

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YAPISAL EŞDEĞİŞİM İLKESİ VE NİCEM KİMYASI
UYGULAMALARI

Murat ÇETİNBAŞ

106419

F.B.E Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan

106419

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı

: Prof. Dr. Oktay SİNANOĞLU

Prof. Dr. Hüseyin Yıldırım

Doç. Dr. Ömer Gök

İSTANBUL, 2001

TEZ YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
BAKURANTASYON MERKEZİ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

| | |
|---|------|
| SİMGE LİSTESİ..... | iv |
| KISALTIMA LİSTESİ..... | v |
| ŞEKİL LİSTESİ..... | vi |
| ÇİZELGE LİSTESİ..... | vii |
| TEŞEKKÜR..... | viii |
| ÖZET..... | ix |
| ABSTRACT..... | x |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 2. NİCEM DÜZENEĞİNİN DOĞRUSAL EŞDEĞİŞİM İLKESİ VE ÖZDECİKLERİN VE DİĞER ÖĞECİK ÖBEKLERİNİN EKŞİKİKSEL YAPI KURAMI..... | 8 |
| 2.1 Yapısal Eşdeğışim İlkesi..... | 9 |
| 2.2 Ölçek Gereyi, Eşdeğışir ve Tersdeğışir Bileşenler..... | 10 |
| 2.3 Biril Kısa Yol Yönteminin O.N. ve O.N. Olmayan Temellere Genişletilmesi..... | 11 |
| 2.4 $L(n)$ Temelinden Bağımsız Soyut İşlerlerin İlişkileri ve Bunların Değışmez, Eşdeğışir ve Tersdeğışir Biçimlerinin Örneklendirilmesi..... | 11 |
| 2.4.1 Bir Özdecığın Tek Eksicik Erke Özyöneylei..... | 11 |
| 2.4.2 Bir Özdecığın Ya da Bir Ögecik Öbeğinin Toplam Eksiciksel (2D ve 3D Hükel) Erkesi ve Eksicik Yoğunluğu..... | 13 |
| 3. NİCEM DÜZENEĞİNDEN KİMYANIN CEBİRSEL İNŞASI. ÖKLİT 3-UZAYI ÜZERİNDE TANIMLI ESAS BAĞDEĞER YÖNEY UZAY ALANI VE HİLBERT UZAYI İLE BAĞINTILARI..... | 17 |
| 3.1 Kimyasalların Dönüşümü Olarak Kimya..... | 17 |
| 3.2 Esas Bağdeğer Yöney Uzayı..... | 18 |
| 3.3 Tek Eksicik Bağdeğer Kabuğu Hamilton'u ve İkil Uzay Alanı $\{V_n(\mathbb{R}) \times V_n^-(\mathbb{R})\}$... | 19 |
| 4. ÖZDECİKLERİN EKŞİKİKSEL YAPILARININ VE DİĞER ÖĞECİK TOPLULUKLARININ BİRİMSEL OLMAYAN SINIFLANDIRILMASI..... | 22 |
| 4.1 Bir Özdecığın Eksiciksel İndisleri Bakışından Bağımsız Değışmezlerdir..... | 22 |
| 4.2 Farklı Özdeciklerin Ya da Toplulukların Eşdeğerlik Sınıflarına Ayrıştırılması..... | 25 |
| 5. ÇİZİTLERİN YAPISAL EŞDEĞİŞİMİ..... | 27 |

| | | |
|-------|---|----|
| 5.1 | Cebirsel Yapılar ve Bunlara Ait Çizitler..... | 28 |
| 5.2 | Farklı Tabanlarda Aynı İşleri Temsil Eden Çizitler..... | 30 |
| 5.3 | Aynı V_n Üzerinde Farklı İşlerin Çizitleri..... | 31 |
| 5.4 | Bir Yöney Uzayı Alanının Farklı Yöney Uzayları $V_n(R)$ Üzerinde İşlerin Çizitleri | 31 |
| 5.5 | Yapısal Olarak Eşdeğişir Çizitleri Oluşturmak İçin Kurallar | 31 |
| 5.6 | Kuralların İki Çeşit Kullanımı ve Örnekler | 34 |
| 6. | ÇİZİTLERİN SÜNDÜRMELİ EŞDEĞİŞİMİ..... | 38 |
| 7. | LPI'LARIN TÜRLERİ VE HERMİT İŞLERLERİNİN LPI DEĞERLERİNE NAZARAN AYRIŞIMI..... | 41 |
| 8. | KAYDIRMA İŞLEMİ VE FARKLI LPI'LAR ARASI GEÇİŞLER | 45 |
| 9. | HALKA YAPIDAKİ AZOT BİLEŞİKLERİNİN $(NH)_m$ DEĞER ETKİLEŞİM YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ | 49 |
| 9.1 | Tek Eksicik Hamilton'u ve İçerdiği Terimler..... | 49 |
| 9.2 | Halka Yapıdaki Azot Bileşiklerine Ait VIF'ler ve MO Erke Düzey Biçit Dizinini Elde Etme Amaçlı İndirgeme..... | 54 |
| 9.3 | Halka N_3H_3 Özdecığı | 57 |
| 9.3.1 | Halka N_3H_3 Özdecığının Geçiş Ara Durusuna Ait İnceleme..... | 60 |
| 9.4 | Halka N_4H_4 Özdecığı | 61 |
| 9.5 | Halka N_5H_5 Özdecığı | 63 |
| 9.6 | Halka N_6H_6 Özdecığı | 64 |
| 9.7 | Halka $(NH)_m$ Özdecıklarının Sınıflandırılması..... | 66 |
| 10. | SONUÇLAR..... | 69 |
| | KAYNAKLAR | 71 |
| | EKLER..... | 75 |
| | Ek 1 N_3H_3 Özdecığıne ait taban duruda PM3 MO hesabı sonuçları..... | 76 |
| | Ek 2 N_3H_3 Özdecığının PM3 MO hesabı ile belirlenen geçiş ara durusuna ait sonuçlar | 79 |
| | ÖZGEÇMİŞ | 82 |

SİMGE LİSTESİ

| | |
|-----------------------------|--------------------------|
| β | Dizey |
| \mathbb{C} | Karmaşık alan |
| Δ | Ölçüm gereyi |
| h | Hermit işleri |
| I | Birim işler |
| κ | Çizgi kuvveti |
| ξ | Kulak kuvveti |
| $ \psi\rangle$ | Öney (ket) dalga işlevi |
| $\langle\psi $ | Arday (bra) dalga işlevi |
| $\langle e_i e_i \rangle$ | Kaplaşım dizeyi |
| δ_{ij} | Kroneker delta |
| \mathbb{R} | Gerçek alan |
| $\stackrel{sc}{\equiv}$ | Sündürmeli eşdeğişir |
| $\stackrel{dc}{\equiv}$ | Yapısal eşdeğişir |

KISALTMA LİSTESİ

| | |
|-------|---|
| AO | Öğeciksel yörüngeç (atomic orbital) |
| SF | Yapısal Formül (structural formulae) |
| HOMO | Dolu en üst özdeciksel yörüngeç (highest occupied molecular orbital) |
| LPI | Düzye biçit dizini (level pattern indices) |
| LO | Yersenik yörüngeç (localized orbital) |
| LUMO | Boş en alt özdeciksel yörüngeç (lowest unoccupied molecular orbital) |
| MO | Özdeciksel yörüngeç (molecular orbital) |
| NMR | Çekinsel mıknatıslı yankılaşıım (nuclear magnetic resonance) |
| OAO | Dik öğeciksel yörüngeç (orthogonal atomic orbital) |
| O.N. | Birim dikey (orthonormal) |
| VB | Değer-Bağ (valence-bond) |
| NDDO | İki-öğecikli türevsel çakışıımların ihmali yöntemi (neglect of diatomic differential method) |
| VSEPR | Bağdeğer kabuğu eksicik çifti itmeleri yöntemi (valence-shell electron-pair repulsion method) |

ŞEKİL LİSTESİ

| | |
|--|----|
| Şekil 1.1. Halkapropan, Halkatriazen ve Halkaozon..... | 3 |
| Şekil 5.1 T^3 işlerinin çizit temsili..... | 29 |
| Şekil 5.2 K_4 'e ait çizit..... | 29 |
| Şekil 5.3 Yüksek mertebeden bir gereye ait çizit..... | 30 |
| Şekil 5.4 G1 Çiziti üzerinde indirgeme işlemleri..... | 35 |
| Şekil 5.5 G2 Çiziti üzerinde indirgeme işlemleri..... | 36 |
| Şekil 5.6 G3 Çiziti üzerinde indirgeme işlemleri..... | 36 |
| Şekil 5.7 G4 Çiziti üzerinde indirgeme işlemleri..... | 36 |
| Şekil 5.8 İki halkalı bir çizitin indirgenmesi..... | 37 |
| Şekil 6.1 Yapısal ve sündürmeli eşdeğişir çizitlerin temsili..... | 39 |
| Şekil 8.1 Kaydırma işleminin temsili..... | 45 |
| Şekil 8.2 Çizitlerin birleşiminin temsili..... | 47 |
| Şekil 9.1 Halka N_3H_3 özdeciğinin SF ve VIF temsilleri..... | 55 |
| Şekil 9.2 . (-NH-) takısına ait kısmi VIF..... | 55 |
| Şekil 9.3. (-NH-) takısına ait kısmi VIF'in indirgenmesi..... | 56 |
| Şekil 9.4. Kısmi VIF'lerin toplamı VIF'in indirgenmesi..... | 56 |
| Şekil 9.5 N_3H_3 özdeciğine ait SF ve indirgenmiş VIF temsilleri..... | 57 |
| Şekil 9.6 N_3H_3 özdeciğine ait erke düzeyleri şeması..... | 58 |
| Şekil 9.7 N_3H_3 özdeciğine ait yersenik yörüngeç temsili..... | 59 |
| Şekil 9.8 Halka N_3H_3 özdeciğinin geçiş ara durusunda bozulmasının VIF temsili..... | 60 |
| Şekil 9.9 N_4H_4 özdeciğine ait SF ve indirgenmiş VIF temsilleri..... | 61 |
| Şekil 9.10 N_4H_4 özdeciğine ait erke düzeyleri şeması..... | 62 |
| Şekil 9.11 N_4H_4 özdeciğine ait yersenik yörüngeç temsili..... | 63 |
| Şekil 9.12 N_5H_5 özdeciğine ait SF ve indirgenmiş VIF temsili..... | 63 |
| Şekil 9.13 N_5H_5 özdeciğine erke düzeyleri şeması..... | 64 |
| Şekil 9.14 N_6H_6 özdeciğine ait SF ve indirgenmiş VIF temsili..... | 65 |
| Şekil 9.15 N_6H_6 özdeciğine erke düzeyleri şeması..... | 65 |

ÇİZELGE LİSTESİ

- Çizelge 9.1 Hoffmann'ın VSIP'yi temel alan 2s ve 2p ve dört-, üç- ve iki-yüzlü kırma α_{AO} 'leri. Erke değerleri elektronvolt cinsindedir. 52
- Çizelge 9.2 Deneysel verilerden (Hoffmann) ve serbest ögeciklerin UHF temel durularında α -dönü (spin) seti kullanılarak HyperChem 5.0 ile hesaplanan özerkeler α (eV)..53
- Çizelge 9.3 Düzgün dört-yüzlü, üç-yüzlü ve iki-yüzlü kırmalar için Hoffmann'ın VSIP temeline dayanan ögecik içi β değerleri (eV). 53



TEŞEKKÜR

Tez çalıőmam boyunca engin bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım Sayın Hocam Prof. Dr. Oktay SİNANOĞLU'na ve her türlü zorluğa rağmen desteklerini esirgemeyen aileme teőekkürü bir borç bilirim.



ÖZET

Nicem düzeneğinin doğrusal eşdeğişim ilkesi ve değer etkileşim yöntemi yalnızca, doğrusal birleştirme ilkesince mâkul her hangi bir dönüşüme olanak sağlamasıyla değil, ayrıca kimyasal sonuç çıkarma için daha genel biçimlemeye yol açarak, özdeciklerin ilingesel uslamalarında en etkili belleteç yöntem olduğunu kanıtlamıştır. Yöntemin kanıt savlarının matematiksel temelleri ve nicem kimyası ve özdecik fiziğine uygulamaları detaylı bir derleme halinde verilmiştir.

Düzey biçit dizini değerlerine nazaran Hermit işlemlerinin ve bunları temsil eden çizitlerin ayrışımının, farklı özdecikleri ve bunların eksiciksel yapılarını birimsel olmayan bir sınıflama ile eşdeğerlik sınıflarına ayrıştırmamıza yol açan, yeni keşfedilmiş erkesel olarak mümkün tepkime türü olarak nitelendirebileceğimiz yapısal eşdeğişimin eşdeğerlik bağıntısını doğal bir sonuç olarak nasıl ortaya çıkardığı gösterilmektedir.

Erke sıfır noktasının kaydırılması işlemi örnekleyici bir dizge üzerinde uygulanarak neticede elde olunan iki yeni sav ile birlikte verilmiştir. Bu savlar sıfır noktasının kaydırılması ile bir işlerin, köşegen ve köşegende olmayan öğelerini içeren iki işlerin toplamı halinde yazılmasının denklliğini ve köşegen öğeleri dışındaki öğelerin bu kaydırma işleminden etkilenmeyeceğini ifade etmektedir. Ayrıca, sıfır noktasının kaydırılması vasıtasıyla bir işlerin farklı ayrışım kümelerinde sahip olacağı farklı özelliklerin de bu şekilde gözlenebileceği bildirilmiştir. .

Eşkenar azot halkalarının $(NH)_m$ kimyası değer etkileşim yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Bağ erkelerindeki farklılıktan yola çıkılarak yersenik etkileşimlerin ayrı olarak değerlendirilmesi yaklaşımına gidilmiş ve özdeciklerin tek eksicik erke işlemlerinin farklı erke sıfır noktalarındaki özellikleri kaydırma işlemi vasıtasıyla gözlenerek tartışılmıştır. İncelenen özdecikler dört farklı sınıfta ayrılarak benzer ve farklı özellikleri ayrıntılı olarak verilmiştir.

ABSTRACT

The linear covariance principle of quantum mechanics and its valency interaction method have proved to be the most effective blackboard mnemonic in topological depiction of molecules by not only allowing any transformation plausible by superposition principle, but also leading more general formulation for chemical deductions. Mathematical bases of theories and their applications to chemistry and molecule physics are given as a detailed compilation.

It is shown how the partition of Hermit operators and graphs representing them with regard to their Level Pattern Indices naturally induces the equivalence relation of structural covariance which may be considered as a newly discovered energetically allowed reaction type leading to a non-unitary classification of different molecules and their electronic structures into equivalence classes.

Shift operation on a reference zero of energy is defined by giving two new theorems and an illustrative application on a given system. The theorems state that shifting the reference zero equals to write an operator as a sum of two operators which are formed by diagonal and off-diagonal elements of the given operator and that off-diagonal elements of the operator will not be affected by this operation. In addition, it is noted that the behavior of an operator on the different reference zeros and therefore in the separate partition sets, is observable via a shift operation.

Chemistry of equilateral nitrogen rings $(NH)_m$ is probed by valency interaction method. The differences in bond energies stimulated an approximation which evaluates the localized interactions separately. The properties of one electron effective energy operator of molecules on different reference zero of energy are investigated thoroughly observing by means of shift operation. Similar and different qualities of molecules which are partitioned into four classes are given in detail.

1. GİRİŞ

17. Yüzyılın başlarında Isaac Newton büyük çaplardaki parçacıkların hareketlerinin kanunlarını tanımlayan klâsik düzeneği (Classical Mechanics) keşfetmişti. 20. Yüzyılın başlarında ise fizikçiler öğeciklerin ve özdeciklerin çekirdekleri ve eksicikleri gibi çok küçük çaplardaki parçacıkların davranışını açıklamada klâsik düzeneğin yetersizliğini, böyle parçacıkların davranışını tasvir edebilen nicem düzeneğinin (quantum mechanics) ortaya çıkışı ve gelişimiyle keşfettiler.

Nicem kimyası, nicem düzeneğini kimyasal meselelere uygular. Nicem kimyasının kullandığı genişliği kimyanın tüm dallarını kapsayacak derecede büyüktür. Fiziksel kimyacılar nicem düzeneğini gazların ısıldevingen (thermodynamical) özelliklerinin (örn. dağı (entropy), ısı sığası (heat capacity)) hesaplanmasında (sayıtım (statistical) düzeneği yardımı ile), özdeciksel izgelerin (spectra) yorumlanarak bu sayede bağ uzunlukları, bağ açıları, çiftucay kolcuklar (dipole moments), iç dönme engelleri, konoluşumsal eşizler (conformational isomers) gibi özdeciksel özelliklerin deneysel olarak tespitine olanak sağlamak amacı ile, kimyasal tepkimelerde geçiş ara durularının özelliklerini saptayarak hız sabitlerinin hesabında, özdeciksel özelliklerin kuramsal olarak hesaplanmasında, özdecikler arası kuvvetlerin anlaşılmasında ve katılardaki bağlanmaların yorumlanmasında kullanırlar.

Organik kimyacılar nicem düzeneğini özdeciklerin görelî tutunurluklarını saptamada, tepkime ara ürünlerinin özelliklerini incelemede, kimyasal tepkimelerin mekanizmalarını tespit etmede, NMR izgelerini çözümüleme gibi alanlarda kullanırlar.

Analitik kimyacılar ise izgebilimsel (spectroscopic) yöntemleri çok sıkça kullanmaktadırlar. Bir izgedeki sıklık (frequency) ve yeğlilik (intensity) çizgileri ancak nicem düzeneğinin kullandığı ile uygun bir şekilde anlaşılabilir ve yorumlanabilir.

İnorganik kimyacılar ise yaklaşık bir nicem düzeneği yöntemi olan degeç-alan kuramını (ligand-field-theory) geçiş metallerinin karmaşık yükünlerinin (ions) özelliklerini açıklamada çokça kullanırlar.

Her ne kadar dirilkimya (biochemistry) önem arz eden boyutça çok büyük özdecikler üzerindeki hesaplamalar son derece güç olsa da gelişen hızlı bilgisayarların olanak verdiği yeterlilikte bu alanda da nicem düzeneği çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Levine,1983).

Kimya diğeri bilim dallarından farklı olarak, özdeciksel dizgelerin (molecular systems) tasarlanmasında ve bu dizgelerin fiziksel ve kimyasal davranışlarının incelenmesinde

kullanılan yöntemler bağlamında, matematiksel temellerden ziyade sezgisel düşünce ile hareket ederek bu sayede sonuçlar elde etmeyi bir kılavuz olarak kullanmıştır. Günümüze dek kimya biliminin gelişim süreci boyunca, araştırmacılar ve bilim adamları, özdeciklerin ilingsel (topological) uslamaları vasıtasıyla bu bilimi şu anki gelişmişliğine taşımışlardır. Bu ilingsel usamlama vasıtaları arasında en bilindikler yapısal formüller (structural formulae, SF), değer-bağ (valence-bond, VB) ve Lewis-Langmuir noktalı resimleridir. Özdecikleri temsil eden bu resimler taban durudaki (ground state) eksicik yoğunluğunu (electron density), bağlar (bonds) ve yalın çiftler (lone pairs) biçiminde tasvir eder.

Kimya biliminin bu günkü haline ulaşmasının çoğu bölümü sezgisel düşünce gücü yardımıyla olmuştur (Sinanoğlu, 1984b). Bu durumu Todd (1982) bir bilimsel kurultayda (symposium), organik kimyanın başlıca karbon ögeciğinin (atom) dörtyüzlü (tetrahedral) doğasına dayanan 2- ve daha sonra 3-boyutlu yapısal formüllerin kullanımı ile basit birkaç deneysel kural yardımıyla geliştirildiğini söylemişti. İnorganik kimyada ise Xe gibi soy gazların kimyasal bileşikler oluşturabileceği (Bartlett, 1971) ve yepyeni bir kimya dalı olarak ortaya çıkan organometalik kimyadaki olağan dışı eksiciksel (electronic) etkiler, bağlanma şartları ve yapıları, mesela hidrojen köprüleri, bazı metal-metal çoklu bağları nicem düzeneğince değil deneysel çalışmalar sonucu keşfedilmiştir (Cotton ve Wilkinson, 1983).

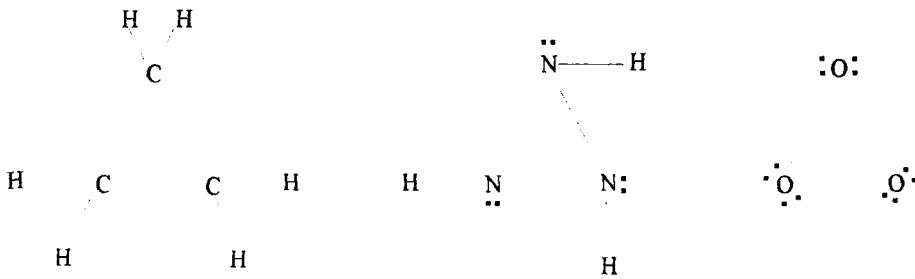
Buna karşılık Dirac (1929) “Kimyanın matematik kuramı için gerekli tüm fiziksel kanunlar artık bilinmektedir...” diyerek, aslında nitel kimyanın doğrudan türetilmesinde, sezgiyle kimyasal sonuç çıkarma için nicem düzeneğinin bir temel olarak yetersiz olmadığını üstünü çizerek vurgulamıştır. Lakin, kimyanın nicem düzeneğinin gelişimi boyunca ortaya çıkan kuramlarda sezgisel düşünme yetisini uyarıcı özellik arz eden resimsel anlatım yolundan rakamlar içerisinde boğularak uzaklaşmıştır. Nicem düzeneğinin genişletilmiş Hückel kuramı (Extended Hückel Theory) (Hoffmann, 1963) gibi yarı deneysel (semi-empirical), ya da çeşitli Gaussian temellerini de içeren (basis sets) ab initio (başlangıç, başlangıçtan gelen) bilgisayar hesaplamalarında kullanılan nitel özdeciksel yörüngeç (molecular orbital, MO) yaklaşımlarında bu düşünce yetisi yitirilmiştir.

