm katsayıları (4.3.10) formülüyle bulunabilir. MO'lar kuantum sayılarına numaralar verilerek indislenirler.

$$\begin{array}{l} n \gamma m_\gamma = \\ i \equiv \end{array} \begin{array}{ccccc} 1 a'_1 & 2 a'_1 & 1 e'_x & 1 e'_y & 1 a''_2 \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \end{array} \quad (5.1.18)$$

CH₃ radikali için incelenen simetri özellikleri ve çiftlenim-izdüşüm katsayıları yardımıyla HFR denklemleri çözülmüştür. Çözüm Turbo Pascal 7.0 programlama diliyle yazılmış program kullanılarak yapılmıştır (B. A. Mamedov, kişisel iletişim, Gazi Osman Paşa Üniversitesi, Nisan 2006).

HFR denklemlerinin çözümünde Slater atom orbitalleri (SAO) kullanılmış, orbitallerin perdelenme katsayıları Clementi ve Raimondi (1963) den alınarak hesaplamalar yapılmıştır. CH₃ radikali için bu hesaplamalar SAO ve yeni HFR kuramıyla ilk kez yapılmıştır. Toplam enerji, kinetik enerji, orbital enerjileri, doğrusal kombinasyon katsayıları çizelge şeklinde verilmiştir. Hesaplamaların güvenilirliği için virial katsayısı da hesaplanmıştır. Hesaplamalarda kullanılan radikal atomlarının koordinatları ve atom orbitallerinin perdelenme katsayıları aşağıdaki gibidir. Tüm veriler ve bulunan sonuçlar atom birimlerindedir.

$$\alpha_{\text{HCH}} = 120^\circ, \quad R_{\text{C-H}} = 2,03901, \quad C(0;0;0), \quad H_1(0; 2,03902; 0)$$

$$H_2(-1,76584; -1,01951; 0), \quad H_3(1,76584; -1,01951; 0)$$

$$\zeta_{1s}(H_1) = \zeta_{1s}(H_2) = \zeta_{1s}(H_3) = 1,186, \quad \zeta_{1s}(C) = 5,6727$$

$$\zeta_{2s}(C) = 1,6083, \quad \zeta_{2p_x}(C) = \zeta_{2p_y}(C) = \zeta_{2p_z}(C) = 1,5679$$

$$f_1 = f_{1a'_1} = 1, \quad f_2 = f_{2a'_1} = 1, \quad f_3 = f_{1e'_x} = 1, \quad f_4 = f_{1e'_y} = 1$$

$$f_5 = f_{1a'_2} = \frac{1}{2}$$

C doğrusal kombinasyon katsayılarının matrisi aşağıdaki şekilde bulunmuştur. Bulunan sonuçlar (5.1.12) ve (5.1.14) ifadeleriyle karşılaştırabilmek için simetriye göre sıralanmışlardır

$$C = \begin{pmatrix} -0,02234 & 0,22803 & 0,80613 & 0,00000 & 0,00002 & 0,26063 & -1,18507 & 0,00000 \\ -0,02194 & 0,20607 & 0,80555 & 0,30747 & 1,00746 & -0,13816 & 0,59515 & 0,00000 \\ -0,02194 & 0,20606 & 0,80554 & -0,30748 & -1,00749 & -0,13816 & 0,59511 & 0,00000 \\ 0,99181 & -0,19657 & 0,20796 & 0,00000 & 0,00000 & 0,00638 & -0,00115 & 0,00000 \\ 0,05590 & 0,64266 & -1,57351 & 0,00001 & 0,00000 & -0,02298 & 0,00225 & 0,00000 \\ 0,00000 & 0,00001 & 0,00000 & -0,68770 & 1,17246 & -0,00003 & 0,00001 & 0,00000 \\ 0,00041 & 0,01831 & -0,00222 & -0,00003 & -0,00001 & 0,77408 & 1,11717 & 0,00000 \\ 0,00000 & 0,00000 & 0,00000 & 0,00000 & 0,00000 & 0,00000 & 0,00000 & 1,00000 \end{pmatrix} \quad (5.1.19)$$

HFR denklemleri çözüldükten sonra (5.1.13) ifadesi yardımıyla simetrikleştirilmiş baz fonksiyonları için de doğrusal kombinasyon katsayılarının matrisi bulunabilir.