Sezgisel düşünce gücünü harekete geçirici resimsel gereçlere büyük ihtiyaca karşılık, nicem düzeneğinin günümüzde bilgisayar hesaplamalarına ve bu yolla ele geçen milyonlarca rakam arasına sıkışıp kalışıyla karşılaşılan sezgisellikten uzaklaşış, bu iki kavram arasındaki büyük gedik sebebiyledir. Sinanoğlu'na (1984b) göre bu büyük gediğin var oluşunun sebebi nicem düzeneğinin bu gediği kapatabilmedeki yetersizliği ya da doğrudan sezgisel sonuç çıkarmaya uygun olmayışı değildir. Bu güne değin yapılan çalışmaların ve geliştirilen kuramların,

kimyanın sezgisel düşünceyle sonuç çıkarmaya olanak sağlayacak bir matematiksel modelden yoksun oluşuna yardımcı olamayışı ve dolayısıyla kilitlenen kimya bilimini açacak yetenekten yoksun oluşlarıdır. Bu durum, tezimizin ilerleyen bölümünde ayrıntılı olarak anlatacağımız, Sinanoğlu (1984a; 1984b; 1984c; 1984d; 1984e; 1984f; 1984g) tarafından öncelikle nicem düzeneğinin matematik temellerine zenginlik katmak ve daha geniş bağlamda kimyanın nicem düzeneğine apayrı bir anlayış getirmek amacıyla geliştirilen “yapısal eşdeğişim ilkesi” (“structural covariance principle”) ve buna dayanan kuramlar ile kolayca aşılmaktan öte özdeciklerin ve öğeciklerin nicem kuramı için daha bir çok faydaları da beraberinde getirmektedir. Aşağıda adı geçecek olan birkaç bilim adamı bu yönde çeşitli çalışmalar yapmıştı lakin, bu çalışmalar tam anlamıyla ihtiyacı karşılayacak mahiyetten uzak ya da oldukça yetersizdi.

Bunlar arasında kimyanın bu günlere gelişinde çokça faydalanılan Lewis-Langmuir sekizli kuralı (Lewis, 1916,1923), değer-bağ (VB) ve yankılaşım (resonance) resimleri (Pauling, 1960), kimyasal olmaktan öte daha çok izgesel (spectroscopic) özdeciksel yörüngeç (MO) kuramlarının yöntemleri (Hückel, 1931; Mulliken, 1932; Walsh, 1953; Feynman,1960; Woodward ve Hoffmann, 1965, 1970) sayılabilir.

Aşağıdaki eşeksicikli (isoelectronic) eşkenar halka türü ele alalım (Sinanoğlu, 1989) : Halka propan (C_3H_6), halka triazen (N_3H_3) ve halka oksijen (O_3). Bu üç özdecikte sekizli kurala çok iyi uyum gösteren Lewis-Langmuir noktalı resimlerine sahiptir ve biri birlerine çok benzer yapıdadırlar.



Şekil 1.1. Halkapropan, Halkatriazen ve Halkaozon.

Birinci özdecik çok karardır. İkincisini halen ele geçiren olmamasına rağmen üçüncüsü halka yapıda değil, eğik ve doğrusal yapıdaki ozon özdecığıdir. Bu benzer üç özdecik kimyanın resimsel dilindeki yaygın zorlukları gözler önüne sermektedir.

Nicem düzeneği genel olarak en genel dönüştürümlerin kullanımını temel almaktadır.

Birimsel ve birimsel olmayan dönüştürümlerin kullanımı öğecik fiziğinde görülmektedir. Çarpıcı bir örnek çok eksicikli öğeciklerin optik ve diğer geçiş olasılıklarında ve kesin ara ömürlerinin (accurate lifetimes) tahmininde görülmektedir (Sinanoğlu ve Westhaus, 1969). Diğer taraftan kimyanın nicem kuramında birim dikey olmayan temeller çok yaygın ve önemlidir. Örneğin değer-bağ (Pauling, 1960; Coulson, 1961) yöntemini ele alırsak komşu çekirdeklerin ortasında konuşlandırılan öğecik yörüngeçleri (AO) kesinlikle karşılıklı dikey değildir. Böyle kaplaşımlar $\Delta_{uv} = \langle e_u | e_v \rangle$ sıkça bir yarıma eşdeğerdir. Eğer ki ihmal edilirler ise, kimyasal bir bağlanma gerçekleşmez. Lakin, nitel nicem kimyasında bunlar sıkça O.N. temellere gönderim yapılarak sıfır farz edilir. Çünkü, tüm kaplaşımları içeren denklemler ve bunların hesabı çok külfetli görünmektedir.

Öğecik yörüngeçleri yöntemlerinin VB yöntemine göre çok uzun yıllardır tercih edilmelerinin en önemli sebeplerinden biri işte budur. Öğecik yörüngeçleri “top ve çubuk yöntemleri”nde olduğu gibi yalıtılmış (isolated) bağlar ve yalın çiftlerin yapısal resimlerinde kimyacıların sezgisel düşünce gücünü yitirmesine yol açmıştır. Tek eksicik Hamilton işlerinin özyöneyle olan MO’lerin birim dikey olmasına karşılık, MO’lerin daha gerçeğe yakın hesaplamalarında da AO-AO’ kaplaşımları Δ_{uv} , ihmal edilmedi. Buna karşılık yarı deneysel yöntemlerin daha iyi sonuçlar vermesi nedeniyle, O.N. olmayan AO’lar öncelikle dikey AO’lara dönüştürüldü (AOA). Böylece parametrelerin anlamları değişmesine rağmen biçim halen O.N. temellere dayanır.

Mulliken’in (1932) “ayrık öğecikler \leftrightarrow birleşik öğecik” yörüngeç eşilişki çizgeleri (“separated atoms \leftrightarrow united atom orbital correlation diagrams) daha sonra Walsh (1953) tarafından “eğik \leftrightarrow doğrusal üç öğeciklilere” (“bent \leftrightarrow linear triatomics) genişletildi. Woodward ve Hoffmann (1965) yaklaşımlarında ise başlıca hidrokarbonlara ile sınırlı, farklı özdeciksel yapılar arasında yörüngeçlerin eşilişkileri kullanıldı. Bu yöntemler özdeciksel yörüngeç (molecular orbital, MO) yaklaşımını temel almaktadır ve nokta öbek bakışlılığının (point group symmetry) var olduğu durumlara bağlıdır (Cotton, 1971). Buna karşılık, birçok kimyasal özdecığın uzaysal bakışlılık göstermemesine rağmen yüksek derecede nokta öbek bakışlılığına haiz bunlara akraba özdeciklerden, nitel kimyaları söz konusu olduğunda çok farklı tabiatlarının olmadığı görülür.

Değer-bağ yaklaşımı (Pauling, 1960) ise kendine özgü devinmeyen yapılar ile uğraşır. Wigner-Witmer (1928) kurallarında olduğu gibi duru eşilişki çizgeleri kimyacılar arasında bir şekilde yaygın bir kullanım bulamamıştır.

Lennard-Jones (L.J.) vd. (1953) MO'lardan hareket ederek kimyasal yapısal resimler çıkarmaya çalıştılar. Özellikle metan (CH_4) özdecığı gibi bakışimli hallerde L.J., MO'ları O.N. ve yersenik yörüngeçlere (localized orbitals) dönüştürdü. Bunlar gözlenebilirlerin değerlerine etki etmeyen bağlar gibi göründü. Fakat propan C_3H_8 gibi nokta öbek bakışimliliğinden yoksun hallerde dahi L.J.'nin bu dönüşümleri kullanılamadı. Bu yöntem ancak kendine özgü ve keyfi bir yerseniklenme kıstası için genişletilebilir (Sinanoğlu ve Tuan, 1964).

VB ve MO biçimciliği, her ne kadar genişletildiklerinde her ikisinin de aynı sonuçlar vereceği bilirse de, biri birlerinden çok farklı düşünülür ve hatta kimyada çok farklı çalışma alanlarıymışlar gibi muamele görürler (Coulson, 1961).

Kimya için bir başka, hatta başlıca zorluk, VB ve MO yöntemlerinde her bir ögecik öbeğinin henesi yapısı ve her bir özdecığın, ayrı bir sorun gibi ele alınmasıdır. Kısmen birim dikey olmayan temeller sebebiyle bu durum, farklı özdecikleri, eşizleri ve farklı henesileri birbirleri ile ilişkilendirerek (Sinanoğlu, 1984b) özellikle nokta öbek bakışimliliğinden yoksun türler için uygunsuz ve ya imkansızdır (Wigner ve Witmer, 1928; Walsh, 1953; Woodward ve Hoffmann, 1965, 1970).

Kısacası, nicem düzeneğinden yola çıkarak birimsel (unitary) olmayan dönüştürümleri de içerecek, VB ve MO (ayrıca LO, OAO vb.) resimlerini verecek ve farklı özdecikleri birbirleriyle doğrudan mukayese etme imkanı sunarak sezgisel sonuç çıkarmaya olanak sağlayacak, tüm noksanlıklara cevap verebilecek, kolay kullanımının yanı sıra içeriğinde kimya açısından önemli bilgileri saklayacak ve tamamen matematik temellere dayanacak bir kurama şiddetle ihtiyaç duyulmaktaydı ve birçok büyük bilim adamı yukarıda da örneklendirdiğimiz gibi bu konuya yönelik çeşitli çalışmalarda bulundu fakat, istenilen neticelere varılamamıştı.

Sinanoğlu'nun (1984a) geliştirdiği yapısal eşdeğişim ilkesi ve bunu dayanak alan değer etkileşim yönteminin (valency interaction formulae) resimleri ile kimya biliminin şiddetle ihtiyaç duyduğu bu büyük gedik kapanarak hem bilimsel çalışmacılar için hem de her gün kullanılan, sezgisel düşünce gücünü uyarıcı resimsel kimya dili için, her hangi bir matematik bilgisine sahip olmaksızın türetilmiş basit kurallar yardımıyla kullanılabilme kolaylığına sahip ve tamamen matematiksel temellere dayanan bir araç geliştirilmiştir.

Kimya açısından büyük önem arz eden, eksiciklere ait ilingsel değişmezleri içinde taşıyan, geliştirilmiş yapısal formüller olarak ta nitelendirebileceğimiz VIF resimleri ile özdeciklerin

tutunurluklarını (stability), biri birlerine akraba çeşitli türler arasında ne şekilde bir sınıflandırmaya olanak olduğunu, tanımlanacak olan “yapısal olarak eşdeğişime uygun tepkimeler” olarak nitelendirebileceğimiz dönüştürümler ile büyük bilgisayar hesaplamalarına gerek kalmaksızın birkaç resimsel kural ile kolayca bulacağız.

Tutunurluk ve HOMO-LUMO tepkirliliği (reactivity) tartışmaları nitel olarak MO kuramına dayandırılmış ve bu kuramda MO’ların bağ yapan, bağ yapmayan ve bağ karşıtı kavramları kullanılmıştır. Fakat bilgisayarlar ile yapılan MO hesaplamalarında birçok MO erke düzeyi değerlerinden (eksiciklerin ve çekirdeklerin biri birinden sonsuz uzaklıkta parçalandığı durum ile göreceli) artı ve eksi değer ele geçer. Bunların hangileri bağ yapan, hangilerinin bağyapmayan ve bağkarşıtı olduğu tamamen açık değildir. Bu durumda VIF yöntemiyle açıklığa kazanacaktır.

MO erke düzeyi biçit dizinini üç tamsayı ile tanımlayacağız. Düzey biçit dizini (Level Pattern Indices, DBD ya da LPI) $DBD = LPI = \{n_+, n_0, n_-\}$ olacak. Burada, “ n_+ = bağyapan”, “ n_0 = bağyapmayan” ve “ n_- = bağkarşıtı” MO erke düzeylerinin ögeciksel yörüngeç (Atomic orbital, AO) özerkelerine (self-energy) bağımlı olarak seçilecek sayıları olacak.

Bir özdecığın yalnızca nitel tutunurluğu ya da Lewis asit-baz tepkirliliği değil, özdeciklerin diğer özdeciklere dönüştürüldüğü olanaklı eşdeğişir tepkimeler sayesinde bu dönüştürümlerin ilingsel değişmezleri olan LPI’lar çok önemli sayılar olarak karşımıza çıkacak.

VIF yöntemi iki halkalı (bicyclo) hidrokarbonlar, piridin, alkil öbekleri, kuaternium yükünleri, bazı aminler, eterler, su, alkoller ve bazı fluorohidrokarbonlar gibi bileşiklere uygulanmıştır (Sinanoğlu, 1985).

Polien yan zincirlerine ve polien köprülerine sahip olan ve olmayan çeşitli arenler üzerinde VIF yönteminin kullanımı ile bunların HOMO-LUMO türleri, MO tipleri saptanarak nitel tutunurlukları hakkında bilgi verilmiş ve de dört sınıfa ayrılmışlardır. Bu sonuç, daha önceleri Hückel tarafından ortaya atılan ve diğer araştırmacılar (Dewar vd., 1965,1969; Hess ve Schaad, 1971a; 1971b; Aihara, 1980) tarafından geliştirilen aromatik ve aromatik karşıtlığı kavramını daha ileriye götürerek genelleştirmiş ve yeni iki sınıfın ortaya çıkmasına ön ayak olmuştur (Sinanoğlu, 1988a,1988b).

Ayrıca kaynaşmış çok halkalılar ve bunların yükünleri (Sinanoğlu, 1988c), iki halkalı pi-hidrokarbonları ve bunların yükünlerinin on adet sınıfı bulunmuştur.

Tezimizin II. Bölümünde nicem düzeneğinin yapısal eşdeğişim ilkesinin matematik temellerini ayrıntılı şekilde inceleyerek nicem düzeneğinin soyut bir eşitliğinin bu ilkenin

kullanımı ile ne şekilde konsayı dizgesinden (coordinate system) bağımsız, genel bir eşitlik halinde yazılabileceğini göreceğiz ve ilkenin genişletilmiş Hückel kuramına uygulamasını örnek olarak vereceğiz. Bölüm III.'de ise "esas bağdeğer yöney uzayı" tanımlandıktan sonra tek eksiciğe ait değer kabuğu erke işlerlerini ve bunların ait olacağı ikil (dyad) alanını açıklayacağız. Özdeciklerin birimsel olmayan dönüştürümler altında, bakışmıllıktan bağımsız ilingesel değişmezleri vasıtasıyla, ne şekilde sınıflandırılacağını Bölüm IV'de göstereceğiz. Elde edeceğimiz cebirsel yapıların çizitler ile temsil olunuşlarını, yapısal olarak eşdeğişir çizitlerin oluşumlarını, çizitlerle çalışırken gerekli olacak basit kuralların nasıl türetildiğini ve bunların nicem kimyasına nasıl uygulanacağını örneklerle vereceğiz. Bölüm VI'da ise sündürmeli eşdeğişimin (deformational covariance) temellerini anlatarak örneklendireceğiz. n -boyutlu Hermit işlerlerin ve bunları temsil eden çizitlerin LPI'larına nazaran ayrışmalarının ne şekilde, yapısal olarak eşdeğişimin eşdeğerlik bağıntısını verdiğini göstererek ilgili savların tekrardan incelenmesi Bölüm VII'de verilecektir. Bölüm VIII'de ise kaydırma işlemini ele alarak kimyanın nicem düzeneği için sağlayacağı yenilikleri ve kolaylıkları anlatarak iki yeni savı ispatlayacağız. Bölüm IX'da halka yapıdaki azot özdeciklerinin nitel kimyasını değer etkileşim yordamı ile inceleyerek değerlendirecek ve tüm çalışmalara ait sonuçları Bölüm X'da vereceğiz.

2. NİCEM DÜZENEGİNİN DOĞRUSAL EŞDEĞİŞİM İLKESİ VE ÖZDECİKLERİN VE DİĞER ÖĞECİK ÖBEKLERİNİN EKSİCİKSEL YAPI KURAMI

Nicem düzeneğinin temel görüşü doğrusal birleştirme ilkesidir (superposition principle) (Dirac, 1958). Bu nedenle nicem düzeneği soyut doğrusal cebir ve doğrusal işlerler kuramı üzerine inşa edilir. Nicem düzeneğinin yöntemleri Hilbert uzayında tam bir tabandan bir diğerine, bir şekilde, dönüşümleri gerekli kılar (yani, $\{|p'\rangle\} \rightarrow \{|q'\rangle\}$ yada $\{|\Psi_E\rangle\} \rightarrow \{|q'\rangle\}$). Gözlenebilirlerin özdeğerlerinin gerçek olması gerekliliği gözlenebilirler için Hermit işlemlerinin kullanılmasını gerektirir. Hermit işlemlerinin birim dikey olan (olmayanlar birim dikey hale getirilebilir) özyöneylemlerinin tam temel yöneylemler oluşturması bir şans olarak nitelendirilebilir (Sinanoğlu, 1984a).

Temelleri içeren kümenin birim dikey (O.N.) doğası birimsel (unitary) dönüştürümler altında korunur. Ayrıca birimsel dönüşümler beklenen değerleri ve/veya özdeğerleri değişmez bırakır. Fizikte ve kimyanın nicem kuramında O.N. olmayan temellere nazaran O.N. temellerin daha sıkça ve çokça kullanımı Hermit ve birimsel işlemlerin bahsi geçen bu özellikleri sebebiyledir. Ayrıca değiştirmece yönteminde (variational method) hesapsal amaçlardaki kolaylık sebebi ile de O.N. temellerin kullanımı bir gereklilik değildir.

O.N. bir temelin alışıla gelen uygunluğu biril kısa yol yönteminin birim işler için kullanımı ile görülebilir.

$\{|e_i\rangle\}$, tam birim dikey temeller olacak şekilde,

$$I = \sum_{i \geq j} |e_i\rangle \langle e_j| \quad \text{ve} \quad I^2 = I \quad (2.1)$$

$$\langle e_i | e_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.2)$$

Bir A işleminin düzey temsili için biril kısa yol yöntemi I 'nin ihtiyaç duyulan her yerde kullanılmasıyla,

$$|A| = \sum_{i,j} |e_i\rangle \langle e_i | A | e_j \rangle \langle e_j | \quad (2.3)$$

Sonuçta, $A = \{A_{ij}\} ; A_{ij} = \langle e_i | A | e_j \rangle$.

Buna karşılık doğrusal birleştirme ilkesince ön görülen en genel dönüştürümler yalnızca dikey (orthogonal) ve birimsel (unitary) dönüştürümler değildir. Ayrıca bahsi geçenler haricinde

dikey olmayan yöneyleri de kapsayacak herhangi bir dönüşüme olanak vardır.

Sayılabılır sonsuz boyutlu bir doğrusal yöney uzayını göz önüne alırsak ($V \rightarrow \infty$), doğrusal birleştirme ilkesince ima edilen, mümkün en genel dönüştürümlerin öbeği dikey $O(n)$ ya da birimsel $U(n)$ öbekler değil, karmaşık alan üzerindeki genel doğrusal öbek $GL(n, \mathbb{C})$ olmalıdır (ya da birçok uygulamada ki gibi yalnızca gerçek alan \mathbb{R} , üzerindeki öbek $L(n, \mathbb{R})$).

Bu bölümde nicem düzeneğinin temel doğrusallığından yola çıkan yapısal eşdeğişim ilkesini vereceğiz. Sinanoğlu'nun (1984a) başlıca kimyasal sorunlar ve daha genel bağlamda nicem kuramının genel matematiksel işlevini artırmak için geliştirdiği bu yeni kuram Hilbert uzayındaki daha yüksek bakışlılığın temelini ve bunların üç boyutlu Öklit uzayındaki bağlantılarının daha derin bir anlayışına ön ayak olacaktır.

2.1 Yapısal Eşdeğişim İlkesi

İlke birbiriyle bağıntılı üç kısımda ele alınarak verilir.

- i) Soyut öneyler (kets), ardaylar(bras), işlerler ve bunlarla alakalı bağıntılar V_n üzerinde S 'nin tekil olmadığı (yani, $|S| \neq 0$) durumda, $S \subseteq L(n)$ temellerinin herhangi bir dönüşümü altında değişmezler (invariants) olarak ele alınır. Bu soyut kavramlar ve bağıntıları, temellerin O.N. veya O.N. olmayan herhangi durumları için eğer ki tam temel iseler (complete basis set), keyfi değiştirimlerden etkilenmezler. Tam bir temelden başladığımızda S 'nin tekil olmayışı yeni temelinde tam olacağını garantiler. Ayrıca çok kullanılan kuramların ne şekilde ve nerede S 'nin tekilliğini yitirerek Δ -yıkımına sebep olduğu Sinanoğlu (1974) tarafından bildirilmiştir.
- ii) Bileşenleri biçiminde iken nicem düzeneğinin herhangi bir eşitliği doğrusal olarak eşdeğişir olmalıdır.
- iii) O.N. ya da O.N. olmayan, sonsuz sayıdaki kümeler hariç olmak üzere, hangi temellerin kullanıldığına bakmaksızın bileşenleri yani, gerey (tensor) biçimleri yazılan nicem düzeneğinin tüm denklemleri aynı görünmelidir. Eskiden aynı fiziksel problemi ele alıp ta sanki, çok farklı yöntemlermiş gibi muamele gören VB, MO, LO, OAO yöntemlerinin denklemleri eğer ki uygun biçimde yazılırlar ise yani, gerey biçiminde aynı görünmelidirler. Değinilen bu yöntemlerin herhangi biri için ihtiyaç duyulacak bir düzeltme, eşdeğişir biçimde yazılacak eşitliğine

bakılarak yeniden yazılabilir ve eksik kısımları giderilebilir.

Yukarıda ana hatlarıyla tanıtılan ilke aşağıdaki bölümlerde genişletilecek, ispatlanacak ve örnekler ile ifade edilecektir.

2.2 Ölçek Gereyi, Eşdeğişir ve Tersdeğişir Bileşenler

V_n 'in bir O.N. temelinden başlarsak, “kaplaşım dizeyi” eşitlik (2.1)'deki kapatma bağıntısındaki gibi herhangi dik (ya da birimsel) dönüştürümler altında değişmez kalır.

$$\{(e_i | e_j) = \delta_{ij}\} \quad (2.4)$$

Tam fakat O.N. olmayan bir temel $\{f_k\}$ ile eşitlikler (2.1) ve (2.4) sağlanmaz. Artık köşegensel olmayan bir Δ 'ya sahibiz. Şöyle ki;

$$(f_k | f_l) = \Delta_{kl} \quad (2.5)$$

$L(n)$ altında Δ , köşegensel biçimi I olan ölçek gereyidir. I , $O(n)$ altında (benzer şekilde eğer alan \mathbb{C} ise $U(n)$) kartezyen gereyler için ölçek (metric) olarak davranır.

Keyfi $S \in L(n)$ için, ters değişir bileşenler $\{a'\}$ eşdeğişir olanlardan $\{a_i\}$ aşağıdaki gibi elde edilir.

$$a' = \Delta^y a_j \quad (2.6a)$$

(Bir alt, bir üst değiştirgen (indices) tekrarlanan toplam anlamındadır).

Yalnızca O.N. temellerde $[a' = \delta^y a_j = \delta_{ij} a^j = a_i]_{O(n)}$ elde edilir.

Genel olarak O.N. ya da O.N. olmayan herhangi bir temelde aşağıdaki eşitlik sağlanır.

$$\Delta^y \Delta_{jk} = \delta'_k \quad (2.6b)$$

Sonuçta eğer $\Delta \equiv \{\Delta^y\}$ ise $(\Delta^{-1})^y = \{\Delta_{ij}\}$ olur (“+” ekleniği anlamındadır).

Genel olarak $L(n)$ gerey bileşenleri eşitlik (2.6)'da olduğu gibi, aşağıdaki gibi alta ve üste değiştirilebilir.

$$a_j = \Delta_{jk} a^k \quad (2.6c)$$

2.3 Biril Kısa Yol Yönteminin O.N. ve O.N. Olmayan Temellere Genişletilmesi

Aşağıda verilen $L(n)$ değişmezi ile eşitlik (2.1) keyfi $L(n)$ temellerine uygulanabilir hale gelir.

$$I = |f^i\rangle\langle f_i| = |f_k\rangle\langle f^k| \quad (2.7)$$

Böylece eşitlik (2.7)'yi kullanarak soyut bağıntıları herhangi bir $L(n)$ temelinde açabiliriz:

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= I|\psi\rangle = |f^i\rangle\langle f_i|\psi\rangle \\ |\psi\rangle &= |f_i\rangle c_i = |f_k\rangle c^k \end{aligned} \quad (2.8)$$

Bu biçim O.N. ya da O.N. olmayan herhangi bir temelde aynıdır. Ayrıca soyut bağıntı $|\psi\rangle$, gerçektende temsili için kullanılan $L(n)$ temeline bakmaksızın değişmezdir (invariant). Benzer şekilde, H gibi soyut bir işler için aşağıdaki bağıntılar yazılabilir.

$$\begin{aligned} H &= IHI = |f_i\rangle\langle f^i|H|f^k\rangle\langle f_k| \\ H &= H^* |f_i\rangle\langle f_k| \\ \text{ve} \\ H &= H_{ik} |f^i\rangle\langle f^k| \\ H &= H_k^i |f_i\rangle\langle f^k| \end{aligned} \quad (2.9)$$

Yukarıdaki eşitliklerde H 'ın, $\{H^{ik}\}$ tersdeğişir, $\{H_{ik}\}$ eşdeğişir ve $\{H_k^i\}$ karışık gerey biçimlerini temsil eder.

2.4 $L(n)$ Temelinden Bağımsız Soyut İşlerlerin İlişkileri ve Bunların Değişmez, Eşdeğişir ve Tersdeğişir Biçimlerinin Örneklendirilmesi

2.4.1 Bir Özdeciğin Tek Eksicik Erke Özyöneyleyleri

Özdeciksel erke düzeyleri $\{\lambda_i\}$ ve MO'ların $\{\psi_i\}$ (yani, Hückel yörüngeçleri) elde edildiği özdeğer eşitliğinin soyut biçimi aşağıdaki gibidir.

$$(h - \lambda I)|\psi\rangle = 0 \quad (2.10)$$

Bu eşitlik herhangi bir $L(n)$ temelinden bağımsız fiziksel bir ifadedir. Genel olarak tek eksicik (e^-) Hilbert uzayı boyutu = [ögeciğik sayısı x bu ögeciklere ait bağdeğer kabuğu AO'ların sayısı] olan "bağdeğer yöney uzayı" üzerine iz düşürülür (projected). Böylece V_n 'i bağdeğer yöney uzayı olarak alırız.

O.N. bir temel yani, bağdeğer kabuğu MO kümesi $\{|\psi_i\rangle\}$ için $I = \sum_{i=1}^n |\psi_i\rangle\langle\psi_i|$ 'nin eşitlik

(2.10)'da kullanımı ile (bu durumda, $|\psi_i\rangle = |\psi'\rangle$ alınır) aşağıdaki eşitliğe varırız.

$$|\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|h|\Psi_j\rangle\langle\Psi_j|\Psi\rangle - \lambda|\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|\Psi\rangle = 0 \quad (2.11a)$$

Özyöneylemlerden $\{\Psi_k\}$ biri eğer $|\Psi\rangle$ ise ve $\lambda = \lambda^{(k)}$, o zaman aşağıdaki eşitlik sağlanır. Ayrıca bu temelde h_{ij} 'lerin köşegensel olduğu görülür.

$$h_{ij}\delta_{jk} - \lambda^{(k)}\lambda_{jk} = 0 ; h_{kk} = \lambda^{(k)}\delta_{kk} \quad (2.11b)$$

O.N. olmayan bağdeğer AO'lar temeli $\{e_\mu\}$ için $I = |e^\mu\rangle\langle e_\nu|$ ve $|e^\nu\rangle = \Delta^{\mu\nu}|e_\nu\rangle$ 'nin eşitlik (2.10) üzerinde kullanımı ile,

$$|e^\mu\rangle\langle e_\mu|h|e_\nu\rangle\langle e^\nu|\Psi\rangle - \lambda|e^\mu\rangle\langle e_\mu|\Psi\rangle = 0 \quad (2.12a)$$

elde edilir. Temel yöneyler $|e^\mu\rangle$ doğrusal olarak bağımsız ($|\Delta| \neq 0$) olduğundan,

$$h_{\mu\nu}c^\nu - \lambda c_\mu = 0 \quad (2.12b)$$

ele geçer. Burada mesela, $c_\mu = \langle e_\mu|\Psi\rangle$ 'dir.

Eşitlik (2.12b), eşitlik (2.10)'un eşdeğişir bir biçimidir ve herhangi bir $L(n)$ 'temelinde aynı görünür.

Eğer O.N. olmayan AO temelinde h 'ın eşdeğişir bileşenlerini $h_{\mu\nu}$, alışıla geldik 2D ya da 3D Hückel hesaplamalarının yapıldığı ($h_{ii} \equiv \alpha_i, h_{ij} \equiv \beta_{ij} \equiv \beta_{ji}$) AO-temelli Hamilton dizeyi h ile özdeşleştirirsek o zaman, c_μ 'ler AO'ların doğrusal bileşkeleri olan MO katsayıları (LCAO MO) olurlar.

Eşitlik (2.12b)'nin O.N. olmayan AO dizeyinin açık biçimi, $c^\nu = \Delta c_\rho$ eşitliğinin kullanımı ile, burada $\{\Delta^\nu\} \Rightarrow (\Delta^{-1})$ olacak şekilde yapılacak hesaplamalarla elde edilir.

$$h\Delta^{-1}c - \lambda c = 0 \quad (2.12c)$$

O.N. ya da OAO-temeller, $\Delta_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} = \delta^{\mu\nu} = \delta_\nu^\mu$, için eşitlik (2.12b)'yi yorumlarsak o zaman, aşağıdaki açık dizey biçimini elde ederiz.

$$h'c' - \lambda c' = 0 \quad (2.13)$$

Şimdi burada, h' öğeleri OAO ile ve c' 'ler LCAO MO katsayıları olarak hesaplanır. Eşitlik (2.13), biçimsel olarak kaplaşımın ihmal edildiği alışıldık 2D Hückel yöntemi (Hückel,

1931) gibi görünür.

Altını çizmeliyiz ki, h (O.N. olmayan AO temellerinde) ve h' (O.N. OAO) aynı özyöneylere sahip değildir. h ve h' aşağıdaki denklemle bağıntılıdır.

$$h'_{\mu\nu} = S_{\mu}^{\rho} h_{\rho\sigma} S_{\nu}^{\sigma} \quad (2.14a)$$

Burada $S \in L(n)$ birimsel (unitary) olmayan dönüştürümlerdir (eşitlik (2.7)'den $S_{\mu}^{\rho} = \langle f_{\mu} | e^{\rho} \rangle$, $f \equiv \text{OAO}$ ve $e \equiv \text{AO}$).

Temellerin birimsel ya da dikey dönüştürümleri h' 'in özdeğerlerini muhafaza ederken, genel $L(n)$ dışındaki birimsel olmayanlar etmez. Buna karşılık erke düzey biçit dizinleri (Level Pattern Indices, LPI) korunur. LPI üç sayıdan oluşur $\{n_{+}, n_{0}, n_{-}\}$. Burada n_{0} = sıfır olan özdeğerlerin sayısıdır. n_{+} ve n_{-} ise başlangıçta h ve λ için sıfır noktası erkesine bağlı olarak seçilen h' 'in artı ve eksi özdeğerlerinin sayısıdır.

Bu nedenle LPI, doğrusal eşdeğişim ilkesince dikkat çekilen, bir özdeciğin çok önemli eksiksiksel değişmezidir.

Asıl erke özdeğerleri h (AO temelli) tarafından (eşitlik (2.12c) ile karşılaştırınız) değil, h' (OAO temelli) tarafından verilir. Çünkü, OAO-temelleri ve MO-temelleri birimsel (ya da dik) dönüştürümlerce bağıntılıdır.

2.4.2 Bir Özdeciğin Ya da Bir Öğecik Öbeğinin Toplam Eksiksiksel (2D ve 3D Hückel) Erkesi ve Eksicik Yoğunluğu

Dolu olan MO erkelerinin toplamı (bunlar 2D ve 3D Hückel yönteminde toplam eksiksiksel erke olarak alınır) aşağıdaki gibi verilir.

$$E_{(HMO)} = \text{Tr } \rho h \quad (2.15)$$

Burada ρ tek eksicik yoğunluk işleridir (Dirac, 1958). Bu soyut biçim ve tabi ki E değeri $L(n)$ -temellerinin değişmezleridir.

O.N. MO-temellerini $I = \sum_i |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i|$, bağdeğer yöney uzayı V_n üzerinde sınırlandırarak (özelleştirerek),

$$E_{(HMO)} = \rho_{ij} h^{ij} = \rho_{ij} h_{j i (MO\text{temelli})} \quad (2.16a)$$

Eşitlik (2.11b)'nin kullanımı ile ve $\rho = \sum_i^n \rho^{(i)} |\psi_i\rangle\langle\psi_i|$ ile bir MO, (i)'yu işgal eden eksiciklerin sayısı $\rho^{(i)} \in \{0,1,2\}$ olacak şekilde,

$$E_{(HMO)} = \sum_{i \geq 1}^n \rho^{(i)} \lambda^{(i)} \quad (2.16b)$$

Diğer temellerde (O.N. olmayan AO, O.N. OAO, O.N. LO ve O.N. olmayan LO v.b.) E ve ρ 'yu temsil eden ifadeler, her seferinde ayrı bir biçimmiş gibi ve özellikle kaplaşımların (O.N. olmayan AO'lar) için içine girmesiyle çok kullanışsız bir şekilde türetilmekteydi. Doğrusal eşdeğişim ilkesi tüm bu biçimlere cevap verir.

Eşitlik (2.15)'de ki keyfî bir $L(n)$ temeli için, $I = |e^\mu\rangle\langle e_\mu|$ kullanılarak temel-değişmezi ele geçer.

$$E_{(HMO)} = Tr |e^\mu\rangle\langle e_\mu| \rho |e_\nu\rangle\langle e^\nu| h |e^\tau\rangle\langle e_\tau| = \rho_{\mu\nu} h^{\nu\tau} \delta_\tau^\mu \quad (2.17a)$$

($Tr | \rangle\langle | = \langle | | \rangle$ kullanılarak) ya da,

$$E_{(HMO)} = \rho_{\mu\nu} h^{\nu\mu} = \rho^{\mu\nu} h_{\nu\mu} = \rho_\nu^\mu h_\mu^\nu \quad (2.17b)$$

Bu aynı $L(n)$ değişmezi ya da eşdeğişir biçim şu anda farklı temeller için yorumlanabilecek haldedir: (i) MO temelleri eşitlik (2.16b)'yi kapsar. (ii) şu anda dizey öğelerinin değerleri içinde saklı olan lakin, kaplaşımların biçimsel olarak ihmal edildiği α, β -yarı deneysel Hückel biçiminde O.N. OAO-temelleri $\{h_{\nu\mu}\} \Rightarrow h$ için. $\rho^{\mu\nu}(\text{OAO}) = \rho_{\mu\nu}(\text{OAO})$ ve $\rho_{\mu\nu}(\text{OAO}) = P_{\mu\nu} = \text{MO}$ kuramının genel ‘‘yük-bağ düzeni dizeyi’’ (charge-bond order matrix). (iii) O.N. olmayan AO temelleri için $E_{(HMO)} = (\rho^{\mu\nu} h_{\nu\mu})_{\text{AO}}$ ve $\{h_{\nu\mu}\} \rightarrow \{h\}_{\text{AO}} = (\alpha, \beta\text{-dizeyi fakat OAO'lar ile olanlardan farklı öğelerin değerleri için})$ ve

$$\rho^{\mu\nu} = \Delta^{\mu\tau} \rho_{\tau\sigma} \Delta^{\sigma\nu} \text{ (O.N. olmayan AO'lar)} \quad (2.18)$$

$P_{\sigma\tau}^{(\text{AO})}$ halen yük-bağ düzeni dizeyi $P_{\sigma\tau}$ gibi görünmektedir ancak, öğelerin değerleri artık (OAO)'dakiler ile aynı değildir. Yalnızca $\rho^{\mu\nu}$, eşitlik (2.18)'deki Δ 'ların da içinde bulunduğu gerçek $E_{(HMO)}$ 'yu $\rho_{\mu\nu} h_{\nu\mu}(\text{AO})$ 'da değil $\rho^{\mu\nu} h_{\nu\mu}(\text{AO})$ 'da verecektir.

Aşağıda gösterildiği gibi eşdeğişir biçimleme (formulation) aynı zamanda yük-bağ düzeni dizeyi öğelerinin tam hesabı için açık ifadelerde verir.

Diyeelim ki $S \in L(n)$ MO temelinden $\{|\psi_i\rangle\}$ OAO temeline $\{|e_\mu\rangle\}$ bir dönüşüm olsun.

$$|e_\mu\rangle = S_\mu^i |\psi_i\rangle \quad (2.19a)$$

ile tanımlanan S , $|e_\mu\rangle = I |e_\mu\rangle = |\psi_i\rangle \langle \psi^i | e_\mu \rangle$ ' dan ele geçer ve

$$S_\mu^i = \langle \psi^i | e_\mu \rangle \quad (2.19b)$$

olur. Benzer şekilde $|\psi_k\rangle = |e_\mu\rangle S_k^\mu$ ve

$$S_k^\mu = \langle e^\mu | \psi_k \rangle \quad (2.20a)$$

Fakat LC OAO MO katsayılarını hesaba katarak,

$$\langle e^\mu | \psi_k \rangle = c_k^\mu \quad (2.20b)$$

S 'nin O.N.'den O.N.'e oluşu nedeniyle (ve çoğu kez yalnızca gerçek alan ile iştilal).

$$S \in O(n) \subset U(n) \subset L(n) \quad (2.21)$$

Şimdi yoğunluğu ρ , eşilik (2.16)'dan bilinen MO temelinden yeni OAO temeline S 'in kullanımı ile dönüştürürüz.

$$S : \{\rho_{ij}\}_{(MO)} \rightarrow \{\rho_{\mu\nu}\}_{(OAO)} \quad (2.22a)$$

$$\rho_{\mu\nu} = S_\mu^i \rho_{ij} S_\nu^j$$

Ayrıca,

$$O.N. \rightarrow (O.N.)', S_\mu^i = S_i^\mu \quad (2.22b)$$

olur. Böylece,

$$\rho_{\mu\nu}(OAO) = c_{\mu i} \rho_{ij} c_{j\nu} \quad (2.23a)$$

(OAO) yük-bağ düzeni dizeyi $\{P_{\mu\nu}\} \equiv P$ açık bir şekilde sonuçlanır (aynı zamanda eşitlik (2.16b)'de kullanılarak) :

$$P_{\mu\nu}^{(OAO)} = \sum_{i,j \geq 1}^n (\rho^{(i)} \delta_{ij}) c_{\mu i} c_{j\nu}^+ \quad (2.23b)$$

$$P_{\mu\nu}^{(OAO)} = \sum_{i \geq 1}^n \rho^{(i)} c_{\mu i} c_{i\nu}^+$$

AO kaplaşımlarının ihmal edildiği P için adet ola gelmiş ifade (Coulson, 1961) ya da daha iyi bir yaklaşımla AO'ların OAO'lar şeklinde yorumlandığı durum.

Ayrıca eşdeğişim ilkesi, ρ 'nun O.N. olmayan AO temelleri $\{f_\mu\}$ için olan biçimi de verir. Eşitlik (2.22a) aynı görünür fakat, (2.22b) artık gerçekleşmez.

$$\rho'_{\mu\nu} = S_\mu^\nu \rho_\nu S_\nu^\mu \quad \text{AO(O.N. olmayan) (MO)} \quad (2.24a)$$

$$S_\mu^i = \langle f_\mu | \Psi^i \rangle \equiv c_\mu^i \neq c_i^\mu \quad (2.24b)$$

Burada yalnızca c_i^μ ler, standart LCAO MO katsayılarıdır. Fakat,

$$c_\mu^i = \Delta_{\mu r} c_i^{r'} = \Delta_{\mu r} c_k^{r'} \Delta^{ki} = \Delta_{\mu r} c_k^{r'} \delta^{ki} = \Delta_{\mu r} c_i^{r'} \quad (2.25)$$

olur ve $\{\Delta_{\mu r}\} \Rightarrow \Delta$ std. AO kaplaşım dizeyidir. Böylece eşitlikler (2.25) ve (2.24a)'dan aşağıdaki ifadeyi elde ederiz.

$$P'_{\mu\nu} = \Delta_{\mu r} \left(\underbrace{\sum_{i \geq 1}^n \rho^{(i)} c^{\mu i} c^{+\nu i}}_{\equiv P^0} \right) \Delta_{r\nu} \quad (2.26)$$

(AO - temelleri; O.N. olmayan)

$$\{P'_{\mu\nu}\} = \Delta P^0 \Delta$$

Sanki AO kaplaşımını ihmal edilmiş gibi, LCAO MO katsayıları açısından P^0 'ı öncelikle hesaplayarak tek eksik yoğunluğu dizeyi (yük-bağ düzeni) hesap edilir. Sonrada eşitlik (2.26)'dan kaplaşım dizeyini kullanarak P^0 'ı O.N. olmayan AO'lar için uygun bir P' 'ne dönüştürürüz.

Nicem kimyasında diğer şekilleriyle kullanışsız olan bu gibi türetmeler eşdeğişim ilkesinden kolayca çıkarılır.

3. NİCEM DÜZENEGİNDEN KİMYANIN CEBİRSEL İNŞASI. ÖKLİT 3-UZAYI ÜZERİNDE TANIMLI ESAS BAĞDEĞER YÖNEY UZAY ALANI VE HİLBERT UZAYI İLE BAĞINTILARI

3.1 Kimyasalların Dönüşümü Olarak Kimya

Temelde kimya bir ya da birkaç özdecığın ya da ögeciklerin belli bir eşiz (isomeric) topluluğunun uzayda yapısal olarak dönüşümleri ile ilgilidir. Bir özdecığın bünyesel, hendesi ya da uzaysal eşizleri 3-boyutlu uzaydaki düzenlemelerde farklılık gösterir. Born-Oppenheimer (1927) ya da ıssız (adiabatic) yaklaşımda çekirdeklerin konumlarının her bir kümesi için $\{\bar{R}_i\} \equiv R$ sabit bir eksiciksel gerilim erkesi (electronic potential energy, PE) yani $E_{\text{eksicik}}(\{\bar{R}_i\})$ vardır ve birde toplam PE yani $U(\{\bar{R}_i\})$ ki, eksiciksel dingin çekinsel itmeleri (electrostatic nuclear repulsions) de dahil eder.