Çizelge 5.1.6 CH₃ radikalinin temel durum ${}^2A_2''$ terimi için doğrusal kombinasyon katsayıları ($u_i = \sum_p \varphi_p D_{pi}$) ve orbital enerji değerleri

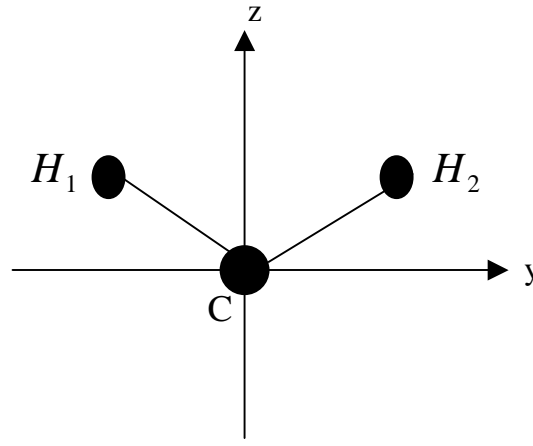
$u_i = u_{n\gamma m_\gamma}$	$u_1 = u_{1a_1'}$	$u_2 = u_{2a_1'}$	$u_3 = u_{3a_1'}$	$u_4 = u_{1e_x'}$	$u_5 = u_{2e_x'}$	$u_6 = u_{1e_y'}$	$u_7 = u_{2e_y'}$	$u_8 = u_{1a_2''}$
\mathcal{E}_i	$\mathcal{E}_{1a_1'}$	$\mathcal{E}_{2a_1'}$	$\mathcal{E}_{3a_1'}$	$\mathcal{E}_{1e_x'}$	$\mathcal{E}_{2e_x'}$	$\mathcal{E}_{1e_y'}$	$\mathcal{E}_{2e_y'}$	$\mathcal{E}_{1a_2''}$
D_{pi} φ_p	-11,13578	-0,83867	0,00000	-0,51732	0,000000	-0,51321	0,00000	-0,16043
$\varphi_1 = \varphi(1a_1')$	-0,04418	0,42701	1,61238	-0,00001	0,00000	-0,01046	0,00347	0,00000
$\varphi_2 = \varphi(2a_1')$	0,99181	-0,19657	0,20796	0,00000	0,00000	0,00638	-0,00115	0,00000
$\varphi_3 = \varphi(3a_1')$	0,05590	0,64266	-1,57351	0,00001	0,00000	-0,02298	0,00225	0,00000
$\varphi_4 = \varphi(1e_x')$	0,00000	0,00000	0,00000	0,39678	1,30007	0,00000	0,00003	0,00000
$\varphi_5 = \varphi(2e_x')$	0,00000	0,00000	0,00000	-0,68770	1,17246	0,00000	0,00001	0,00000
$\varphi_6 = \varphi(1e_y')$	0,00030	-0,01636	-0,00044	0,00000	-0,00002	-0,29710	1,32630	0,00000
$\varphi_7 = \varphi(2e_y')$	0,00041	0,01831	-0,00222	-0,00003	-0,00001	0,77408	1,11717	0,00000
$\varphi_8 = \varphi(1a_2'')$	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	1,00000

E = -39,37949 T = 38,82439 Virial = -2,01420

5.2 METİLEN (CH₂) RADİKALİNİN ELEKTRON YAPISI

5.2.1 Metilen (CH₂) Radikalinin Simetri Özellikleri

CH₂ radikali temel durumunda 2 tane bağ yapmamış elektrona sahiptir. İki değerlikli olmasından dolayı çok reaktiftir ve pek çok hidrokarbon bileşiğinin kökünü oluşturmaktadır. Yapısı “V” (bent) şeklindedir.



Şekil: 5.2.1 CH₂ radikalinin geometrik yapısı

CH₂ radikalinde C_{2v} simetrisi bulunur. Bu simetri grubunun 3 adet simetri elemanı (C₂, σ_v(xz), σ_v(yz)) ve 4 adet simetri işlemi vardır.

$$C_{2v} : E, C_2, \sigma_v(xz), \sigma_v(yz) \quad (5.2.1)$$

C₂ eksenini z-ekseniyle çakışık, xz ve yz düzlemleri de dikey (vertical) yansıma düzlemleridir. Simetri işlemleri yapılırken ve dönüşüm matrisleri bulunurken minimal baz durumunda 7 tane baz fonksiyonundan yararlanılır. Bunlar:

$$\chi_1 = H_1(1s), \chi_2 = H_2(1s), \chi_3 = C(1s), \chi_4 = C(2s), \chi_5 = C(2p_x), \chi_6 = C(2p_y), \chi_7 = C(2p_z) \text{ şeklindeki atom orbitalleridir.}$$

(4.2.1), (4.2.2), (4.2.3), (4.2.4) ifadeleri yardımıyla CH₂ radikali için C_{2v} simetri grubunun dönüşüm matrisleri bulunmuş ve grubun çarpım tablosuyla birlikte

Ek-2 de verilmiştir. Bu matrisler toplumundan faydalanarak radikalın baz fonksiyonlarının simetri işlemlerine göre dönüşüm ifadeleri bulunur. Çizelgenin son satırında indirgenebilir temsil matrislerinin karakterleri verilmiştir.