Kimyasal dönüşümler, ögeciklerin eşizlerinin bir topluluğunun (ögecik numaraları korunur) gerilim erkesi yüzeyinde $U(R)$ meydana gelir. Tepkenler (reactants), ürünler, eşizler ve geçiş ara duruları $U(R)$ üzerindeki öneme haiz noktalardır.

Geçmişte nicem kuramı başlıca kendine özgü ve dingin özdeciksel yapılarla ilgilendi. Birçok yaklaşımda (Sinanoğlu, 1971) ve MET'de (Sinanoğlu, 1961,1970) eksiciksel dalga işlevi (wave function, wf) ve erke $E_{\text{eksicik}}(R)$, bir ya da daha fazla noktada $R \in \mathcal{E}_{3M}$ (3M boyutlu Öklit uzayı) belli bir an için hesaplandı.

Halbuki nitel kimyanın türetilbilmesi için \mathcal{E}_{3M} 'in gömülü olduğu (embeded) çeşitli $E_{\text{eksicik}}(R)$ 'nin ve/veya $U(R)$ 'nin pek çok farklı noktaları arasındaki geniş ilgilerin, bağıntıların anlaşılmasına ihtiyaç vardır.

Burada konu edilen yöntemle nicem kimyası, kimyanın nitel olarak sonuçlandırılması bakımından uygun bir araç olacaktır. Ayrıca bu yöntem nicel bir yöntem de genişletilebilir özelliktedir. Özellikle a) Tüm özdeciklerin inşa edildiği, böylelikle biri birleri arasındaki sürekli ve kesikli tüm ilişkilerini sergileyecekleri tekil bir yöney uzayı (bağdeğer uzayı) oluşturulacak. b) Nitel eksiciksel özellikler yörüngemsilerin aracılığı, parametre seçimleri ya da bilgisayar hesaplamaları olmaksızın geleneksel yapısal formüllerden (SF) ya da X-ışını ORTEP diyagramlarından (3 boyutlu hendesi yapılar) doğrudan elde edilecek. c) Ögeciklerin eşizlerinin bir topluluğunun tüm özdeciklerini içeren uzay, tüm eksiciksel Hamilton'ları içeren uzay haline gelecek. MO ya da VB yöntemlerinde olduğu gibi taban duru dalga

işlevlerini ya da özel yörüngesileri öncelikle elde etmek gerekmeyecek. d) Özdeciksel nicem kuramının çeşitli kavramları ve bunlara temel olan Lie cebirleri, Hilbert ve 3-boyutlu Öklit uzayındaki bakışlılık, çeşitli öbekler, yüksek rütbeli (rank) gereyler olarak çok eksicikli durular ve yeni eşdeğişim prensibi gibi çeşitli matematiksel gereçler, değer uzayı üzerine inşa edilen cebirsel yapılar halinde sistematik olarak elde edilecek.

3.2 Esas Bağdeğer Yöney Uzayı

Diğerlerinden sonsuz uzaklıktaki her bir i ögeciği bir eksiciğe sahiptir ve buna ait $\mathcal{L}_2(\vec{R}_i)$ Hilbert uzayı $\vec{R}_i \in \mathcal{E}_3$ 'de konuşlandırılmıştır. Örneğin, böyle bir hidrojen ögeciği için \vec{R}_i 'deki özyöneylemler sonsuz boyutlu $\mathcal{L}_2(\vec{R}_i)$ için tam bir taban kümesi oluşturacaktır (Çok eksicikli bir öge için taban kümesi iç çelişimsiz alan (SCF) yörüngeçleri ile başlayabilir). O zaman, ögeciklerin bağımsız bir koleksiyonu için Hilbert uzayı $\mathcal{L}_2(\vec{R}_1) \otimes \mathcal{L}_2(\vec{R}_2) \otimes \dots \otimes \mathcal{L}_2(\vec{R}_M)$ olacaktır. Bu, MO ve VB yöntemlerince ima edilen uzaydır. Her ikisi de çeşitli \vec{R}_i 'leri merkez alan $\{e_i(\vec{R}_i)\}$ ögecik yörüngeçlerini kullanır. MO'lar bunların doğrusal toplamlarını alır ve sonra çarpımlar gelir. VB ise doğrudan AO'ları çarparak başlar.

Buna karşılık fiziksel ve kimyasal fayda sağlayacak ögecikler arasındaki herhangi bir mesafede $\{\mathcal{L}_2(\vec{R}_i)\}$ 'lerin koleksiyonunun bir toplamı olarak taban kümesi fazlasıyla tamdır. Bu durum aşağıdaki "kaplaşım dizeyi" vasıtasıyla görülebilir.

$$\Delta = \{e_\mu(\vec{R}_i) | e_\nu(\vec{R}_j)\}$$

Komşu ögeciklerin en düşük AO'ları çok kaplaşmasa dahi daha yüksek yörüngeçler kaplaşacaktır ta ki tekil bir Δ 'ya varıncaya dek.

Biri birlerine yakın ögeciklerin bir kümesi için, gerçekten de tek $\mathcal{L}_2(\vec{R}_i) = \mathcal{L}_2$ alınabilir ve tekil ögecik taban kümesi sadece \vec{R}_i 'nin çevresinde değil \mathcal{E}_3 'ün herhangi bir yerinde herhangi bir dalga işlevini kapsar. Fakat bu pratik değildir. $\mathcal{L}_2(\vec{R}_i)$ için bir taban bağlamında $\vec{R}_{i,1}$ 'de bir AO'nun açılımı çok yavaş yakınsar.

Bir özdeciğin ya da eşizlerin bir topluluğu için herhangi bir bağdeğer kabuğu tek eksicik dalga işlevinin tek ve fazlaca tam olmayan tabanı her bir ögeciğin bağdeğer AO'larından (n_i) elde edilir şöyle ki; H için $n_i = 1$, {B,C,N,O,F} için $n_i = 4$ ve geçiş metalleri için 9, bunlar

sırasıyla $\{1s\}$, $\{2s,2p\}$ ve $\{3d,4s,4p\}$ v.b. ye karşılık gelir.

$|\bar{R}_i - \bar{R}_j|$ tipik uzaklıkları için bağdeğer kaplaşımları $\{\langle e_\mu(\bar{R}_i) | e_\nu(\bar{R}_j) \rangle\} < 1$ 'dir ve sonlu boyutlu Δ tekil değildir (Sinanoğlu, 1974).

Nitel kimyanın tamamına yakınında bir özdecığın ya da tepkiyen bir topluluğun taban ve uyarılmış değer kabuğu durularına gereksimim vardır. Böylece, ilk olarak nitel amaca yönelik olarak kendimizi sonlu (n)-boyutlu yöney alanı $V_n(\bar{R})$ 'ye sınırlayacağız. m adet öğecik için $i \in \{1, 2, \dots, m\}$ olmak üzere;

$$V_n(\bar{R}) = V_{n_1}(\bar{R}_1) \oplus V_{n_2}(\bar{R}_2) \oplus \dots \oplus V_{n_m}(\bar{R}_m) \quad (3.1)$$

Burada, $R_i \in \varepsilon_3$ 'ü merkez alan V_{n_i} için bir taban teşkil eden AO'ların her bir n_i bağdeğer kabukları ile $V_n(\bar{R})$ doğrusal yöney uzayının boyutu $Dim V_n(\bar{R}) = n = \sum_{i=1}^m n_i$ olarak $\bar{R}_i \in \varepsilon_{3m}$ konbiçim noktasında tanımlanır (configurational point). Tüm $\bar{R}_i \in \varepsilon_{3m}$ ve $\bar{R} = \sum_{i=1}^m \bar{R}_i$ için $\{V_n(\bar{R})\}$, bizim *esas bağdeğer yöney uzayımız* $\{V_n(\bar{R})\}$ 'yi tanımlar.

$\{\bar{R}_i\}$ uzaysal konbiçimine sahip özdecik (ya da tepkiyen topluluk) şeklini ε_3 'de değiştirirken, boyutu $Dim = 3m$ olan yöney $\bar{R} \in \varepsilon_{3m}$, bir başka yöneye dönüşür $\bar{R}' \in \varepsilon_{3m}$ ve $V_n(\bar{R}) \rightarrow V_n(\bar{R}')$.

Bu şekilde her \bar{R} için yöney uzayları $\{V_n(\bar{R})\}$ 'ler biri birleri ile eşbiçimlidir (isomorph). Öyleki;

$$V_n(\bar{R}) \sim V_n(\bar{R}') \sim V_n(\bar{R}'') \dots \quad (3.2)$$

ve tüm bu uzaylar sonuçta ölçün (standard, std) haline getirilmiş doğrusal bir yöney uzayı $\ll V_n \gg$ ile herhangi bir R 'ye bağlı olmaksızın eşbiçimlidir. Bundan sonra eğer çift parantezleri ya da (\bar{R}) 'yi ihmal edersek kısaca V_n yazarak $\ll V_n \gg$ ima olunacaktır.

3.3 Tek Eksicik Bağdeğer Kabuğu Hamilton'u ve İkili Uzay Alanı $\{V_n(\bar{R}) \times V_n^*(\bar{R})\}$

Çekirdeklerin sabit konumlarının (positions) $\{\bar{R}_i\} \rightarrow \bar{R}$ her bir uzaysal konbiçimleri için, özdecik ya da topluluğa ait bir etkili tek eksicik Hamilton'u $h(\bar{R})$ vardır. h bilindik 2- ya da 3-boyutlu Hückel yöntemi ya da daha tam ve kesin bir yöntem h^{eff} olabilir.

Bağdeğer yöney uzayı alanı üzerinde h 'in temsili aşağıdaki şekilde elde edilir.

$$I = \sum |e_{\mu}(\bar{R}_i)\rangle\langle e_{\nu}(\bar{R}_j)| \quad (3.3)$$

h üzerine etkirse:

$$h(\bar{R}) = IhI = \sum \beta_{\mu\nu}(\bar{R}) |e_{\mu}\rangle\langle e_{\nu}| \quad (3.4)$$

Burada,

$$\beta_{\mu\nu}(\bar{R}) \equiv \langle e_{\mu}(\bar{R}) | h | e_{\nu}(\bar{R}) \rangle \quad (3.5)$$

Hückel ("HMO") yönteminin alışıldık versiyonundaki gibi varsayarak,

$$\langle e_{\mu}(\bar{R}) | e_{\nu}(\bar{R}) \rangle = \delta_{\mu\nu} \quad (3.6)$$

Gerçekte etkileşen komşu ögecikler için AO'lar artık karşılıklı olarak dikey değil fakat HMO yöntemi (ve de VB) böyle olduğunu varsayar. Buna rağmen biçimleme (formulation) $V_n(\bar{R})$ için dikey olmayan tabanlarda da kolayca gerçekleşebilir.

Eşitlik (3.3)'de, $V_n(\bar{R})$ üzerindeki birim işler I , aynı zamanda tam Hilbert uzayından bağdeğer kabuğu uzayına $\mathcal{L}_2(\bar{R})$ bir izdüşümdür de. Sonuçta eşitlik (3.4)'deki IhI aslında $(V_n \times V_n^-)$ üzerine izdüşülen tam h 'tır. $\{\beta_{\mu\nu}\} \in$ gerçek veya karmaşık alan olmak üzere.

Eşitlik (3.4-3.6)'da ki $h(\bar{R})$, $V_n(\bar{R})$ üzerindeki bir karma gereydir ya da ikil (dyad).

$$h(\bar{R}) \in V_n(\bar{R}) \times V_n^+(\bar{R}) \quad (3.7)$$

Ayrıca her bir taban ikillerini $|e_{\mu}\rangle\langle e_{\nu}|$, $V_{(n^2)}$ için bir taban olarak görür isek bu, $V_{(n^2)}(\bar{R})$ üzerinde bir yöneydir de. Sonuçta özdecüğimizin (ya da tepkiyen topluluğun) çeşitli uzaysal konoluşumları için $\{h(\bar{R})\}$, i) ε_{3m} üzerinde bir ikil alanı ve/veya ii) ε_{3m} üzerinde bir yöney alanı teşkil eder. Eğer her bir $h(\bar{R})$ 'yi ölçünleştirilmiş yöney uzayı $\ll V_n \gg \times \ll V_n^- \gg \equiv V_n \times V_n^-$ üzerine dönüştürsek tüm eşiz özdecikleri aynı ikil uzayına ait kılmış oluruz. Bir seçenek olarak $V_{(n^2)}(\bar{R})$ yöney uzayında (Dim = n^2) bir yöney olarak gördüğümüz her bir $h(\bar{R})$ 'yi std. $\ll V_{(n^2)} \gg \equiv V_{(n^2)}$ üzerine de dönüştürebiliriz.

Sonuçta, farklı yapıları ve özdecikleri biri birleriyle ilişkilendirebileceğimiz, eksiciksel gerilim erkesi yüzeyi boyunca ögeciklerin bir topluluğunun tüm eşizlerinin uzaysal düzenlenişlerini içeren tek bir doğrusal yöney uzayını (ya da tek bir ikil uzayı) elde ederiz. Her bir özdeciksel yapı için Eşitlik (3.4)'den, AO'temsili Hermit dizeyi $\{\beta_{\mu\nu}\}$ (O.N. AO

taban) olan bir $h(\bar{R})$ vardır. β 'nin öğeleri aynı zamanda $V_{(n^2)} \equiv V_\beta$ deki yöneyin ($\equiv \beta$ -yöneyi) katsayılarıdır. β -katsayıları, $h(\bar{R})$ std. $(V_n \times V_n^*)$ ya da std. V_β içine dönüştürüldüğünde değişmeden kalır.

Tüm eşiz yapıların $\{h(\bar{R})\}$ kümesi $V_n \times V_n^*$ uzayını (nede V_β) kapsamaz. Bu aynı zamanda $R \in \varepsilon_{3m}$ 'in ε_3 içine gömülmesi sebebiyledir. Gerçek ya da karmaşık alanlardan alınan herhangi n^2 adet sayıların kümesi V_β 'de bir yöney tanımlar. Fakat böyle bir yöneyin bir $h(\bar{R})$ 'ye ya da bir özdeciğe karşılık gelmesi gerekmez. İlk olarak $\beta_{\mu\nu} = \beta_{\nu\mu}$ alınmalıdır. İkincisi, $\beta_{\mu\nu_j}$ ($i \neq j$) öğecikler arası mesafenin $R_{ij} = |R_i - \bar{R}_j|$ bir işlevidir. $\beta_{\mu\nu_j}$ ($i \neq j$) sayıları yalnızca $n = 1, 2, 3$ veya 4 için keyfi olabilir. Dört öğecikli büyükçe (cluster size) boyutun ötesinde tüm R_{ij} 'ler bağımsız değildir. Fakat ε_3 'de olası yapılara kısıtlanırlar.

Sonuçta, ε_3 -uyumlu (bağdaşık) β -yöneyle $(\leftarrow \{h(\bar{R})\}; \{\bar{R}_i\} \rightarrow \bar{R})$ $V_{(n^2)} = V_\beta$ 'de $\text{Dim} \langle n^2 \rangle$ nin bir ya da daha fazla çeşitli doğrusal olmayan türlerini oluşturur.

Bir özdeciğin yapısından (ya da yapısal kimyasal formüllerden) doğrudan hareketle onun eksiksel, nicem ve kararlılık özelliklerine gelebilmek için β -yöneyle $(\leftarrow \{h(\bar{R})\})$, belli türe ait belli bir β -yöneyle nazaran sınıflandırma ihtiyacındayız. Bu sınıflandırma ileriki bir bölümde verilmektedir ve özdeciklerin 3-boyutlu yapılarının yeniden düzenlenmelerinin ve tepkimelerinin nitel olarak ne şekilde olacağına dikkat çeken bir kimyasal dönüşüm kuramının temelini oluşturacaktır.

4. ÖZDECİKLERİN EKSIKSEL YAPILARININ VE DİĞER ÖĞECİK TOPLULUKLARININ BİRİMSEL OLMAYAN SINIFLANDIRILMASI

Amacımız farklı özdecikleri biri birleriyle ilişkilendirmek. Öğeciklerin aynı eşiz topluluklarından oluşan bir ya da daha fazla özdecığın ε_3 'de (Öklit 3-uzayı) üç boyutlu uzaysal konoluşumları değişirken, eşizleşirlerken, tepkimeye girerlerken ya da diğer özdecikleri oluşturmak üzere yapıları yeniden düzenlenirken, nitel eksiksel özelliklerin nasıl değişeceğini anlamak için, doğrudan nicem düzeneğinden faydalanarak sonuçlar elde etmeye ihtiyaç duyarız.

Bu amaca binaen iki yeni kavram verilmiştir. Birincisi, esas bağdeğer ikil (dyad) uzay alanı (Sinanoğlu, 1984b) ve ikincisi, genel anlamda nicem düzeneği için ve özellikle özdeciklerin ve diğer karma öğecik topluluklarının nicem kuramı için yapısal eşdeğişim ilkesi (Sinanoğlu, 1984a).

Önceleri özdeciksel nicem düzeneğinin temel amacı nokta öbek kuramı (point group theory) (Wigner, 1931) ve uzaysal bakışlılık (spatial symmetry) (Cotton, 1971) idi. Fakat bunlar çok özel özdeciklerin özelliklerine daha uygundur. Ayrıca, hesapsal yöntemlerde belli bir zamanda belli bir hendesi ile kısıtlıdır.

Bu kısımda öğeciklerin eşiz bir kümesinin tepkiyen topluluklarının (reacting assemblies ,RA) ya da özdeciklerin, herhangi bir uzaysal bakışlılıktan bağımsız olarak ne şekilde biri birleriyle ilişkilendirilebileceğini göreceğiz. Önemli eksiksel indisler genelde birimsel olmayan dönüşümler altında belli eşdeğerlik sınıflarına sınıflandırılan özdecikleri karakterize edecek.

4.1 Bir Özdecığın Eksiksel İndisleri Bakışından Bağımsız Değişmezlerdir

m-öğecikli bir eşiz topluluğun yani, belli bir öğecik topluluğu ya da bir özdecik M'in, uzaysal bir konoluşumuna, ε_3 'deki her bir $\{\bar{R}_m\} \equiv \{\bar{R}\}$ 'ye, tam bir eksiksel Hamilton $H_{\text{eksiksel}}(\{\bar{R}\})$ karşılık gelir ve bu da bağımsız eksiklik yaklaşımına yani $h_{\text{IMO}}(\{\bar{R}\})$ 'ya dönüştürülür.

Belli bir M için $h(\{\bar{R}\})$ 'nin eşdeğişir biçimi aşağıdaki gibidir.

$$h = \beta_{ij} |e'\rangle \langle e'| \equiv \beta_{ij} A^p \quad (4.1)$$

Başlangıçta doğrusal tabanlar $\{|e_i\rangle\}$ genelde birim dikey olmayan (non-O.N.) fakat doğrusal olarak bağımsız, bağdeğer uzayı (Sinanoğlu, 1984) öğecik yörüngeçlerinden $\{AO(\bar{R})\}$ oluşur.

Tabanlar üzerinde β alışlageldik 2D ya da 3D Hückel düzeyidir. Esas β taban ile değişecek olsa da buradaki eşitlik herhangi bir doğrusal taban için sağlanır (Sinanoğlu, 1984b).

Genel doğrusal öbeğin (burada gerçek alan üzerinde alıyoruz) herhangi bir elemanı altında $S \in L(n)$, $n = \# \{e_i\}$ ($n \geq m$ genelde çok eksicikli öğecikler için, eşdeğerlik noktalı öğecikler için ise $n=m$),

$$S : \{\beta_{ij}\} \rightarrow \{\bar{\beta}_{kl} = S_i^k \beta_{ij} S_j^l\} \quad (4.2a)$$

β eşdeğişir biçimde dönüşürken $\{A^{\nu}\}$ tersdeğişir biçimde dönüşür:

$$S : \{A^{\nu}\} \rightarrow \{\bar{A}^{kl} = S_i^k A^{\nu} S_j^l\} \quad (4.2b)$$

eşitlik (4.1)'de ki h 'ın kendisi ise, nicem düzeneğinin doğrusal birleştirme ilkesince mümkün kılınan doğrusal eşdeğişim prensibi tarafından ifade edildiği gibi, bu şekildeki herhangi bir dönüşüm altında değişmez kalır.

Eşitlik (2a)'da gördüğümüz gibi bir özdecik ya da bir diğer M 'e ait $h\{\bar{R}\}$, kullanılan doğrusal tabana bağlı olarak bir çok farklı β dizeyince temsil olunabilir.

Özdeciklerin geleneksel nicem kuramında bir M 'yi $\{AO(\bar{R})\}$ taban üzerinde yalnızca bir tek β temsil eder. Bu eşdeğişir olmayan ve tabana özel $\beta \equiv \beta^{AO}$ özellikle, β^{AO} 'yu değişmez kılan bakışlılık işlemlerinin (symmetry operations) dönüşümleri üzerinde ilgi görmüştür. Bunlar $\{\bar{R}\}$ -sabit nokta öbek bakışlılarıdır \mathcal{G} (Cotton, 1971).

$S_{\xi} \in \mathcal{G}$ elemanları aşağıdaki gibi sonuçlar verir.

$$S_{\xi} : \beta^{AO} \rightarrow \beta^{AO} \quad (4.3)$$

(yani $[\beta^{AO}, \mathcal{G}] = 0$ çünkü, $S_{\xi}^{-1} = S_{\xi}^{-}$) daha genel anlamda β , $L(n)$ 'nin bir yörüngesi (matematiksel anlamda) boyunca değişirken, h 'ın kendisi değişmez kalır.