Çizelge 5.2.1 CH₂ radikalının χ_p baz fonksiyonlarının dönüşüm ifadeleri

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
$H_1(1s)$	$H_1(1s)$	$H_2(1s)$	$H_2(1s)$	$H_1(1s)$
$H_2(1s)$	$H_2(1s)$	$H_1(1s)$	$H_1(1s)$	$H_2(1s)$
$C(1s)$	$C(1s)$	$C(1s)$	$C(1s)$	$C(1s)$
$C(2s)$	$C(2s)$	$C(2s)$	$C(2s)$	$C(2s)$
$C(2p_x)$	$C(2p_x)$	$-C(2p_x)$	$C(2p_x)$	$-C(2p_x)$
$C(2p_y)$	$C(2p_y)$	$-C(2p_y)$	$-C(2p_y)$	$C(2p_y)$
$C(2p_z)$	$C(2p_z)$	$C(2p_z)$	$C(2p_z)$	$C(2p_z)$
	7	1	3	5

Çizelge 5.2.2 C_{2v} grubunun indirgenemez temsillerinin karakterleri

C _{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
A ₁ a ₁	1	1	1	1
A ₂ a ₂	1	1	-1	-1
B ₁ b ₁	1	-1	1	-1
B ₂ b ₂	1	-1	-1	1

Çizelge 5.2.1 ve 5.2.2 den yararlanarak (4.2.8) formülüyle indirgenemez temsillere ait yeni baz fonksiyonlarının sayısı

$$C_{a_1} = 4, C_{a_2} = 0, C_{b_1} = 1, C_{b_2} = 2 \quad (5.2.2)$$

şeklinde bulunur. Simetrikleştirilmiş baz fonksiyonları (4.2.9) denklemleriyle bulunur ve (4.2.12) ifadesiyle normalleştirilir.

$$\begin{aligned}
\varphi_1(a_1) &= 0,66171(H_1 + H_2) \\
\varphi_2(a_1) &= C(1s) \\
\varphi_3(a_1) &= C(2s) \\
\varphi_4(a_1) &= C(2p_z) \\
\varphi_5(b_1) &= C(2p_x) \\
\varphi_6(b_2) &= 0,76334(H_1 - H_2) \\
\varphi_7(b_2) &= C(2p_y)
\end{aligned}
\tag{5.2.3}$$

Bazlar arasındaki ilişkiyi sağlayan g matrisi de (4.2.5) ifadesi (5.2.3) ifadesiyle karşılaştırılarak elde edilir.

$$g = \begin{pmatrix} 0,66171 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0,76334 & 0 \\ 0,66171 & 0 & 0 & 0 & 0 & -0,76334 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}
\tag{5.2.4}$$

MO'ler (5.1.10) ifadesi kullanılarak yazılırsa CH_2 için a_1 indirgenemez temsilinden 4, b_1 temsilinden 1 ve b_2 temsilinden de 2 tane olmak üzere toplam 7 tane moleküler orbital bulunur. MO'lerin C_{2v} simetri grubunun işlemlerine göre dönüşüm ifadeleri çizelge 5.2.3 te verilmiştir.

Çizelge 5.2.3 CH₂ radikalinin $u_i(\gamma_s)$ moleküler orbitallerinin dönüşümleri

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
$u_1 = u_1(a_1)$	u_1	u_1	u_1	u_1
$u_2 = u_2(a_1)$	u_2	u_2	u_2	u_2
$u_3 = u_3(a_1)$	u_3	u_3	u_3	u_3
$u_4 = u_4(a_1)$	u_4	u_4	u_4	u_4
$u_5 = u_1(b_1)$	u_5	$-u_5$	u_5	$-u_5$
$u_6 = u_1(b_2)$	u_6	$-u_6$	$-u_6$	u_6
$u_7 = u_2(b_2)$	u_7	$-u_7$	$-u_7$	u_7

(5.1.10) eşitliğindeki doğrusal kombinasyon katsayı matrisinin analitik ifadesi bulunur ve g matrisi aracılığıyla (5.1.9) ifadesindeki C matrisi sadeleştirilebilir.

$$D = \begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} & D_{14} & 0 & 0 & 0 \\ D_{21} & D_{22} & D_{23} & D_{24} & 0 & 0 & 0 \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} & D_{34} & 0 & 0 & 0 \\ D_{41} & D_{42} & D_{43} & D_{44} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & D_{55} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & D_{66} & D_{67} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & D_{76} & D_{77} \end{pmatrix} \quad (5.2.5)$$