Eşitlik (4.3), eşitlik (4.2a)'nın özel bir halidir. Çünkü,

$$\mathcal{G} \in L(n) \quad (4.4)$$

\mathcal{G} -işlemleri aslında ε_3 'deki bir hendesi nesne (object) $\{\bar{R}\}$ 'nin bakışlılarıdır. $\{\bar{R}\}$, \mathcal{G} altında değişmediğinden β^{AO} 'da değişmez ve bunla doğrudan bağıntılıdır ve $\{\bar{R}\}$ tarafından saptanır.

Böylece eşitlik (4.2)'nin çok daha özel halleri ortaya çıkar.

a) Eğer S 'nin nokta öbek işlemi olmadığı ($S \notin \mathcal{G}$) bazı S 'ler altında fakat,

$$S \in O(n) \text{ veya } U(n) \text{ ve} \quad (4.5)$$

$$S: \beta^{AO} \rightarrow \beta^{AO}$$

ise, β^{AO} 'nun tayfında $\{\lambda_i\}$ kazara soysuzlaşmalara (accidental degeneracies) yol açan bir "gizli" bakışımhlılık ("hidden" symmetry) olduğu açığa çıkar. Bu gizli bakışımhlılıklara \mathcal{E}_3 'deki uzaysal bakışımhlılığa kıyasla Hilbert uzayı bakışımhlılığı diyebiliriz (Sinanoğlu, 1984c).

b) Eğer ki bazı S 'ler için öyle ki,

$$S \in O(n) \text{ yada } U(n) \text{ fakat} \quad (4.6a)$$

$$S: \beta^{AO} \rightarrow \beta'$$

ise, $S = S_U \in U(n)$ olur, bu sebeple $S_U^{-1} = S_U^+$.

$$\beta' = S_U \beta^{AO} S_U^+ \quad (4.6b)$$

ve

$$A = (S_U^+) A S_U^{-1}$$

böylece eşitlik (4.1)'deki h 'in kendisi bizim "doğrusal değişmezimizin" özel bir hali olarak birimsel olarak değişmezdir.

Eşitlik (4.6b) den (b) durumu için $\beta' S_U = S_U \beta^{AO}$ ve (a) durumu ile kıyaslırsak $[\beta^{AO}, S_U] = 0$.

Her iki durumda da β 'nin tayfı $\{\lambda_i\}$ eşitlikler (4.6a) ya da (4.6b) altında değişmeden kalır.

O.N. olmayan tabanlarda doğrusal eşdeğişim ilkesi ile de bu şekilde davranmalıdır. Eşitlik (4.1) ve (4.2)'deki gibi keyfi birimsel olmayan $S \in L(n)$ altında h ve özdeğerleri değişmezdir. Bunlar fiziksel olarak önemli nesnelere β 'lar ve belli bir β 'nın tayfı, diğer taraftan tabana bağımlıdır.

Bir $S \in L(n)$ 'den sonra sonuçlanan β öyle ki, $\beta = \beta^{AO}$ genellikle O.N. olmayan tersdeğişir bir taban üzerinde h 'in eşdeğişir temsilidir.

Verilen keyfi bir β , acaba h 'ı O.N. olmayan bir tabanına rağmen temsil edebilir mi? Bu kısmın sonu bu sorunun cevabının doğru olduğunu gösterecektir.

Doğrusal eşdeğişim ilkesi karmaşık alan üzerindeki $S \in L(n, \mathbb{C})$ ile bağıntılı tüm tabanları aynı duruma sokar. Buradaki gibi kendimizi eğer gerçek alan üzerindeki $L(n, \mathbb{R})$ 'ye sınırlandırırsak

dahi başlıca pratik öneme haiz sonuçlar elde edilir.

$\{\beta_i\}$ 'ler eşdeğişirken $L(n, \mathbb{R}) \equiv L(n)$ taban değişimlerinin değişmezleri h ve bunun özdeğerleridir.

β taban ile değişirken, bu β 'nin özdeğerleri yani, $\{\lambda_i^\beta\}$ 'ler değişir. Herhangi bir $\{\beta\}$ 'nin artı, sıfır ve eksi özdeğerlerinin sayısı yani, $LPI \equiv$ "düzey biçit dizini" (level pattern indices) $\equiv \{n_+, n_0, n_-\}$ kullanılan $L(n)$ -tabanından bağımsızdır.

Bazı $L(n)$ - tabanları üzerinde h 'ı temsil eden herhangi iki β ' ya "L-eşdeğer" ya da kısaca "L" deriz.

"L" bir eşdeğerlik bağıntısıdır yani a) $\beta \underline{L} \beta', \beta' \underline{L} \beta$; b) $\beta \underline{L} \beta', \beta \underline{L} \beta'', \beta' \underline{L} \beta''$; c) $\beta \underline{L} \beta$ ispat: eşitlik (4.2a)'dan görülür ve $SS' = S'' \in L(n)$ bir öbek oluşturur.

Sonuç olarak, O.N. ya da O.N. olmayan doğrusal tabanlarda aynı h 'ın tüm $\{\beta\}$ temsilleri bir ve yalnızca bir L-eşdeğerlik sınıfına aittir.

Özel β 'ların herhangi biri mesela β^{AO} , bu sınıfı karakterize edebilir. Fakat özellikle daha uygun bir sınıflama β^{LPI} ile olur. Yani köşegen üzerindeki artı ya da eksi ve sıfır olanlar.

β 'lar göz önüne alındığında bir özdecik için LPI, eğer AO'lar O.N. değilse (ve değildir de) ve taban değişimleri ile β^{AO} 'dan farklı olan h 'ın gerçek özdeğerlerinden daha esaslı ve önemli indislerdir.

Pratikte kimyacılar tarafından nitel olarak kullanılan geleneksel MO kuramlarının çoğu ile amaç, özdeğerlerin rakamsal değerlerini tespit değil (bunlar parametre seçimlerine dayanır ve v.s.) bağ yapan $(\alpha + \beta)$, bağ yapmayan $(\lambda_\beta^{AO} = 0)$ ve bağ karşıtı $(\alpha - \beta)$ yörungeçlerin türlerini yani $\{n_+, n_0, n_-\} \equiv LPI$ belirlemektir.

Az önce sorduğumuz soruya şimdi geri dönersek açık ve net bir şekilde görmek mümkün olacaktır ki; \mathbb{R} üzerinde $n \times n$ bir dizey olan keyfi bir β eğer ki h ile aynı LPI'a sahipse h 'ı ilgili bu tabanda temsil eder. Bir başka deyişle h ile aynı LPI'a sahip olan bu β , h 'ın ilgili taban için bir temsilidir

4.2 Farklı Özdeciklerin Ya da Toplulukların Eşdeğerlik Sınıflarına Ayrıştırılması

M_I ve M_{II} , sırasıyla h_I ve h_{II} 'lara sahip sabit hendesilerdeki eşiz özdecikler ya da özdecik

öbekleri olsunlar. M_I (ya da h_I)'i temsil eden \mathbb{R} üzerindeki tüm $n \times n$ $\{\beta\}$ 'ler bir L-eşdeğerlik sınıfına (C_I) düşerler (bunlar aynı L-yörüngesi üzerindedir). Benzer şekilde $\{\beta; h_{II}\}$ ve C_{II} için.

M_I ve M_{II} arasındaki bağıntı için yalnızca iki durum söz konusu olabilir. a) $(LPI)_I \neq (LPI)_{II}$ ise $C_I \neq C_{II}$ olur ve terside doğrudur. O zaman herhangi bir tabandaki β_I herhangi bir tabanda ki herhangi bir β_{II} 'ye eşit olmaz. b) varsayalım ki, bir tabandaki bir β_I diğer bir tabandaki bir β_{II} ile aynı olsun. O zaman $(LPI)_I = (LPI)_{II}$; $C_I = C_{II}$ ve M_I ve M_{II} özdecikleri aynı eşdeğerlik sınıfında olacaktır. $M_I \underline{\underline{L}} M_{II}$; $h_I \underline{\underline{L}} h_{II}$ (iki öge ya farklı eşdeğerlik sınıflarında olur ya da iki yörünge β 'da kesişir ve de yörüngeler tek ve aynıdır. Çünkü, her bir β bir ve yalnızca bir L-sınıfına ait olabilir.

Sonuçlar : Eşizlerin bir topluluğunun üyeleri $\{M\}$ 'ler farklı L-eşdeğerlik sınıflarına $\{C_i\}$ sınıflandırılır. Her bir M (ve buna ait h) bir ve yalnız bir C_i 'ye aittir. Her bir sınıf farklı bir LPI tarafından karakterize edilir. Aynı LPI'a sahip özdecikler (ya da kimyasal olarak kararsız öbekler) herhangi doğrusal bir tabanda aynı sınıftadırlar.

Diyelim ki M_I ve M_{II} aynı L-sınıfında ($M_I \underline{\underline{L}} M_{II}$) olsunlar ve β_I^{AO} geleneksel Hückel dizeyi M_I olsun. Genelde β_{II}^{AO} fakat, $\beta_I^{AO} \underline{\underline{L}} \beta_{II}^{AO}$ olması sebebiyle M_{II} için genel olarak O.N. olmayan bir taban olacaktır öyle ki, bu tabanda h_{II} 'nin temsili $\bar{\beta}_{II} = \beta_I^{AO}$ olur. Diğer bir deyişle, II için öyle bir doğrusal taban bulunabilir ki, $\bar{\beta}_{II}$ 'yi temsil eden çizit, M_I 'in yani β_I^{AO} 'nun 2D ya da 3D Hückel çiziti ile aynı görünür.

Eğer M_I ve M_{II} biri birleriyle " $\underline{\underline{L}}$ " ise, "eş-LPI'lı" özdecikler ya da ögecik öbekleri olarak adlandırılabilir.

Tepkimeye giren ögeciklerin ya da özdeciklerin ya da her biri sabit hendesili dinim özdeciklerin eşizlerinin bir topluluğunun üyeleri sonuçta eşdeğerlik sınıflarına LPI'ları vasıtasıyla sınıflandırılmış olur. Özdeciklerin nitel kimyası parametre seçimleri olmaksızın ve bilgisayarlarda detaylı nicem hesaplamaları yapılmaksızın doğrudan bu sınıf yapılarından yola çıkılarak değerlendirilebilir.

5. ÇİZİTLERİN YAPISAL EŞDEĞİŞİMİ

Yüksek rütbeli gereyler, doğrusal ve doğrusal olmayan işleri içeren cebirsel yapılar ilişkilendirilerek çeşitli tipte çizitler ile temsil edilir. Hilbert uzayı üzerindeki doğrusal işlerler özel bir öneme haizdir. Farklı çizitler genelde birim dikey olmayan ve kullanılan tabana bağımlı olan aynı işleri temsil eder. Bu şekildeki çizitlerin tümünün bir eşdeşlik sınıfına ait olduğu gösterilmektedir ve “yapısal olarak eşdeğişir” olarak adlandırılır. Birim dikey olmayanlarda dahil olmak üzere herhangi bir taban değişimi altında değişmez olan özdeğerler ilgili önemli indisler her bir sınıfı karakterize etmenin bir yoluna olanak sağlar. Verilen kurallar, yapısal olarak eşdeğişir çizitlere ve bunlardan basit işlemlerle ne şekilde önemli indisleri elde edeceğimizi gösterir. Özdeciklerin ve tepkimelerin nicem kuramını içeren çeşitli alanlardaki uygulamalara örnekler verilmektedir.

Bir çizit noktaların (köşelerin) ve çizgilerin bir kümesinin üst üste binmesiyle (superposition) oluşur. Çizgiler sayısal kuvvetlere sahiptir. Çizgiler yöne haiz ise yönlü çizitler (di-graph) yönlü değil ise yönsüz çizitler elde edilir (Sinanoğlu, 1984d).

Çizitlerin sayma, renklendirme gibi bir çok alanda kullanışlı uygulamaları vardır (Harary, 1969; Wilson, 1972; Trudeau, 1976; Balaban, 1976). Lakin, çizitler ve bunların cebirsel ilingesi (algebraic topology) arasında oldukça büyük bir gedik mevcuttur (Sinanoğlu, 1984d).

Aşağıda sunulacak kuramda olduğu gibi, eğer bazı cebirsel yapılar ile çizitler ilişkilendirilir ise bunların kullanışlılığı oldukça genişletilir. Tanıtılan yeni kavramlar, özellikle çizitlerin “yapısal eşdeğişimi”, ilişkisiz çizitleri biri birleriyle açık bir şekilde ilişkilendirecek ve bunları özdeciklerin eksiksiz yapı kuramı için belli eşdeşlik sınıflarına sınıflandıracaktır.

Öklit n -uzayında ya da örneğin, Hilbert uzayının sonlu boyutlu alt uzayında kesikli (discrete) ve değişmez (rigid) hendesi nesne bakışlılığına ve $O(n)$ ya da $U(n)$ 'in alt öbeklerinde ya da bunların kendilerinde değişmez özelliklere sahiptir (Hamermesh, 1964). “Yapısal eşdeğişim” ilkesinde, n -uzay üzerinde kurulu çizitlerin bakışlılığına sahip olması gerekmemektedir. Buna karşılık biri birlerine çok daha genel dönüşürler. Bu durum, daha önce verilen doğrusal eşdeğişim ilkesinden gelir.

Öncelikle cebirsel yapıları çizitler ile ilişkilendirilmesini ve bunların temsilini, sonrada basit kullanıma sahip bazı kuralların nasıl türetildiğini ve bu kurallarla yapısal olarak eşdeğişir çizitlerin verilen bir çizitten ne şekilde ele geçeceğini verecek ve böylece, bu çeşit çizitlerin bir sınıfının uzaysal ya da Hilbert uzayı bakışlılığından daha genel olan değişmezlerini saptayacağız.

5.1 Cebirsel Yapılar ve Bunlara Ait Çizitler

V_n için birim dikey (O.N.) ya da birim dikey olmayan (non-O.N.) bir taban olsun. Burada V_n 'yi birçok uygulamaları kapsayan gerçekte alan \mathbb{R} üzerinde yani, $V_n \equiv V_{n,\mathbb{R}}$ alacağız.

Her bir $|e_i\rangle$ 'yi bir nokta (bir köşe) ile ilişkilendiririz (Daha kesin olarak, $|e_i\rangle$ 'ye bir "dış köşe" (out vertex) $\bullet \triangleright$ ve $\langle e_i|$ 'ye yani ekleniğine de (adjoint) bir "içe köşe" $\triangleright \bullet$ denk gelir).

V_n üzerinde doğrusal bir işler yani Q , n^2 -terimli \mathbb{R} üzerinde bir ikildir (dyad).

$$Q = q_{ij} |e_i\rangle \langle e_j|; \quad q_{ij} \in \mathbb{R} \quad (5.1)$$

Böyle işlerler "L-değişmezleridir". Yani herhangi bir doğrusal tabandan bağımsızdırlar (Sinanoğlu, 1984a) ve herhangi bir $S \in L(n, \mathbb{R})$ doğrusal öbek ($\equiv "L"$) altında $\{A^j \equiv |e_j\rangle \langle e_j|\}$ tersdönüşür şekilde değişirken, $\{q_{ij}\}$ eşdönüşür şekilde dönüşür.

$|e_i\rangle \langle e_j|$, yönlü bir çizgi ile i 'den j 'ye ilişkilendirilir ise, bir Q , bir yönlü çizitle (digraph) G_D temsil olunur. Örneğin, $Q = A^{12} + 2A^{23} + 0.6A^{13}$ için,

$$Q \sim G \quad \begin{array}{c} 2 \\ \nearrow \\ 1 \\ \searrow \\ 3 \\ \text{-0.6} \end{array} \quad (5.2)$$

Eğer Q kendine-eşlenik bir işler ise, o zaman her bir (i,j) için, Q 'da bir bakışimli toplam (symmetric combination) vardır.

Öyle ki; $A^{(ij)} \equiv |e_i\rangle \langle e_j| + |e_j\rangle \langle e_i|$,

$$qA^{(ij)} \sim 1 \begin{array}{c} \overset{q}{\curvearrowright} \\ \underset{q}{\curvearrowleft} \end{array} 2 \quad (5.3a)$$

böyle bir Q için Eşitlik (5.3a) bir (yönsüz) çizgi ile değiştirilir.

$$qA^{(12)} \sim 1 \begin{array}{c} \overset{q}{\longrightarrow} \\ \longleftarrow \end{array} 2 \quad (5.3b)$$

Sonuçta Hermit işleri Q yönsüz çizitlere G , sahiptir. G 'nin bir çizgisine bir "kuvvet" atanmamış ise, $q = +1$ olacağı ima edilecektir.

Q , G_D ya da G 'de kulaklar ortaya çıkaran dik ikiller $A^i = |e_i\rangle \langle e_i|$ (toplam yok) içerebilir.

Örneğin,

$$Q = q_1 |e^1\rangle\langle e^1| + q_{12} |e^1\rangle\langle e^2| \sim \begin{array}{c} \text{q}_1 \curvearrowright \\ \text{---} \text{---} \text{---} \\ 1 \quad \text{q}_{12} \quad 2 \end{array} \quad (5.4a)$$

$$Q' = q_1 |e^1\rangle\langle e^1| + q_{12} A^{(12)} \sim \begin{array}{c} \text{q}_1 \curvearrowright \\ \text{---} \text{---} \text{---} \\ 1 \quad \text{q}_{12} \quad 2 \end{array} \quad (5.4b)$$

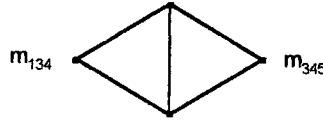
Yönlü bir kulak iki şekilde büküldüğünden yani \curvearrowright ve \curvearrowleft ; $\text{O} (= 1/2 \curvearrowright + 1/2 \curvearrowleft)$ ye eşdeğerdir.

1,1-gereyler, geleneksel çizit kuramındaki benzer olarak çizitlerle temsil olunabilir lakin, yüksek mertebeden karma gereylerin cebirsel yapısı birkaç farklı tip çizitlere ihtiyaç duyar (Sinanoğlu, 1991a,1991b)

Nicem kuramında N-parçacıklı durular örneğin N =3 için $|\Psi\rangle$,

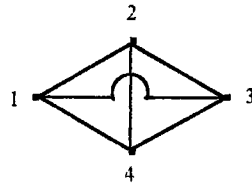
$$|\underline{\Psi}\rangle = m_{1jk} |e^j\rangle|e^k\rangle|e^l\rangle \quad (5.5)$$

$T^{3,1,1}$ ü kullanır. Bu $[m_{134} |e^1\rangle|e^3\rangle|e^4\rangle + m_{345} |e^3\rangle|e^4\rangle|e^5\rangle]$ gibi iki terimin çizitinin üst üste binmesiyle aşağıdaki gibi temsil edilir.



Şekil 5.1 $T^{3,1,1}$ işlerinin çizit temsili

Okları görmezden gelerek dördüncü mertebeden gereylerin terimleri $|e_1\rangle|e_2\rangle|e_3\rangle|e_4\rangle$ aşağıdaki gibi görünecektir.



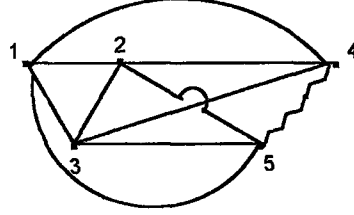
Şekil 5.2 K_4 'e ait çizit

K_4 bir tam çizittir. (3). Sonuçta verilen bir N için bir $|\Psi\rangle$ çeşitli K_n 'lerin ağırlıkça üst üste

binmesidir (superposition).

G 'deki en basit karma gerey $(1,1)$ 'deki bir kulak bir izdüşüm işlerine ve bir (ij) çizgisi $|e_i\rangle$ 'den $|e_j\rangle$ 'ye bir "kaydırma" (shift) işlerine ya da 2-değiş tokuşuna (permutation) karşılık gelir.

$(1,1)$ 'den daha yüksek mertebede gereyler için üç çeşit çizgiye ihtiyaç vardır. Örneğin $|e_1\rangle|e_2\rangle|e_3\rangle(e^4|e^5|$ bileşenleri:



Şekil 5.3 Yüksek mertebeden bir gereye ait çizit

N -ketin çarpımı bir K_n 'i, M -branın çarpımı bir diğer tam alt çizit K_m 'i oluşturur. Köşelerin iki kümesi, bir kümeden diğer $K_{N,M}$ 'yi oluşturana, tam olarak bağlanır ve tam bir çizit elde edilir. Eşdeğişir N .mertebeden gereyin (ket çarpımları) çiziti $n \leq 4$ için düzlemsel ve $N \geq 5$ için düzlemsel değildir. Benzer şekilde ters değişir N -ikil (bralar) için de geçerlidir. $N \times M$ bir karma gereyin çiziti $N, M < 3$ için düzlemsel, $N, M \geq 3$ için düzlemsel değildir. Bu Kuratowski kuramlarından (Wilson, 1972) gelir.

Buradan sonraki kısım, V_n 'in kendi üzerindeki 1,1-gereyler ve doğrusal işlerler üzerine yoğunlaşacaktır. Bunlar, sıradan çizitlerin kullanımıyla genel düzey sonuçlarından daha genel sonuçları elde edebileceğimiz bağıntıları teşkil eder.

5.2 Farklı Tabanlarda Aynı İşleri Temsil Eden Çizitler

V_n üzerindeki bir soyut doğrusal işler Q , $L(n, \mathbb{R})$ çatı değişmezidir. O.N. ya da O.N. olmayan, $\langle e_i | e^j \rangle = \delta_i^j$ olmak üzere fakat genelde $\langle e_i | e^j \rangle = \Delta_{ij} \neq \delta_i^j$, ($|\Delta| \neq 0$) belli bir L -tabanı için Q , $Q = |QI| \Rightarrow$ Eşitlik (5.1) ile temsil edilir. $Q = Q^*$ (kendine-eşlenik) varsayarsak $Q = q_{ij} A^{(ij)}$ olur. $q_{ij} \neq 0$ ise Q 'nun çizitinde bir ij -çizgisi olacaktır.