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & C_{16} & C_{17} \\ C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & -C_{16} & -C_{17} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & 0 & 0 & 0 \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} & C_{67} \\ C_{71} & C_{72} & C_{73} & C_{74} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.2.6)$$

5.2.2 Metilen (CH₂) Radikalinin Hartree-Fock-Roothaan (HFR) Kuramıyla İncelenmesi

CH₂ radikalının temel durum elektron dizilimi $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^1 1b_1^1$ şeklindedir. İlk üç orbital tam dolu, diğer iki orbital ise yarı dolu yani açıktır. Bu dizilim için 4 tane birbirinden bağımsız determinant dalga fonksiyonu bulunur. Orbitaler aşağıdaki gibi numaralandırılabilir.

$$\begin{array}{l} n \gamma m_\gamma = \\ i \equiv \end{array} \begin{array}{ccccc} 1 a_1 & 2 a_1 & 1 b_2 & 3 a_1 & 1 b_1 \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \end{array} \quad (5.2.7)$$

Determinantlar yazılırken ilk 6 sütun aynı olacaktır. Sadece açık orbitallerdeki 7. ve 8. elektronların durumları farklı olacaktır.

$$U = \frac{1}{\sqrt{8!}} \begin{vmatrix} u_{1\frac{1}{2}}(x_1) & \cdots & u_{4m_s}(x_1) & u_{5m'_s}(x_1) \\ \vdots & & \vdots & \vdots \\ u_{1\frac{1}{2}}(x_8) & \cdots & u_{4m_s}(x_8) & u_{5m'_s}(x_8) \end{vmatrix} \quad (5.2.8)$$

Çizelge 5.2.4 CH₂ radikalının determinant dalga fonksiyonları

$\mu_7 : m_s$	$\mu_8 : m'_s$	M_s	$U(4m_s, 5m'_s)$
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	$U_1(4\frac{1}{2}, 5\frac{1}{2})$
	$-\frac{1}{2}$	0	$U_2(4\frac{1}{2}, 5-\frac{1}{2})$
$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$U_3(4-\frac{1}{2}, 5\frac{1}{2})$
	$-\frac{1}{2}$	-1	$U_4(4-\frac{1}{2}, 5-\frac{1}{2})$

$M_s = m_s + m'_s$ şeklindedir. Terimler $^{2S+1}\{\Gamma\}$ ifadesi kullanılarak bulunacaktır.

Çizelge 5.2.5 CH₂ radikalinin mikro durumları ve terimlere dağılımı

M _s		³ B ₁	¹ B ₁
1	U ₁	1	
0	U ₂ ,U ₃	1	1
-1	U ₄	1	

$$S=1; \ ^3B_1$$

$$S=0; \ ^1B_1$$

Terimlerin dalga fonksiyonları bulunan determinantların kombinasyonlarından oluşacaktır.

$$\Psi_{M_s}^S = \sum_i a_i U_i \quad (5.2.9)$$

Dalga fonksiyonları alçaltma-yükseltme (basamak) işlemcileri yardımıyla bulunmuştur (Cansoy, 1994).

$$\left(\hat{S}_x \pm i \hat{S}_y \right) \Psi_{M_S}^S = [S(S+1) - M_S(M_S \pm 1)]^{\frac{1}{2}} \Psi_{M_S \pm 1}^S \quad (5.2.10)$$

$$^3B_1 \Rightarrow \Psi_1^1 = U_1, \quad \Psi_0^1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_2 + U_3), \quad \Psi_{-1}^1 = U_4 \quad (5.2.11)$$

$$^1B_1 \Rightarrow \Psi_0^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_2 - U_3) \quad (5.2.12)$$

Temel seviye olan ³B₁ teriminin çiftlenim-izdüşüm katsayıları, kapalı-kapalı ve kapalı-açık orbital etkileşmeleri için (4.3.10) ifadesiyle bulunabilir. Açık-açık orbital etkileşmeleri için ise multipler terimlerin enerjisi için gerekli (4.3.11) denkleminde bulunan $\Psi_{M_s}^S$ dalga fonksiyonlarının determinantlarla olan ifadeleri yerlerine konularak spinler üzere toplam yapılır ve bulunan sonuçlar (4.3.8) ifadesiyle karşılaştırılır.

$$E(^{2S+1}\Gamma) = \frac{1}{2S+1} \sum_{M_S=-S}^S \int \Psi_{M_S}^S * \hat{H} \Psi_{M_S}^S d\tau \Rightarrow E(^3B_1) = \frac{1}{3} \sum_{M_S=-1}^1 \int \Psi_{M_S}^1 * \hat{H} \Psi_{M_S}^1 d\tau \quad (5.2.13)$$

CH₂ radikali için temel durumunda en düşük enerjili terimi olan ³B₁ teriminin açık-açık orbital etkileşmelerindeki çiftlenim-izdüşüm katsayıları bulunmuştur.

Çizelge 5.2.6 CH₂ radikalinin ³B₁ teriminin açık-açık orbital etkileşmeleri için çiftlenim-izdüşüm katsayıları

$A_{55}^{44} = \frac{1}{4}$	$B_{55}^{44} = \frac{1}{2}$	$A_{44}^{55} = \frac{1}{4}$	$B_{44}^{55} = \frac{1}{2}$
-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------

CH₂ radikali için simetri özellikleri ve bulunan çiftlenim-izdüşüm katsayıları kullanılarak HFR denklemleri çözülmüştür. Hesaplamalar SAO ve yeni HFR kuramıyla ilk kez yapılmıştır. Hesaplamalarda kullanılan radikal atomlarının koordinatları ve atom orbitallerinin perdelenme katsayıları aşağıdaki verilmiştir. Tüm veriler ve bulunan sonuçlar atom birimlerindedir.

$$\alpha_{\text{HCH}} = 132.4^\circ, \quad r_{\text{C-H}} = 2,04468$$

$$H_1(0; -1,87082; 0,82512), \quad H_2(0; 1,87082; 0,82512), \quad C(0; 0; 0)$$

$$f_1 = f_{1a_1} = 1, \quad f_2 = f_{2a_1} = 1, \quad f_3 = f_{1b_2} = 1, \quad f_4 = f_{3a_1} = 1/2, \quad f_5 = f_{1b_1} = 1/2$$

$$\zeta_{1s}(H_1) = \zeta_{1s}(H_2) = 1.186; \zeta_{1s}(C) = 5.6727; \zeta_{2s}(C) = 1.6083; \zeta_{2p_x}(C) = \zeta_{2p_y}(C) = \zeta_{2p_z}(C) = 1.5679$$

Bulunan C katsayı matrisi aşağıda verilmiştir. (5.1.13) ifadesiyle oluşturulan simetrikleştirilmiş baz fonksiyonları için D katsayı matrisi, toplam enerji, kinetik enerji ve orbital enerjileri çizelge şeklinde verilmiştir. Hesaplamaların güvenilirliği için virial katsayısı da hesaplanmıştır.

$$C = \begin{pmatrix} 0,051489 & 0,39745 & -0,04485 & -0,92332 & 0,00000 & 0,37551 & 1,00682 \\ 0,051489 & 0,39745 & -0,04486 & -0,92332 & 0,00000 & -0,37551 & -1,00682 \\ -0,98562 & -0,17245 & -0,05835 & -0,23586 & 0,00000 & 0,00000 & 0,00000 \\ -0,08951 & 0,49145 & 0,27819 & 1,38259 & 0,00000 & 0,00000 & 0,00000 \\ 0,00000 & 0,00000 & 0,00000 & 0,00000 & 1,00000 & 0,00000 & 0,00000 \\ 0,00000 & 0,00000 & 0,00001 & 0,00000 & 0,00000 & -0,59131 & 1,27727 \\ -0,02707 & 0,02739 & -0,95530 & 0,50373 & 0,00000 & 0,00001 & 0,00000 \end{pmatrix} \quad (5.2.14)$$

Çizelge 5.2.7 CH₂ radikalinin temel durum ³B₁ terimi için doğrusal kombinasyon

katsayıları ($u_i = \sum_p \varphi_p D_{pi}$) ve orbital enerji değerleri

$u_i = u_{n\gamma m_\gamma}$	$u_1 = u_{1a_1}$	$u_2 = u_{2a_1}$	$u_3 = u_{3a_1}$	$u_4 = u_{4a_1}$	$u_5 = u_{1b_1}$	$u_6 = u_{1b_2}$	$u_7 = u_{2b_2}$
\mathcal{E}_i	\mathcal{E}_{1a_1}	\mathcal{E}_{2a_1}	\mathcal{E}_{3a_1}	\mathcal{E}_{4a_1}	\mathcal{E}_{1b_1}	\mathcal{E}_{1b_2}	\mathcal{E}_{2b_2}
D_{pi}	-11,24682	-0,78709	-0,01828	0,00000	-0,27728	-0,15800	0,00000
φ_p							
$\varphi_1 = \varphi(1a_1)$	0,07781	0,60064	-0,06778	-1,39535	0,00000	0,00000	0,00000
$\varphi_2 = \varphi(2a_1)$	-0,98562	-0,17245	-0,05835	-0,23586	0,00000	0,00000	0,00000
$\varphi_3 = \varphi(3a_1)$	-0,08951	0,49145	0,27819	1,38259	0,00000	0,00000	0,00000
$\varphi_4 = \varphi(4a_1)$	-0,02707	0,02739	-0,95530	0,50373	0,00000	0,00000	0,00000
$\varphi_5 = \varphi(1b_1)$	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	1,00000	0,00000	0,00000
$\varphi_6 = \varphi(1b_2)$	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,49193	1,31897
$\varphi_7 = \varphi(2b_2)$	0,00000	0,00000	0,00001	0,00000	0,00000	-0,59131	1,27727