Q 'nun L -değişmezi olmasına karşın Q 'nun çiziti G L -tabanına bağlıdır. Başlangıçtaki L -tabanını bir $S \in L(n, \mathbb{R})$ ile dönüştürmek suretiyle elde edilen tüm $\{G', G'', G''', \dots\}$ "yapısal olarak eşdeğişir" şeklinde adlandırılır. Böyle tüm $\{G\}$ 'ler bir ve yalnızca bir L -eşdeğerlik

sınıfına aittir. Böyle çizitlerin bilinen bir taneden ne şekilde basit işlemlerle elde edileceği sorusuna yanıt arayacağız.

5.3 Aynı V_n Üzerinde Farklı İşlemlerin Çizitleri

V_n üzerinde Q ve P farklı L-tabanına göre yazılan ve G_Q ve G'_P çizitlerine sahip iki doğrusal işler olsun. Genelde aynı tabanda $G_Q \neq G'_P$ olduğu gibi $G_Q \neq G'_P$.

Eğer bir L-tabanı mevcutsa öyle ki üzerindeki \bar{G}_Q , bir (genelde diğer) L-tabanındaki \bar{G}_P ile aynı görünüyorsa o zaman, $Q \underline{L} P$ ya da $Q \underline{SC} P$ deriz yani Q ve P aynı eşdeğerlik sınıfındadır.

(İspat: $\bar{G}_Q \underline{L} Q, \bar{G}_P \underline{L} P; \bar{G}_Q = \bar{G}_P; \therefore Q \underline{L} P$). Böylece Q ve P 'nin (+), sıfır ve (-) özdeğerlerinin sayısı $n = n_+ + n_0 + n_-$ olmak üzere $\{n_+, n_0, n_-\}$ aynıdır ve tersi de doğrudur. Diğer taraftan eşdeğişir, tersdeğişir ve daha yüksek mertebeden gereyler ve işlemler $V_n \times V_n \times \dots \times V_n^- \times V_n^-$ üzerindeki $L(n, \mathbb{R})$ altında L-eşdeğerlik sınıflarına ayrılır.

5.4 Bir Yöneş Uzaş Alanının Farklı Yöneş Uzaşları $V_n(R)$ Üzerinde İşlemlerin Çizitleri

Özelikle özdeciklerin nicem kuramında bazı problemlerde, bir özdecikğin uzaysal konoluşumlarına karşılık gelen yani Öklit $3n$ -uzayının \mathcal{E}_{3n} , her bir R_{3n} noktasında farklı bir $V_n(R_{3n})$ vardır. Bu $\{V_n(R)\}$, R^3 den bağımsız olan bir std. V_n 'e her biri eşbiçimli olan $V_n(R)$ 'ler ile bir yöneş uzaş alanı tanımlar (Sinanoğlu, 1984b).

$Q(R)$ ve $P(R')$ sırasıyla $V_n(R)$ ve $V_n(R')$ üzerindeki işlemler olsun. $V_n(R)$ 'de bir L-tabanındaki G_Q , bir $V_n(R')$ 'de bir L-tabanındaki P 'nin bir G_P 'si ile aynı görünüyorsa o zaman Q ve P yapısal olarak eşdeğişir denir ($Q \underline{SC} P$) (İspat: $V_n(R)$ ve $V_n(R')$ dönüştürülerek, Q ve P std. V_n ve $V_n \times V_n^-$ üzerinde elde edilir).

5.5 Yapısal Olarak Eşdeğişir Çizitleri Oluşturmak İçin Kurallar

Bir V_n 'de genelde O.N. olmayan herhangi bir L-tabanı üzerindeki bir işler Q , Eşitlik (5.1) ile verilir. Doğrusal bir dönüşüm $S \in L(n, \mathbb{R})$, $|S| \neq 0$, bir işleri diğer bir L-tabanına götürür.

$$S: \{e_i\} \rightarrow \{f_i\}$$

(5.6a)

$$Q = q^j A_{(ij)} = \bar{q}^k B_{(ik)}$$

$$(B_{(kl)} \equiv |f_k\rangle\langle f_l| + |f_l\rangle\langle f_k|) \quad (5.6b)$$

$$Q = (S_i^k q^{\#} S_j^l) (S_k^r A_{(rs)} S_l^s)$$

Temel olarak eşitlik (5.6a)'daki herhangi bir S , \mathbb{R} üzerinde $\{|e_i\rangle\}$ 'lerin doğrusal bir toplamını verir. Bu nedenle, (a) bir sayı $\alpha (\neq 0) \in \mathbb{R}$ ile bir $|e_i\rangle$ 'nin artarda bir dizi çarpımıyla, (b) bir $|e_i\rangle$ 'nin bir $|e_j\rangle$ ile artarda toplamıyla ve (c) bir (i,j) çiftinin değiş tokuşlaması ile oluşturulabilir.

Bunlara karşılık gelen tersdeğişir dönümler (a'), α ile bölme (b') j 'den i 'yi çıkarma ve (c') (i,j) 'nin tekrardan değiş tokuşu ters düzende uygulanır $[S^{-1}]$.

A_{ij} 'nin L-dönüşümü aşağıdaki ile olur.

$$S: \{|e_i\rangle\langle e_j| + |e_j\rangle\langle e_i|\} \rightarrow \{|f_k\rangle\langle f_l| + |f_l\rangle\langle f_k|\} \quad (5.7a)$$

Yani,

$$S: \{A_{(ij)}\} \rightarrow S \{A_{(ij)}\} S^{-1} \quad (5.7b)$$

S bakışumlu özelliği (i,j) korur.

$S \in L(n, \mathbb{R})$, Q 'nun kendisine de uygulanabilir ve bunu $V_n \times V_n$ 'da bir başka işler \bar{Q} 'ya dönüştürür.

$$S: Q \rightarrow \bar{Q} \quad (5.8)$$

Eşitlik (5.6b)'deki Q 'yu aynı tutan bir L-tabanı değişimi ile mukayese edildiğinde, asıl değişimin yalnızca SAS^{-1} ile ya da yalnız $(S^{-1})^{-1} q (S^{-1})$ ile (fakat her ikisi ile de olmaz) gerçekleşeceği görülür.

Eşitlik (5.8) ile bağıntılı $\{Q, \bar{Q}, \dots\}$ 'lar aynı "L-yörüngesi" üzerindedir. Bunlar aynı L-eşdeğerlik sınıfındadır yani, $(Q \underline{\underline{L}} \bar{Q} \underline{\underline{L}} \dots)$ olur.

Sonuçta V_n üzerindeki çizitlerin bir kümesi $\{G\}$ şunları temsil edebilir: i) Farklı doğrusal işlemlerin bir kümesi ve/veya ii) Aynı Q 'nun O.N. ya da O.N. olmayan tabanlarda temsilleri. Her bir durumda da V_n üzerindeki tüm G 'ler L-eşdeğerlik sınıflarına sınıflandırılır. Her bir çizit bir ve yalnızca bir L-sınıfına aittir. Aynı L-sınıfının bu $\{G\}$ 'leri "yapısal olarak eşdeğersizdir".

Herhangi bir $S \in L(n, \mathbb{R})$ 'yi oluşturan eleman ter işlemler arday-öney cebirinde oldukça basit ve yalındır. Lakin bunlara karşılık gelen $\{G\}$ üzerindeki çizit işlemleri bilinmemektedir. Bunlar Hermit işlemlerini temsil eden yönsüz çizitler için aşağıda verilmiştir.

Kural-S1: G 'nin herhangi bir köşesi artı veya eksi fakat sıfır olmayan keyfi bir sayı $\kappa \in \mathbb{R}$ ile çarpılır. Bu işlem G 'nin L-sınıfını değiştirmez ($G \underline{SC} G$).

Bir i köşesini κ ile çarpmak, bu i den çıkan tüm çizgileri (veya bunların kuvvetlerini) κ ile çarpmak anlamına gelir. i deki bir kulak ise $(\kappa)^2$ ile çarpımdır.

İspat:

$$Q = q^j |e_i\rangle\langle e_j| \sim G$$

Burada örneğin $i = 1$ alırsak, diğer indeks j üzerinden toplam 1'in "yıldızını" verir, yani 1'in tüm çizgileri.

$$Q = \sum_{j=1}^n q^{1j} |e_1\rangle\langle e_j| + \sum_{i=1}^N |e_i\rangle\langle e_1| + q^{11} |e_1\rangle\langle e_1| \quad (5.9)$$

Köşe 1'i çarpmak, Q 'da $|e_1\rangle \rightarrow \kappa |e_1\rangle$ ve $\langle e_1| \rightarrow \kappa \langle e_1|$ ima eder. Böylece $\sum_{j=1}^n \kappa q^{1j} |e_1\rangle\langle e_j|$ için κ , (1)'den dışarı giden çizgileri uzatır ve $\sum_{i=1}^N \kappa q^{i1} |e_i\rangle\langle e_1|$ için κ içeri giden çizgileri uzatır. Sonuçta yönsüz çizgiler κ -uzamasına uğramış olur. Kulak ise $\kappa |e_1\rangle\langle e_1| \kappa = \kappa^2 |e_1\rangle\langle e_1|$ olur.

κ -çarpımı $S(\kappa) \in L(n, \mathbb{R})$ ile oluşan bir $SQS' = Q'$ 'dür. Sonuçta, $Q \underline{SC} Q'$.

Kural-S2: Kulaksız herhangi bir (i) köşesi, (i) 'ye doğrudan bağlantılı olmayan bir diğer (j) köşesi üzerine, taşınarak yerleştirilebilir. Orijinal çizgiler değişmeden kalır. Eğer işlem esnasında iki çizgi üst üste binerse bunların kuvvetleri cebirsel olarak toplanır.

İspat: İşlem $|e_i\rangle \rightarrow |e_i\rangle + |e_j\rangle$ ve aynı anda bra üzerinde. Bu bir elementer $S \in L(n, \mathbb{R})$ ve arday için S' 'dir. $Q = Q'$ ise böylece $Q \underline{SC} \bar{Q}$ ve $G \underline{SC} \bar{G}$.

Q' 'nin i terimleri için, yani $G(\equiv i^*)$ 'deki (i) 'nin "yıldızı",

$$i^* \equiv \sum_{k \neq i} q^{ik} [|e_i\rangle\langle e_k| + |e_k\rangle\langle e_i|]$$

$$\rightarrow i^* + \sum_{k \neq j} q^{jk} [|e_j\rangle\langle e_k| + |e_k\rangle\langle e_j|]$$

j 'nin mertebesi artar. Yeni \bar{G} , G ile yapısal olarak eşdeğışırdır.

Kural-L1: Eğer i ve $j \in G$ doğrudan bağlantılı ise ($q^j \neq 0$), i 'nin yıldızı *kural-S2* ile j üzerine yerleştirildiği zaman, j ilaveten $2q^j$ kuvvetinde bir kulağa sahip olur.

İspat: Q 'da $|e_i\rangle \rightarrow |e_i\rangle + |e_j\rangle$ (ve ardaylar) olduğunda, $q^j [|e_i\rangle\langle e_j| + |e_j\rangle\langle e_i|]$ terimi $2q^j |e_j\rangle\langle e_i|$ terimine ilave edilir.

Kural-L2: Eğer (i) , q^i kuvvetinde bir kulağa sahipse, i 'nin yıldızı (j) 'ye eklendiği zaman, q^i kuvvetindeki bir (ij) çizgisi i den j ye eklenir (burada yönsüz için $Q = Q^*$) ve ayrıca q^i kuvvetindeki kulak j 'de belirir. G deki orijinal kulaklar ve çizgiler aynen kalır. O zaman $\underline{\underline{G}}_{SC}G$.

İspat: $|e_i\rangle \rightarrow |e_i\rangle + |e_j\rangle$ ve şekilde $\langle e_i|$ için, $q^i |e_i\rangle\langle e_i| \rightarrow q^i |e_i\rangle\langle e_i| + q^i [|e_i\rangle\langle e_j| + |e_j\rangle\langle e_i|] + q^i |e_j\rangle\langle e_j|$.

Yukarıda oluşturulan doğrusal toplam işlemlerine ek olarak, bir $S \in L(n, \mathbb{R})$ 'de bazı değiş tokuşlamalar içerir, örneğin $|e_i\rangle \rightarrow |e_j\rangle$ ve $|e_j\rangle \rightarrow |e_i\rangle$. Değiş tokuşlamalar basitçe bir G üzerindeki köşe etiketlerini (labels) değiş tokuşlar. Bu bazen katı bir hendesiye etki eder fakat bir çizit olarak G nin doğasını değıştirmez.

Yukarıdaki iki yıldız ve kulak kuralı istenildiği sayıda ard arda bir G 'ye uygulanabilir. Her hangi bir $SQS^* = \bar{Q}$ sonuçta $\underline{\underline{Q}}_{SC}\bar{Q}$, Q 'nun bir G 'sine bu şekilde uygulanır. Bazı değiş tokuşlamaları da içeren herhangi bir $S \in L(n, \mathbb{R})$ bu şekilde oluşturulabilir. Aksi olarak herhangi bir yıldız- kulak işlemi birleşimi de bir $S \in L(n, \mathbb{R})$ 'dir.

Aşağıdaki yan sonuç (lemma) bazen bir G üzerindeki işlemler ile mukayese edildiğinde kullanışlı bulunabilir. *Yan Sonuç:* Eğer $G = G_1 \oplus G_2 \oplus \dots$ yani, bağlantılı olması gerekli olmayan alt çizitlerin bir üst üste binmesi ise, yıldız-kulak işlemleri (ve değiş tokuşlamalar) aynı zamanda her bir çizite uygulanabilir. O zaman $\bar{G} = \bar{G}_1 \oplus \bar{G}_2$ (*ispat:* Q 'nun ikil- doğrusallığından ve S 'in doğrusallığından hemen görülecektir).

5.6 Kuralların İki Çeşit Kullanımı ve Örnekler

$V_{n, \mathbb{R}}$ üzerinde verilen bir doğrusal işler Q veya O.N. ya da O.N. olmayan bir doğrusal taban üzerinde kendine eşlenik böyle bir Q 'yu temsil eden bir çizit G için kurallar iki şekilde

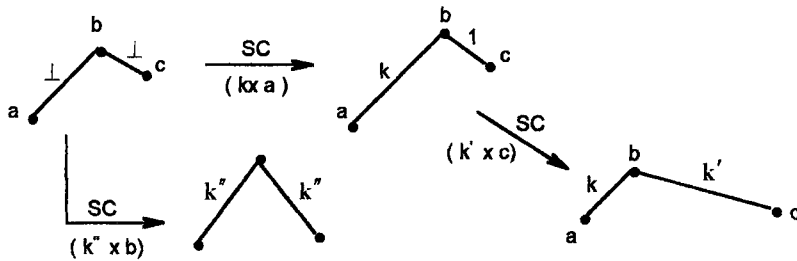
kullanılabilir. (i) Q 'nun bir G 'sinden doğrudan çok önemli $L(n, \mathbb{R})$ değişmezlerini yani, $LPI = \{n_+, n_0, n_-\}$, Q 'nun (+), (0) ve (-) özdeğerlerinin sayısını (ve tüm L -sınıfı $\supset \{G_0\}$) tespit için. Örneğin, eksiksel yapı kuramında LPI fiziksel olarak en önemli özelliklerdir ki bunlar Hückel tipi MO Hamilton'u $Q \rightarrow h$ 'in bağıyan, bağıyapmayan ve bağıkarşıtı özdeciksel yörüngeçlerinin sayısına karşılık gelir. (ii) Çeşitli Q 'lar ve G 'ler verilen bir tane ile yapısal olarak eşdeğişir olduğunda bunlar aynı L -sınıfındadır böylece aynı LPI , tek bir G üzerine resimsel kuralların uygulanışı ile hesaplanabilir. Özdecik kuramında, bu özdeciklerin ya da ögecik öbeklerinin nitel olarak aynı "ısıllığa" ya da kaba bir kararlılığına sahip olanlarını verir. Görülecektir ki, eğer farklı görünümdeki iki özdecik yapısal olarak eşdeğişir ise, genelde O.N. olmayan (bugüne dek nicem kimyasında bu durum görmezden gelindi) belli yeni bir doğrusal tabanda bunlardan biri tasvir edildikten sonra aslında aynı görüneceklerdir (Sinanoğlu, 1984c).

Kuralların önemli bir kullanımı da Q 'da değişen bir parametrenin LPI 'ı etkileyip etkilemeyeceğidir. Bunu yaparak, Q için hesapsal veya fiziksel bölgeler ayrı nitel davranışla gözlenir.

Yönsüz G lere sahip $Q = Q^*$ için çeşitli örnekler kuralları ve bazı uygulamalarını aşağıda sergileyecektir.

Örnekler:

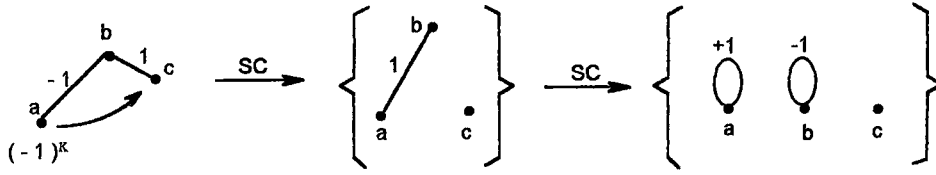
(A) Öncelikle yıldız ve kulak kurallarını göstermek için, herhangi bir doğrusal ya da dallanmış ve çizgi kuvvetleri +1 olan örneğin $n = 3$ (Şekil 5.4) için, *kural-S1*'den, herhangi bir köşeyi keyfi bir κ ile çarparsak (abc)'nin çeşitli tiplerdeki uzamaları, çiziti yapısal olarak eşdeğişir bırakacak ve böylece LPI korunacaktır.



Şekil 5.4 G_1 Çiziti üzerinde indirgeme işlemleri

Benzer şekilde diyelim ki a 'yı (-1) ile çarparsak o zaman, *kural-S2* ile a 'yı c üzerine koyarak

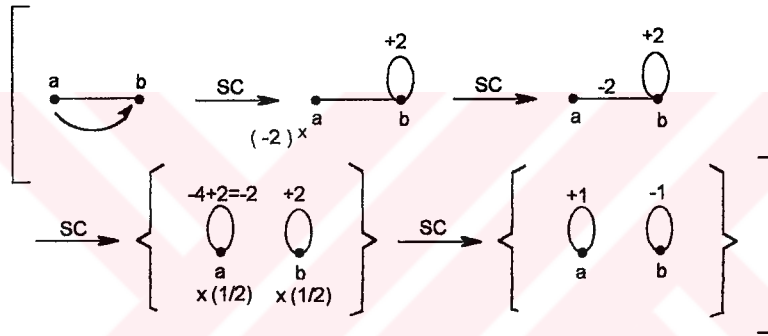
(Şekil 5.5)'i elde ederiz.



Şekil 5.5 G2 Çiziti üzerinde indirgeme işlemleri

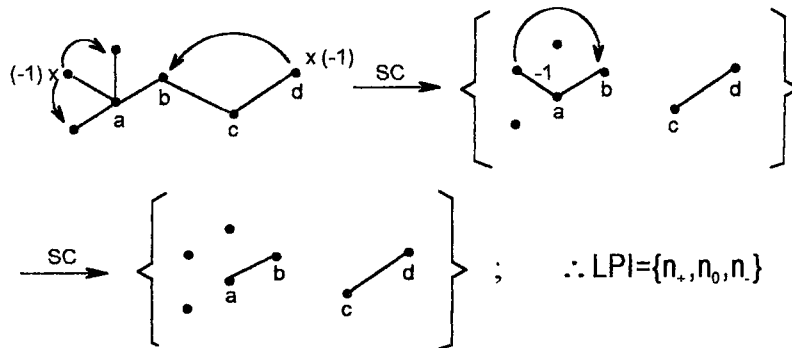
Son adımda, sonuçlanan tek bir çizgi parçasığı (ab) $n_- = 1$, $n_+ = 1$ olan *alt-LPI*'a sahiptir. Bu da (Şekil 5.6)'de kulak kuralları ile saptanabilir.

Yukarıdaki örnek mesela, H_3 ve H_3^+ 'nın çeşitli türlerinin büyükçe şekil bozulmaları esnasında MO düzey biçit dizinini verir.



Şekil 5.6 G3 Çiziti üzerinde indirgeme işlemleri

(G4)'de ki gibi (Şekil 5.7)yıldız tipi bir çizite bağlı bir dallanma için,

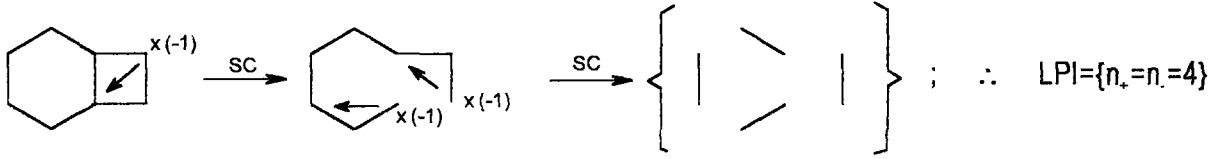


Şekil 5.7 G4 Çiziti üzerinde indirgeme işlemleri

Sonuçta, kuralların ve kanıt savların kullanımı ile herhangi büyüklükteki özdeğerlerin (+), (0) ve (-) sayıları için ve herhangi sayıda doğrusal zincir ya da yıldız alt çizitleri için hesaplamalar kolayca yapılır.