$$E = -37,97519 \quad T = 37,62163 \quad \text{Virial} = -2,00939$$

6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Çok parçacıklı atom-molekül ve çekirdek sistemlerinin incelenmesi kuantum mekaniğinin temel problemlerinden biridir. Hidrojen atomu için çözülebilen Schrödinger denklemi kullanılarak geliştirilen ve yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri de Hartree-Fock (HF) yöntemidir. Bu yöntem son zamanlarda yapılan çalışmalarla (Guseinov, 1998a, 2006) keyfi sayıda açık kabuğa sahip sistemler için geliştirilmiştir.

Moleküler sistemlerin incelenmesinde sistemin simetrik özellikleri de dikkate alınmalıdır. Simetri, Hartree-Fock-Roothaan (HFR) denklemlerini çözmeden çözümün analitik yapısını vermektedir. Bu çalışmada grup kuramı uygulanarak CH_3 ve CH_2 radikallerinin simetri özellikleri incelenmiştir.

Önerilen yeni yöntemle tek açık kabuklu CH_3 ve iki açık kabuklu CH_2 radikalleri için çiftlenim-izdüşüm katsayıları bulunarak HFR denklemleri çözülmüştür. Sonuçların grup kuramı uygulanarak elde edilen analitik ifadelerle uyumlu oldukları görülmüştür.

Enerji değerlerinin ve analitik ifadelerle uyumun hassasiyetini arttırmak için baz fonksiyonlarının sayısı arttırılmalıdır. Radikal atomlarının koordinatlarına ve orbitallerin perdelenme katsayılarına eniyileme (optimization) yapılarak HFR denklemleri çözülmelidir.

Yeni yöntem radikallere ilk kez uygulanmış olup keyfi sayıda açık kabuğa sahip moleküler sistemlerin incelenmesinde kullanışlı bir yöntem olduğu gösterilmiştir.

7. ÖZET

Sunulan bu tezde, CH_2 ve CH_3 radikallerinin multipler terim enerjileri incelenmiştir. Bu çalışma yapılırken yöntem olarak Hartree-Fock öz uyumlu alan yaklaşımı kullanılmıştır. Radikallerde bir veya daha fazla açık kabuk bulunduğundan, Guseinov tarafından geliştirilen Hartree-Fock-Roothaan (HFR) denklemleri kullanılmıştır

Grup kuramı uygulanarak radikallerin simetri grupları belirlenmiş, simetri dönüşüm matrisleri ve simetrikleştirilmiş baz fonksiyonları bulunmuştur. Moleküler orbitaller, bulunan yeni baz fonksiyonlarının doğrusal kombinasyonu olarak ifade edilmiştir.

Radikallerin temel durum elektron dizilimleri için determinant dalga fonksiyonları belirlenmiş, bulunan ifadeler kullanılarak HFR denklemlerine dahil olan çiftlenim-izdüşüm (A_{kl}^{ij} ve B_{kl}^{ij}) katsayıları hesaplanmıştır. Çok parçacıklı sistemlerin multipler terim enerjilerinin hesaplanması için HFR denklemlerinde bulunan bu katsayıların önceden hesaplanıp veri olarak girilmesi lazımdır.

Bulunan simetrik özellikler ve hesaplanan A_{kl}^{ij} ve B_{kl}^{ij} katsayıları kullanılarak CH_2 ve CH_3 radikallerinin temel terimleri için (3B_1 ve ${}^2A_2'$) HFR denklemleri çözülmüştür. Bulunan sonuçlar grup kuramı uygulanarak öngörülen analitik ifadelerle uyumlu çıkmıştır. Radikallerin orbital enerjileri, doğrusal kombinasyon katsayıları, kinetik enerjileri ve toplam enerjileri tablolar şeklinde verilmiştir. Hesaplamaların güvenilirliği açısından virial oranı da hesaplanmıştır.