(B) Tek ya da daha fazla halkalı çizitler ile çalışırken ise, öncelikle amacımız halkaları açmak için kuralların kullanımı olacaktır. Sonra da LPI_1 tespit amacıyla kurallar, çizitleri yalın noktalara ($\# = n_0$) ve tekil çizgi parçacıklarına ($\# = n_+ = n_-$) indirgemek için kullanılacaktır. Yol boyunca çeşitli çizitler, başlangıçtaki çizitle ve biri birleriyle yapısal olarak eşdeğer biçimde sonuçlanırlar.

Örneğin,



Şekil 5.8 İki halkalı bir çizitin indirgenmesi

6. ÇİZİTLERİN SÜNDÜRMELİ EŞDEĞİŞİMİ

n -köşeli çizitler doğrusal öbek $L(n)$ altında eşdeğerlik sınıflarına sınıflandırılır. Bir yöney uzayı V_n üzerindeki aynı işleri temsil eden tüm çizitler aynı sınıfa aittir. Farklı işlerin çizitleri de sc-nicem kuralları ile tespit neticesinde aynı sınıfa ait olabilir. Aynı sınıftaki çizitler “yapısal olarak eşdeğışırdır”. Ayrıca iki çizit bir birine çizgi kuvvetlerinin değıştirilmesi bağlamında sürekli bir biçimde şekil değıştirirken bu şekil değışimi aşamasında yapısal olarak eşdeğışıir kalıyor ise bu iki çizite böyle yollar boyunca “sündürmeli eşdeğışıir” denir.

Bölüm 5’de bir yöney uzayı V_n üzerinde kurulan cebirsel yapılar ile çeşitli tipteki çizitler arasında bir bağlantı (benzerlik) kurulmuştu. Özellikle, V_n üzerindeki doğrusal işleri içeren uzay ile çizitlerin bir koleksiyonu arasındaki ilişkiler verildi. Bu koleksiyon keyfi doğrusal işler için yönlü çizitler ve Hermit işleri için yönsüz çizitlerden oluşur. Bu bölümde “çizit” kavramı yönsüz çizitler için kullanılacaktır. İki köşe çifti arasında fazla sayıda çizgi içeren çoklu çizitler, buradaki amacımız için gerekli değildir. Çünkü, buradaki her bir çizgiye köşe çifti arasındaki çoklu çizgilerin cebirsel toplamına karşılık gelecek, genelde (+) veya (-) (karmaşıқта olabilir) bir kuvvet atanır. Köşeler uygulamanın amacına nazaran V_n uzayı ya da onun ikizuzayı V_n' ’nin elemanları ya da Dirac’ın ardayları (bras) ve öneyleri (kets) olabilir.

n -köşe üzerine kurulu, V_n üzerindeki çizitlerin kümesi $\{G_Q\}$ ve $\{Q\}$ eğer ki G ’nin çizgi kuvvetleri $\{q\}$, burada gerçek alan \mathbb{R} , üzerinde alınacaktır, keyfi ise tam bir ikil doğrusal yöney uzayı (ya da ikil uzay) teşkil eder. Ayrıca, eğerki G ’nin köşeleri ve Öklit 3-uzayının \mathcal{E}_3 noktaları arasında bir bağlantı var ise o zaman ifademiz yalnızca $n \leq 4$ için doğrudur. $n > 4$ için ise $\{q\}$, \mathcal{E}_3 ’deki uzaklık geometrisi nedeniyle kısıtlanır. Böyle bir durum özdeciksel yapıların uygulamasında ve/veya bunların nicem kuramında görülür (Sinanoğlu, 1984e).

Aynı L-eşdeğerlik sınıflarına ait (yani $G_1 \underline{L} G_2$) iki çizit bu sebeple “yapısal olarak eşdeğışıir” addedilir ve bu ikisi, biri birlerine bahsi geçen iki yıldız ve iki kulak kuralı ile dönüştürülebilir.

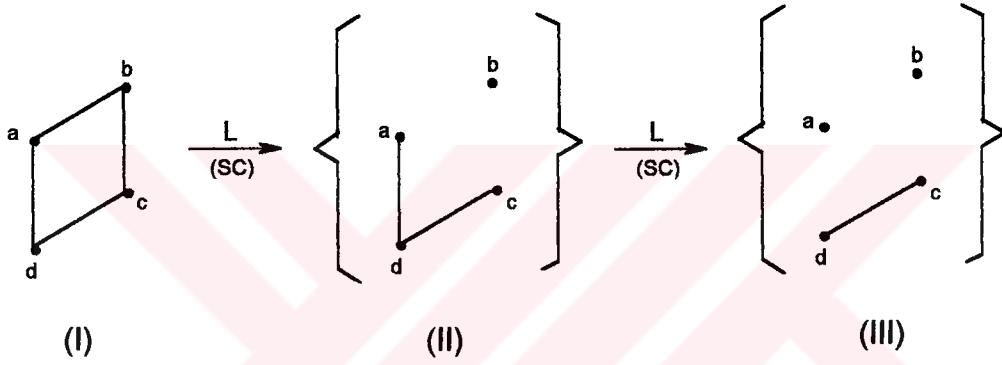
Eğer $\{G\} : G_1 \underline{L} G_2 \cdots \underline{L} G_n$ ise, o zaman bunlar aynı özdeğer indislerine $LPI = \{n_1, n_2, \dots, n_n\}$ yani, (+), sıfır ve (-) özdeğerlerin eşit sayısına sahiptir ($G_Q \rightarrow Q$ ve $Q = Q'$ bu durum G_Q yönsüz olduğunda her zaman doğrudur).

n -köşeye haiz V_n üzerindeki iki çizit G_1 ve G_2 ’yi alalım. G_1 ’de mevcut bazı çizgiler

$\{q \neq 0; + \text{ veya } -\}$, G_2 'de $\{q = 0\}$ olmasın. Ayrıca, yıldız-kulak kurallarıyla $G_1 \stackrel{L}{\cong} G_2$ ya da $G_1 \not\stackrel{L}{\cong} G_2$ saptansın. Varsayalım ki, $G_1 \stackrel{L}{\cong} G_2$. O zaman, akla şu soru gelecektir. Acaba G_2 'deki kaybolan çizgiler ağır ağır sıfır olurken G 'nin tüm ara tipleri $\{\bar{G}\}$ 'ler $G_1 \stackrel{L}{\cong} \bar{G} \stackrel{L}{\cong} G_2$ şeklinde kalarak G_1, G_2 'ye sürekli olarak şekil değiştirebilir mi? Bu kısımda bu sorunun yanıtı olan "sündürmeli eşdeğişim" üzerinde durulacaktır.

Yapısal olarak eşdeğişir fakat sündürmeli olarak eşdeğişmez ($\stackrel{SC}{\cong}, \stackrel{DC}{\not\cong}$) çizit ve her iki durumda uygun ($\stackrel{SC}{\cong}, \stackrel{DC}{\cong}$) çizit örnekleri:

Aşağıdaki gibi $n = 4$ olan bir çift G alalım ve tüm çizgi kuvvetleri eşit olsun (örneğin $q = 1$).



Şekil 6.1 Yapısal ve sündürmeli eşdeğişir çizitlerin temsili

Yıldız kurallarının kullanımı ile (Şekil 6.1) (I)'deki d köşesi (-1) ile çarpıldıktan sonra b köşesi üzerine konur. Örtüşen iki çizginin kuvvetleri bir birini götürür ve sonuçta (II) elde edilir. Akabinde c köşesi (-1) ile çarpıldıktan sonra a üzerine getirilir ve buradan da (III) elde olunur. Sonuç olarak, başlangıçtaki G için $n_0 = 2$, $n_1 = n_2 = 1$ 'dir. I'deki üç G 'de yapısal olarak eşdeğişirdir.

Şimdi, çizit (I)'den (II)'ye ve sonrada (III)'e yıldız kurallarını kullanmaksızın, çizgilerin bazılarını kırılıncaya dek uzatarak varabiliriz? Bu uygulamada LPI değerleri aynı kalacak mı? Sorunun cevabının meydana gelen şekil bozulmasının (dönüşümün) tipine bağlı olduğunu kolayca görebiliriz.

Eğer b den tutarak çekersek öyle ki, q_{ab} ve q_{bc} uygulamanın başından sonuna dek biri birleriyle eşit kalacak o zaman, LPI korunur ve izlenen bu yol boyunca $G_1 \stackrel{DC}{\cong} G_2$ olur. (ispat: q_{ab} 'nin her hangi bir değeri için d yi $\kappa = -q_{ab}$ ile çarpıp b üzerine koyacağız).

Diğer taraftan eğer öncelikle (ab)'yi ve sonrada (bc)'yi germeye çalışırsak, o zaman

başlangıçta LPI $\{n_0, n_- = n_- = 1\}$ 'den $\{n_- = 2, n_- = 2\}$ 'ye gider. Sonuçta böyle bir yol son çizit $\stackrel{sc}{\equiv}$ olsa dahi sündürmeli eşdeğişime yol açmaz. Buradan da iki çiziti mukayese ettiğimizde, birinden bir diğerine kimi şekil dönüşümü yollarının, sürekli olarak doğrusal eşdeğişimi koruduğunu kimilerinin de korumadığını görürüz.

Sündürmeli eşdeğişim kanıtı:

V_n üzerinde çizitten çizite bazı çizgi kuvvetleri farklılaşan ($q = 0$ kesilmelerde dahil olmak üzere) G_1, G_2, \dots çizitlerini ele alalım. Eğer bu kuvvetlerin (bazı yollar boyunca) baştanbaşa sürekli değiştirimleri sonucu çizitler ve bunların ara tipleri (geçici çizitler) yapısal olarak eşdeğişir kalıyorsa o zaman, G_1, G_2, \dots (bu yollar boyunca) sündürmeli olarak eşdeğişirdir. Sündürmeli eşdeğişimi tespit amacıyla yıldız kuralları sürekli değişen kuvvet değerleri için (tüm muhtemel şekillerde) uygulanır.

İspat : $\stackrel{sc}{\equiv}$ kanıt savının her bir değişen çizgi kuvvetlerinin ($q = 0$ noktaları da dahil olmak üzere. Burada $q, (-)$ 'den $(+)$ 'ya gider) her bir değerine uygulanmasıyla kolayca görülür.

7. LPI'LARIN TÜRLERİ VE HERMİT İŞLERLERİNİN LPI DEĞERLERİNE NAZARAN AYRIŞIMI

Özdeciksel düzeneğin ve nicem kimyasının ilk temel yaklaşımı olan Born-Oppenheimer (1927) yaklaşımı ya da ıssız (adiabatic) yaklaşım çekirdeklerin eksiciklerden çok daha ağır oluşunu ve dolayısıyla çok daha yavaş hareket edecekleri düşüncesi ile belli bir an için çekirdeklerin hareketini durağan var sayarak eksiciksel Hamilton kavramına öncülük eder. E_{eksicik} , değiştirgen (parametrical) olarak çekirdeklerin 3-Öklit uzayında biri birlerine nazaran konumlarına dayanır. Çekirdek-çekirdek arası itmeler belli uzaklıklarda sabittir ve eksiciksel Hamilton'da yer almazlar. Eksiciksel erkeye çekinsel (nuclear) itmelerden kaynaklı erkenin ilavesi ile toplam gerilim erkesi elde edilir. Farklı uzaysal konsayılar (coordinates) için bu erke değerleri özdecığe ait gerilim erke yüzeyini oluşturur. Özdecığe ait çok önemli ve gerekli bilgiler örneğin, en kararlı hendesi, ara duru halleri gibi çeşitli durular gerilim erke yüzeyi üzerindeki çeşitli kritik noktalara tekabül eder. Lakin, bu tür çok boyutlu alt uzayların nicel olarak hesabı ve temsili aşırı bir külfettir. Hessian'ın artı, sıfır ve eksi özyöneyle bize kritik noktaların doğası hakkında bilgi verir (Sinanoğlu, 1984f). Dolayısıyla çok zaman ve emek isteyen bu hesaplamalar öncesi bu kritik noktaların doğasını bilmek bize büyük faydalar sağlayacaktır.

MO kuramına dayanan nitel tartışmalar tutunurluk ve HOMO-LUMO tepkirliği için bağyapar, bağyapmaz ve bağkarşıtı MO'lar kavramını kullanmıştı. Buna karşılık bilgisayarlar yardımıyla gerçekleştirilen hesaplamalardan birçok MO erke düzeyi ele geçer (bu hesaplar çekirdeklerin ve eksiciklerin sonsuzda parçalandığı düşüncesine dayanarak gerçekleştirilir). Bunların bir çoğu eksi ve bir çoğu da artı değerlidir ve hangilerinin bağyapar, bağyapmaz ve bağkarşıtı MO olduğunu bu sayılara bakarak anlamak açık ve kesin değildir. Bu sebeple MO erke düzeylerini AO özerkelerine bağımlı olarak seçmek büyük faydalar sağlayacaktır (Sinanoğlu, 1994).

Özdeciklerin bağyapar, bağyapmaz ve bağ karşıtı MO'larının türleri üç tamsayı ile tanımlanır, $LPI=(n_+, n_0, n_-)$. Bu sayılara bakarak özdecığin veya tepkiyen öğeciklerin bir topluluğunun nitel kimyası, tutunurlukları ve tepkirlilikleri kolayca yorumlanabilir. Bundan da öte bu üç sayı ilingesel değişmezler olarak karşımıza çıkarak daha bir çok yeni kavrama öncülük eder.

Özdeciklere ya da tepkiyen bir öğecik topluluğuna ait bağdeğer kabuğunun boyutu n olsun . Sonlu boyutlu (n -boyutlu) Hilbert uzayı üzerinde herhangi bir özdecıği ya da öğeciklerin bir topluluğunu temsil eden Hermit işlerinin türünün yani, LPI'n kaç değişik şekilde var olabileceğini düşünelim. $n = 1$ için üç farklı durum söz konusu olabilir şöyle ki; Hermit

işlerinin bir tek özdeğeri ya artı ya sıfır ya da eksi değerli bir gerçek sayı olacaktır. Bu değerlerin sayılarının kümesi $LPI=(n_+, n_0, n_-)$ olacak şekilde $\mathcal{A}^{n-1}=\{(1,0,0),(0,1,0),(0,0,1)\}$ üç ayrı kümeye sahip bir kümeler ailesi şeklinde yazılabilir. Benzer şekilde $n = 2,3,4,5, \dots$ için Hermit erke işlerinin türleri aşağıda verildiği gibi olacaktır.

$$\mathcal{A}^{n=2}=\{(2,0,0),(0,2,0),(0,0,2),(1,1,0),(1,0,1),(0,1,1)\}$$

$$\mathcal{A}^{n=3}=\{(3,0,0),(0,3,0),(0,0,3),(2,1,0),(2,0,1),(1,2,0),(0,2,1),(0,1,2),(1,0,2),(1,1,1)\}$$

$$\mathcal{A}^{n=4}=\{(4,0,0),(0,4,0),(0,0,4),(3,1,0),(3,0,1),(1,3,0),(0,3,1),(1,0,3),(0,1,3),(2,2,0),(2,0,2),(0,2,2), (2,1,1),(1,2,1),(1,1,2)\}$$

...

V_n üzerinde Hermit işlerini çizitlerle ne şekilde temsil edeceğimizi önceki bölümlerde görmüştük. O zaman bu n sayısına bağlı olarak aynı zamanda n -köşeli bir çizitin özdeğerlerinin kaç türlü belirli olacağını da yani, \mathcal{A}^n kümesinin öğeleri olan kümelerin sayısını aşağıdaki formülle bulabiliriz (Tarım, 1999; Tarım ve Sinanoğlu, 1999).

$$s(\mathcal{A}^n) = (n+1)(n+2)/2 \quad (7.1)$$

\mathcal{A}^n 'in öğeleri olan kümelerin sayısı yani $\mathcal{A}_i^n = (n_+, n_0, n_-)$ 'ler yalnızca bir tek işlere karşılık gelmez. Farklı özdeğerlere sahip fakat özdeğerlerinin türleri yani LPI'ları aynı olan tüm işlerin ve bir işlerin farklı temellerdeki tüm temsillerinin kümesini oluşturur.

$s(\mathcal{A}^n) = I_n$ ($i = 1, 2, 3, \dots, n \in I_n$) kümesi verilsin. O zaman,

i) $\forall i \in I$ için $\mathcal{A}_i^n \neq \emptyset$ olduğu açıktır.

ii) $\forall i, j$ ve $i \neq j$ için $\mathcal{A}_i^n \cap \mathcal{A}_j^n = \emptyset$ (ayrıktır) dir. Yani işlerimizin özdeğerlerinin türü yalnız ve yalnız tek biçimde belirlidir.

iii) $\mathcal{A}^n = \cup_{i \in I} \mathcal{A}_i^n$ ise $\{\mathcal{A}_i^n\}_{i \in I}$ ailesine \mathcal{A}^n kümesinin bir **ayrışımı** deriz. Çünkü, \mathcal{A}^n nin alt kümeleri ikişer ikişer ayrık ve birleşimleri de \mathcal{A}^n yi verir.

Yukarıdan da açıkça görüleceği gibi n -boyutlu bağdeğer kabuğu yöney uzayı V_n üzerinde herhangi bir özdeğin ya da öğeciklerin bir topluluğunun bir işlerinin ve bu işlerin n -köşeli çizitinin tüm özdeğer türlerinin sayısının ve tüm bu türlerin \mathcal{A}^n nin bir ayrışımını verdiğini ve bu ayrışımın da bir kümeler ailesi olduğunu gördük. Bu bilgiler ışığında şimdi aşağıdaki sava bakalım.

Sav: $\{\mathcal{A}_i^n\}_{i \in I}$ ailesi \mathcal{A}^n kümesinin bir ayrışımı ise \mathcal{A}^n de bir eşdeğerlik (denklik) bağıntısı belirtir. Bu eşdeğerlik bağıntısına göre eşdeğerlik sınıfları \mathcal{A}_i^n ayrışım kümeleridir.

İspat: $\beta_I, \beta_{II}, \beta_{III}$ n -boyutlu değer kabuğu uzayı üzerinde etkili tek eksicik erke işlerleri olsunlar. $\forall \beta_I, \beta_{II} \in \mathcal{A}^n$ için $\beta_I \mathcal{R} \beta_{II} \Leftrightarrow \exists i \in I, \beta_I, \beta_{II} \in \mathcal{A}_i^n$ ile bir \mathcal{R} eşdeğerlik bağıntısı tanımlanmış olsun. Bu \mathcal{R} bağıntısı;

i) Yansıyandır: $\forall \beta_I \in \mathcal{A}_i^n$ için $\beta_I \in \mathcal{A}^n = \cup_{i \in I} \mathcal{A}_i^n$ olduğundan $\exists i \in I, \beta_I \in \mathcal{A}_i^n$ olur. Böylece $\beta_I \mathcal{R} \beta_I$ olur.

ii) Bakışlıdır: $\beta_I \mathcal{R} \beta_{II}$ ise β_I ve β_{II} dolayısıyla β_{II} ve β_I aynı ayrışım kümesine aittir. Yani $\beta_I, \beta_{II} \in \mathcal{A}_i^n$ dir.

iii) Geçişkendir: $\forall \beta_I, \beta_{II}, \beta_{III} \in \mathcal{R}$ için $\beta_I \mathcal{R} \beta_{II}$ ve $\beta_{II} \mathcal{R} \beta_{III}$ ise o zaman, β_I ve β_{II} ve ayrıca β_{II} ve β_{III} aynı ayrışım kümesine aittir. Böylece, $\beta_I, \beta_{II}, \beta_{III}$ aynı ayrışım kümesinde olur. Şu halde $\beta_I, \beta_{II}, \beta_{III} \in \mathcal{A}_i^n$ ve $\beta_I \mathcal{R} \beta_{III}$.

Yukarıdaki ispattan açık bir şekilde görüldüğü gibi bağdeğer kabuğu uzayı üzerindeki tek eksicik erke işlerini ya da bunları temsil eden n -köşeli çizitleri özdeğerlerinin türüne göre ayrıştırdığımızda bu ayrışımın doğal sonucu olarak eşsiz ve tek (unique) bir eşdeğerlik bağıntısı belirir. Bu bağıntı Sinanoğlu'nun (1983) tanımındaki eşdeğerlik bağıntısıdır ve yukarıda ispatlanan sav varlığında bu tanım yeni bir sav halini alır.

Yeni Sav (Eski Tanım): $L(n, \mathbb{R})$ 'ye ait herhangi bir taban üzerinde sabit bir $h(\mathbb{R})$ 'yi temsil eden keyfi iki β , $L(n, \mathbb{R})$ -eşdeğışirdir veya kısaca " $\stackrel{L}{\equiv}$ " dir (Sinanoğlu, 1983).

Açıkça görüleceği üzere ispatta kullandığımız bağıntı aslında yukarıdaki tanımda (yeni savda) verilen bağıntının ta kendisidir, " \mathcal{R} " = " $\stackrel{L}{\equiv}$ ". Ayrışımın doğal sonucu olarak karşımıza çıkan bu eşdeğerlik bağıntısı dayanak alınarak yapısal eşdeğışim ilkesi ve değer etkileşim yordamının ilgili en önemli savlarına tekrardan bir başka bakış açısıyla göz atalım.

Sav: Bağdeğer kabuğu yöney uzayı üzerinde tanımlı Hermit işlerlerinin aynı ayrışım kümesine ait tüm öğeleri $L(n, \mathbb{R})$ -eşdeğirdir. Böylece, doğrusal birleştirmeye ilkesince olarak görülen keyfi (O.N. ya da değil) bir temel üzerinde belli bir özdeciği temsil eden $h(\mathbb{R})$ 'nin tüm temsilleri aynı ayrışım kümesine ait kalır.