Bu tezdeki hesaplamalar Slater atom orbitalleri ve yeni HFR denklemleri kullanılarak radikaller için ilk kez yapılmıştır. Kuramın, bir veya daha fazla açık kabuğa sahip moleküler sistemlerin incelenmesini de kolaylaştıran bir araç olabileceği gösterilmiştir.

8. SUMMARY

In the presented thesis, multiplet term energies of CH₂ and CH₃ radicals were investigated. Hartree-Fock Self-Consistent Field approximation was used as method during this study. Hartree-Fock-Roothaan (HFR) equations were used which improved by Guseinov since radicals have one or more open shells.

Applying group theory, symmetry groups of these radicals were determined and then symmetry transformation matrices and symmetrized base functions were found. Molecular orbitals were expressed as linear combination of newly found base functions.

For ground state electron configuration of radicals, determinantal wave functions were determined and using these found expressions, coupling-projection coefficients (A_{kl}^{ij} and B_{kl}^{ij}), which are included in HFR equations, were calculated. To calculate multiplet term energies of multi-particle systems, these coefficients must be calculated and then they must be given as data.

Using found symmetric properties and calculated A_{kl}^{ij} and B_{kl}^{ij} coefficients, HFR equations were solved for basic terms (3B_1 and ${}^2A_2''$) of CH₂ and CH₃ radicals. Found results concur with envisaged analytical statements of group theory. Orbital energies, linear combination coefficients, kinetic energies and total energies of radicals were given as tables. In terms of credibility, also virial ratio was calculated.

The calculations in this thesis have been done first time for radicals using Slater Atom Orbitals and new HFR equations. Also, it has been shown that this theory can be a tool, which facilitates investigation of one or more open-shell molecular systems.

9. KAYNAKLAR

1. Fine, L. W. ve Beall, H., 1990. Chemistry for Engineers and Scientist. Saunders College Pub., Philadelphia.
2. Hartree, D. R., 1928. Proc. Cambridge Philos., 24: 89.
3. Condon, E. U. ve Shortley, G. H., 1970. The Theory of Atomic Spectra. Cambridge University Press, Cambridge.
4. Aygün, E. ve Zengin, M., 1998. Atom ve Molekül Fiziği. Bilim Yayınları.
5. Guseinov, I. I., 1998a. J. Mol. Struc. (Theochem), 422:69.
6. Guseinov, I. I., 2006. J. Math. Chem., in press.
7. Slater, J. C., 1930. Phys. Rev., 35:509.
8. Fock, V., 1930. Z. Physik, 61:126.
9. Roothaan, C. C. J., 1951. Rev. Mod. Phys., 23:69.
10. Roothaan, C. C. J., 1960. Rev. Mod. Phys., 32:179.
11. Slater, J. C., 1960. Quantum Theory of Atomic Structure. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York.
12. Guseinov, I. I., 2003. J. Mol. Model., 9:190.
13. Guseinov, I. I., 2004. J. Math. Chem., 36:83.
14. Wigner, E. P., 1959. Group Theory and Its Application to The Quantum Mechanics of Atomic Spectra. Academic Press, Inc., New York.
15. Bishop, D. M., 1973. Group Theory and Chemistry. Clarendon Press, Oxford.
16. Guseinov, I. I., 1998b. J. Mol. Struc. (Theochem), 422:69.
17. Clementi, E., ve Raimondi, D. L., 1963. J. Chem. Phys., 47:218.
18. Cansoy, Ç., 1994. Kuantum Mekaniği-I. İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi, İstanbul.

TEŐEKKÖRLER

Tezin hazırlanmasında her zaman büyük ilgi ve desteklerini gördüğüm tez danışmanım Prof. Dr. İsrail Hüseyin (Guseinov)'e ve aileme sonsuz teşekkürler.

ÖZGEÇMİŞ

ADI-SOYADI: Ercan ŞAHİN

DOĞUM YERİ-YILI: ÇORUM – 01.11.1981

ÖĞRENİM DURUMU

Lisans: 1998-2003, Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği Bölümü.

Y. Lisans: 2004-2006, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalı.

ULUSAL ve ULUSLAR ARASI TOPLANTILARDA SUNULAN BİLDİRİLER

1. “Bazı Hafif Atomlar için Hartree-Fock-Roothaan Yöntemi ile Multiplet Terim Enerjilerinin Hesaplanması”, I. I. Guseinov, Y. Ektiren, E. Şahin, M. Ertürk, Türk Fizik Derneği 22. Fizik Kongresi, 14-17 Eylül 2004, Bodrum/Türkiye (sözlü bildiri).
2. “ BH_3 Molekülünün Simetrik Özellikleri ve Temel Durumu için Hartree-Fock-Roothaan Denklemlerinin Çözümü”, I. I. Guseinov, B. A. Mamedov, Z. Andıç, E. Şahin, Atom-Molekül ve Çekirdek Sistemlerinin Yapıları ve Spektrumları Çalıştayı, 8-9 Temmuz 2005, Çanakkale (Sözlü bildiri-Tam metin).
3. “ B_2H_6 Molekülünün Simetri Özelliklerine Bağlı Kuantum Mekaniksel İncelenmesi”, I. I. Guseinov, B. A. Mamedov, E. Şahin, Z. Andıç, Türk Fizik Derneği 23. Uluslar arası Fizik Kongresi, 13-16 Eylül 2005 Muğla/Türkiye (sözlü bildiri).

ULUSLAR ARASI HAKEMLİ DERGİLERDE YAYINLAR

1. I. I. Guseinov, B. A. Mamedov, M. Ertürk, H. Aksu, E. Şahin “Application of Hartree-Fock Theory to Atoms with Arbitrary Number of Closed and Open Shells of Any Symmetry” (Gönderildi – Journal of Physical Chemistry)

PROJELER

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

* σ_h düzlemi xy düzlemdir. z eksenini içermediğinden dolayı bu düzlemde yansıma işlemine karşılık gelen matris (4.2.3) eşitliğiyle bulunmalıdır.

$$\sigma_h = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad S_3^1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & -1 \end{pmatrix}$$

$$S_3^2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & -1 \end{pmatrix} \quad E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Çizelge: A D_{3h} simetri grubunun çarpım tablosu

D_{3h}	E	C_3^1	C_3^2	U_2^1	U_2^2	U_2^3	σ_v^1	σ_v^2	σ_v^3	σ_h	S_3^1	S_3^2
E	E	C_3^1	C_3^2	U_2^1	U_2^2	U_2^3	σ_v^1	σ_v^2	σ_v^3	σ_h	S_3^1	S_3^2
C_3^1	C_3^1	C_3^2	E	U_2^3	U_2^1	U_2^2	σ_v^3	σ_v^1	σ_v^2	S_3^1	S_3^2	σ_h
C_3^2	C_3^2	E	C_3^1	U_2^2	U_2^3	U_2^1	σ_v^2	σ_v^3	σ_v^1	S_3^2	σ_h	S_3^1
U_2^1	U_2^1	U_2^2	U_2^3	E	C_3^1	C_3^2	σ_h	S_3^1	S_3^2	σ_v^1	σ_v^2	σ_v^3
U_2^2	U_2^2	U_2^3	U_2^1	C_3^2	E	C_3^1	S_3^2	σ_h	S_3^1	σ_v^2	σ_v^3	σ_v^1
U_2^3	U_2^3	U_2^1	U_2^2	C_3^1	C_3^2	E	S_3^1	S_3^2	σ_h	σ_v^3	σ_v^1	σ_v^2
σ_v^1	σ_v^1	σ_v^2	σ_v^3	σ_h	S_3^1	S_3^2	E	C_3^1	C_3^2	U_2^1	U_2^2	U_2^3
σ_v^2	σ_v^2	σ_v^3	σ_v^1	S_3^2	σ_h	S_3^1	C_3^2	E	C_3^1	U_2^2	U_2^3	U_2^1
σ_v^3	σ_v^3	σ_v^1	σ_v^2	S_3^1	S_3^2	σ_h	C_3^1	C_3^2	E	U_2^3	U_2^1	U_2^2
σ_h	σ_h	S_3^1	S_3^2	σ_v^1	σ_v^2	σ_v^3	U_2^1	U_2^2	U_2^3	E	C_3^1	C_3^2
S_3^1	S_3^1	S_3^2	σ_h	σ_v^3	σ_v^1	σ_v^2	U_2^3	U_2^1	U_2^2	C_3^1	C_3^2	E
S_3^2	S_3^2	σ_h	S_3^1	σ_v^2	σ_v^3	σ_v^1	U_2^2	U_2^3	U_2^1	C_3^2	E	C_3^1

EK-II C_{2v} simetri grubuna sahip CH_2 radikalinin baz fonksiyonlarının simetri işlemlerine karşılık bulunan dönüşüm matrisleri.

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad C_2(z) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_v(xz) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \sigma_v(yz) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Çizelge: B C_{2v} simetri grubunun çarpım tablosu

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
E	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
C_2	C_2	E	$\sigma_v(yz)$	$\sigma_v(xz)$
$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	E	C_2
$\sigma_v(yz)$	$\sigma_v(yz)$	$\sigma_v(xz)$	C_2	E