Şimdide mümkün olabilecek tüm özdecikleri, öğeciklerin herhangi bir topluluğunu ya da

geçici ara ürünleri ya da ara duru hallerini de göz önüne alarak aşağıdaki sava bakalım.

Sav: Özdeciklerin ve diğer mümkün türlerin her biri bir ve yalnız bir ayrışım kümesine ait olacak şekilde farklı ayrışım kümelerinde yer alırlar ve dolayısıyla farklı L -eşdeğerlik sınıflarının öğeleridir. Ait oldukları kümeyi sahip oldukları LPI belirler.

Aynı ayrışım kümesine ait öğelerin tümünün yapısal olarak eşdeğişir olduğunu gördük. Yapısal olarak eşdeğişir öğeler arasında sc-nicem kurallarını uygulayarak birinden bir diğerine çizgi kuvvetlerinin sürekli bir değişimi ile geçilebilmesini kurala bağlayan sündürmeli eşdeğişim için ise aşağıdaki sava bakmalıyız.

Sav: Aynı ayrışım kümesine ait ve dolayısıyla bir birlerinden $S \in L(n, \mathbb{R})$ dönüştürümleri ile elde edilebilen öğelere ait çizitleri G_1, G_2, \dots göz önüne alalım. Bunların çizitten çizite belli çizgi kuvvetleri farklı olsun. Eğer ki, bu çizgi kuvvetlerinin değişimi bir çizitten yapısal olarak eşdeğişiri bir diğerine sürekli olarak değişir iken, ara çizitler de dahil olmak üzere tüm çizitler yapısal olarak eşdeğişir kalıyorsa o zaman, göz önüne alına bu çizitler G_1, G_2, \dots sündürmeli olarak eşdeğişirdir.

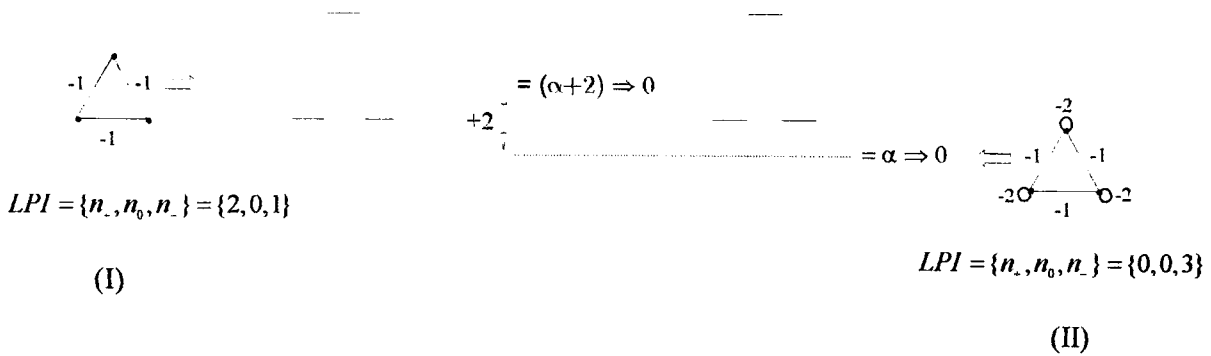
Yukarıda ele alınan savların ispatı ilgili bölümlerdeki benzerleri ile aynıdır.

8. KAYDIRMA İŞLEMİ VE FARKLI LPI'LAR ARASI GEÇİŞLER

Çizit kuramında çoğu zaman kulaklı çizitlerle çalışmak oldukça külfetlidir. Kulak kurallarını (Sinanoğlu, 1984d) kullanarak kulaklı bir çiziti yapısal olarak eşdeğerine indirgeme işlemi birbirini takip eden bir dizi cebirsel işlemle çok zor bir hal alabilir. Bu bölümde verilecek kaydırma işlemi tüm bu zorlukları gidermekle kalmayıp ayrıca farklı kolaylıklar da sağlayacaktır.

Bölüm 5’de bahsi geçen indirgeme işlemlerine yani, sc-çizit kurallarına (kulak kuralları da dahil olmak üzere) ek olarak “kaydırma işlemi” (shift operation) diye adlandırdığımız bu yeni işlemin uygulamasıyla serbest haldeki öğeciklerin yükünleşme gerilim erkelerine göre bir ortalama değer olarak atadığımız erke sıfır noktasını, VIF kurallarını uygulamamızda ve sonuçlanan VIF’leri değerlendirmemizde fayda sağlayacak keyfi bir değer için kaydırmak suretiyle kulaklı VIF’leri kulaksızlara ya da işlem kolaylığı sağlayacak farklı kulak değerlerine sahip yeni VIF’lere dönüştürecek ve sonrada VIF kurallarını genellikle farklı, kimi zamanda aynı ayrışım kümesinin (eşdeğerlik sınıfının) öğeleri olacak bu eski ve yeni VIF’lere uygulayarak hem LPI değerlerine kolayca ulaşılacak, hem de neticede elde edeceğimiz yeni VIF’in özdeğerleri ve özdeğerlerinin türleri yani, LPI ilave edeceğimiz nicelik miktarında değişeceği için ve eski özdeğerler ve yeniler arasında kaydırılan değer nispetinde bir bağıntıya sahip oluşumuz vasıtasıyla, ileride göreceğimiz gibi bir özdeciğin etkili tek eksicik erke işlerini temsil eden bir VIF’in farklı ayrışım kümelerindeki özellikleri bu şekilde gözlenebilecektir.

(-2) kuvvetinde üç kulağa sahip ve köşe noktaları arasında (-1) kuvvetinde çizgiler içeren üçgen şeklindeki bir VIF üzerinde Şekil 8.1’de görüldüğü gibi kaydırma işlemi uygulanarak ilgili değişimler temsil edilmiştir.



Şekil 8.1 Kaydırma işleminin temsili.

(II)’de sağ yanda görülen çizitin köşe noktalarına (+2) erke değeri eklediğimizde kulak

içermeyen ve köşe noktaları arasındaki çizgi kuvvetleri değişmeden kalmış yeni çiziti elde ederiz. Yapılan bu işlem eski α sıfır noktasına nazaran (2) birimlik kaydırma ile yeni $(\alpha+2)$ sıfır noktasına gelmektir. Kulaklı çizit eski sıfır noktasına göre kulaksız çizit ise yeni sıfır noktasına göre temsildir. Sonuçta, (-2) değerlikli kulaklar yok olur ve işlerimiz izsiz hale gelir. (II)'deki VIF'e ait $LPI=\{n_+,n_0,n_-\}=\{0,0,3\}$ iken yeni VIF'e ait $LPI=\{2,0,1\}$ oldu. $n=3$ boyutlu bir işleri temsil eden bu VIF'ler artık yapısal olarak eşdeğişir değildir çünkü, farklı ayrışım kümelerini belirleyen farklı LPI değerlerine sahiptirler. Lakin, burada önemli bir nokta göze çarpmaktadır. Örneklediğimiz kaydırma işlemi yardımıyla, bir özdeğin erke işlerinin farklı ayrışım kümelerindeki davranışını gözlemlemek mümkün hale gelerek kimya için yepyeni bir nitel sonuç çıkarma vasıtasını elde ederiz. Bu durum ileriki bölümlerde ayrıntılı olarak örneklenecektir.

Yukarıda çizitler üzerine uyguladığımız kaydırma işleminin matematik temellerine yakından bakalım. Bir özdeğin erke işlerinin soyut özdeğer bağıntısı aşağıdaki gibi verilir.

$$(h - EI)|\psi\rangle = 0 \quad (8.1)$$

Ayrıca,

$$\det(h - EI) = 0 \quad (8.2)$$

olmalı. Buradan her bir işlere karşı bir dizey ele geçer ve yukarıdaki eşitlikteki işlerin özdeğerlerini elde etmek amacıyla birim dikey bir tabanda açmak yeterlidir. Bu işleri temsil eden dizey H_{ij} olsun. Bu dizeyi dizeyin yalnızca köşegen öğelerini içeren ($i=j$) ve köşegende olmayan diğer öğeleri içeren ($i \neq j$) iki dizeyin toplamı olarak yazabiliriz.

$$H_{ij} = D_{ii} + A_{ij} \quad (8.3)$$

O zaman yukarıdaki özdeğer eşitliği aşağıdaki hali alır.

$$[(D + A) - EI]|\psi\rangle = 0 \quad (8.4)$$

ve ayrı ayrı D ve A dizeyi için özdeğer bağıntısı,

$$(D - d\delta_{ij}) = 0 \text{ ve } (A - a\delta_{ij}) = 0 \quad (8.5)$$

olur. Buradan,

$$[(D + A) - (d + a)\delta]|\psi\rangle = 0 \quad (8.6)$$

elde olunur. Açıkça görülmektedir ki işlerimizi köşegen öğelerinden oluşan bir dizey ve geri

kalan öğelerden oluşan bir dizey biçiminde yazdığımızda aynı zamanda bu dizelere ait özdeğerleri de ayrı ayrı elde ederiz. Şöyle ki;

$$E_{ii} = d_{ii} + a_{ii} \quad (8.7)$$

olur. Bir işleri (dizey) veya bunun ikillerden (dyads) oluşan halini bir çizitle temsil ettiğimizde çizitteki köşe noktaları köşegen öğelerine tekabül edeceğinden kulaklarda yalnızca köşegen öğelerindeki değerler mevcuttur. Köşegen öğelerinden oluşan dizeye bir başka köşegen dizeyi ekleyip çıkararak, köşegen öğeleri dışındaki öğelerden gelen özdeğerler sabit kalmak koşuluyla, aslında yeni bir işler elde ederiz. Bu yeni işlerle eski işler arasında eklenen değer nispetinde bir bağıntının bulunuşu bize, yeni işleri de eskisi gibi görüp değerlendirme şansı tanır. Yukarıda verilen işlerle köşegen bir D' dizeyini toplayarak ya da çıkararak elde edeceğimiz yeni işlerle eskisi arasındaki bağıntıyı görelim.

$$H'_{ij} = H_{ij} \pm D' = D_{ii} + A_{ij} \pm D'_{ij} \quad (8.8)$$

olur. Yeni özdeğerler ise kaydırılan,

$$h'_{ii} - h_{ii} = \pm d'_{ii} \quad (8.9)$$

nispetinde farklı olacaktır. Bir çizit birkaç çizitin üst üste bindirilmesiyle oluşur (Sinanoğlu, 1991a). Bundan faydalanarak bir çiziti kulaklardan oluşan bir çizit ve kulaksız bir çizitin toplamı şeklinde yazmak mümkündür. Bu çizitlerin ayrı ayrı özdeğerlerinin toplamı da, üst üste binme ile ele geçen bileşke çizitin özdeğerlerine eşittir. Yukarıdaki işlere ait çizitler kaydırma işlemi örneğindeki gibi aşağıdaki şekliyle verilsin. O zaman,

$$A-D \sim \begin{array}{ccc} & \overset{-2}{\circ} & \\ -1 & \circ & -1 \\ -2\sigma & -1 & \circ-2 \end{array} = A \sim \begin{array}{ccc} & \cdot & \\ -1 & \circ & -1 \\ & -1 & \end{array} + D \sim \begin{array}{ccc} & \overset{-2}{\circ} & \\ -2\sigma & \circ & \circ-2 \end{array}$$

Şekil8.2 Çizitlerin birleşiminin temsili

olduğu görülür. H^2 'ı temsil eden çizitdeki kulakları gidermek için $(+2)I$ değerinde bir dizeyi H ile toplayarak H' elde olunur.

$$h'_{ii} - h_{ii} = +2I \text{ ve } E_{ii} - E'_{ii} = -2 \quad (8.10)$$

İkisi arasındaki bağıntı ise kaydırılan değer nispetindedir ve eski erke düzeyleri yeni erke düzeylerine nazaran (-2) değerinde kayar.

Sav: (I) Bir işlerin köşegen öğelerini bir a niceliği ile toplayarak $(a\delta_{ij})$ yeni izli veya izsiz işler elde etmekle, bu işlerin özdeğerlerinin aynı değer ile toplanarak sıfır noktasının bu değerde kaydırılması denk işlemlerdir.

(II) Bir çizitin köşe noktalarını a niceliği ile toplayarak $(a\delta_{ij})$ yeni kulaklı veya kulaksız çizitler elde etmekle, bu çizitin özdeğerlerinin aynı değer ile toplanarak sıfır noktasının bu değerde kaydırılması denk işlemlerdir.

Sav: Bir işlerin köşegen öğelerini ya da bir çizitin köşe noktalarını bir a niceliği ile toplayarak gerçekleştirilen sıfır noktasını kaydırma işlemi neticesinde, işlerin köşegen öğeleri dışında kalan öğeleri, çizitin ise köşe noktaları arasındaki etkileşim çizgileri bu kaydırma işleminden etkilenmez ve bunlardan gelen özdeğerler değişmez kalır.

İspatlar, yukarıdaki (8.1-8.10) eşitliklerinden açıkça görülmektedir.



9. HALKA YAPIDAKİ AZOT BİLEŞİKLERİNİN (NH)_m DEĞER ETKİLEŞİM YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ

Giriş bölümünde de değindiğimiz gibi halka yapıya sahip azot ve oksijen özdecikleri her ne kadar Lewis-Langmuir noktalı resimlerine çok iyi uyum gösteren sekizli kuralı sağlasalar da ve birbirlerine çok benzer eşeksicikli yapıya sahip olsalar da, kimyasal davranışları bir birlerinden aşırı sapma gösterir. Kimyanın günümüzde kullanılan resimli dili varsayımlara dayanılarak nitel tahmin yürütme amacı ile çizilen uslamlama resimlerinin temsil ettiği özdeciklerin ya da çeşitli türlerin alelade koşullarda doğada var olup olamayacağı, tepkirlikleri ve nitel kimyaları söz konusu olduğunda tamamen yetersizdir. Yapısal formüller, Lewis-Langmuir eksicik çiftleri ve sekizli kural, değer bağ ve yankılaşım yapıları kimya biliminin günümüze dek gelişiminde büyük hizmetler vermişlerdir lakin, günümüzün inorganik kimyasının metal-organik bileşikleri gibi ya da az önce bahsi geçen örnekteki gibi sayısız türler söz konusu olduğunda tamamen yetersiz kalmaktadırlar.

Kimya biliminin şiddetle ihtiyaç duyduğu ve diğer pozitif bilimlerdeki kuramlar gibi tamamen matematik temellere dayanan değer etkileşim yöntemi bu bağlamda üstünlüğünü kanıtlamıştır. Çeşitli uygulamalarını örneklendirdiğimiz bu kuram halka yapıdaki oksijen özdeciklerine başarı ile uygulanarak ilginç ve faydalı sonuçları beraberinde getirmiştir (Sinanoğlu, 1989).

Bu bölümde değer etkileşim yöntemini halka yapıdaki azot özdeciklerine uygulayacağız. Halka azot bileşikleri ve çok çeşitli türevlerinin çeşitli özelliklerini incelemek amacıyla çok miktarda çalışmalar yapılmıştır. Bunlar arasında en ayrıntılı bir kaç içerik ve diğer çalışmaları bünyesinde toplaması bakımından ayrı bir önem arz eder (Nguyen, 1984; Magers vd., 1988; Larkin vd., 1999; Ohta, 2000). Farklı öğecikler ile birlikte oluşturduğu bir çok türevlerinin bilinmesine karşılık sadece azot ve hidrojen öğeciklerinden oluşan eşkenar çokgen halka yapıda bireşimlerinin yapıldığına dair bizim bilgimiz dahilinde bir kaynağa rastlanamamıştır.

9.1 Tek Eksicik Hamilton'u ve İçerdiği Terimler

Doğrusal eşdeğişim ilkesi bağlamında “değişmez”, soyut ve temel olarak seçilen kümeden bağımsız olan tek eksicik özdeğer eşitliği aşağıdaki gibidir.

$$(h - EI)|\Psi\rangle = 0 \quad (9.1)$$

Birim dikey ya da birim dikey olmayan keyfi bir temel üzerinde bu eşitliğin temsili aşağıda

verilen, doğrusal olarak eşdeğişir birim işlerin kullanımı ile elde edilir (Sinanoğlu, 1984a).

$$I = |e_\mu\rangle\langle e_\nu| \quad (9.2)$$

Burada $\{|e_\mu\rangle\}$ 'ler toplam boyutu n olan bağdeğer kabuğu tek eksicik Hilbert Uzayı V_n için eşdeğişir temellerin kümesidir. Genelde $\{|e_\mu\rangle\}$ 'ler ölçüm gereyi ile birim dikey değildir.

$$\langle e_\mu | e_\nu \rangle = \Delta_{\mu\nu} \quad (9.3)$$

Bu eşdeğişir bileşenler hesaplanmış bir kaplaşım dizeyi $S_{\mu\nu}$ olarak alınabilir. $\{|e^\mu\rangle\}$ 'ler aşağıdaki denklemden hesaplanan, temelin tersdeğişir bileşenleridir.

$$|e^\mu\rangle = \Delta^{\mu\nu} |e_\nu\rangle \quad (9.4)$$

indisler tekrarlanan toplam anlamındadır ve

$$\Delta^{\mu\nu} \Delta_{\nu\rho} = I^\mu_\rho \quad (9.5)$$

Sonuçta $\Delta^{\mu\nu}$, kaplaşım dizeyinin tersi olarak S^{-1} hesaplanır. Eşitlik (9.2)'nin (9.1)'e uygulanması ile aşağıdaki denklem elde edilir.

$$(h_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu})c^\nu = 0 \quad (9.6)$$

Yukarıda verilen eşitliklerdeki gibi (9.1-9.6) tek eksicik eşitlikleri EHT, Gaussian, MNDO (iki-ögecikli çakışımın iyileştirilmiş ihmali yöntemi, Modified Neglect of Diatomic Overlap Method) (Dewar, 1977) gibi bilgisayar hesaplamalarında kullanılır ve toplam yükünleşme sınırı yani "toplam sıfır" a bağlı olarak hesaplanan MO erke düzeylerini verir. Bu MO düzeylerini bağyapar, bağyapmaz ve bağkarşıtı MO türü düzeyler olarak yorumlayabilmemiz için, bu düzeyler ayrılmış serbest ögecik (AO) öz erkelerine α_{μ} bağlı olarak ilişkilendirilmelidir. Bu amaca binaen öncelikle belli bir α değerini (yani αI) toplayıp çıkarmalıyız (9.7). Soyut, değişmez işler biçiminde bu aşağıdaki gibidir.

$$[(h - \alpha I) - \bar{E}_i I] |\Psi\rangle = 0 \quad (9.7)$$

i . özdeğer için bu $\bar{E}_i = E_i - \alpha$ 'dır. eşitlik (9.2)'de I 'nın kullanımı ile herhangi bir birim dikey ya da birim dikey olmayan temel için eşitlik (9.7) aşağıdaki hali alır.

$$[\bar{h}_{\mu\nu} - \bar{E}_{(i)} S_{\mu\nu}] c_{(i)}^\nu = 0 \quad (9.8)$$

Doğrusal olarak eşdeğişir biçimde,

$$\bar{h}_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} - \alpha S_{\mu\nu} \quad (9.9)$$

Bir $\{\mu\} = AO$ ya da kırma AO temelinde,

$$\bar{h}_{\mu\mu} = h_{\mu\mu} - \alpha S_{\mu\mu} = \alpha_{\mu} - \alpha \quad (9.10)$$

Böylece $S_{\mu\mu} = 1$ ve AO'lar birim dikey hale gelir.

$$\bar{h}_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} - \alpha S_{\mu\nu} \equiv \beta_{\mu\nu} - \alpha S_{\mu\nu} \equiv \bar{\beta}_{\mu\nu} \quad (\mu \neq \nu) \quad (9.11)$$

Burada μ ve ν birbirlerine $S_{\mu\nu}$ kaplaşımı ile dikey olmayan farklı merkezlerdeki AO'lar ya da HAO'lardır ve β 'ler EHT'nin ya da SCF MO için benzerleri olabilir.

Saf AO'lar (s, p_x, p_y, p_z) μ ve μ' aynı merkezdedir ve $S_{\mu\mu'} = 0$ ile birbirlerine diktir. Buna karşılık aynı öğecik üzerindeki kırma AO'lar (η, η') için $S_{\eta\eta'} = 0$ ve $\bar{h}_{\eta\eta'} \neq 0$. Bilindik kırma türler: Düzgün dörtyüzlü ($t=3$), üçyüzlü ($t=2$) ve ikiyüzlü ($t=1$)'dir ve aynı öğecik üzerinde diktirler.

$$\bar{h}_{\eta\eta'} = h_{\eta\eta'} - \alpha S_{\eta\eta'} = \bar{\beta}_{\eta\eta'} = \beta_{\eta\eta'} \quad (9.12a)$$

$$\beta_{\eta\eta'} = \frac{\alpha_s - \alpha_p}{t+1} \quad (9.12b)$$

Sonuçta, kırma AO'lar ile $\bar{h}_{\mu\mu}$ 'da sıfır olmayan değer etkileşimleri mevcuttur ve bunlar VIF'deki öğecik için VL çizgilerine karşılık gelir. σ hidrokarbonlardaki öğecik içi β 'lerin önemi Dewar ve muhtemelen diğerleri tarafından belirtilmişti. Dewar yarı deneysel olarak öğecik içi ve öğecikler arası β 'ların mukayese edilebilir olduğunu da vurgulamıştı (Sinanoğlu, 1994 ve buradaki atıflar).

Şimdi eşitlikler (9.10-9.12)'deki \bar{h} katsayılarını ölçün (standard) bir β_0 değeri ile bölmek suretiyle bunları boyutsuz hale getireceğiz.

$$\xi_{\mu} \equiv (\alpha_{\mu} - \alpha) / \bar{\beta}_0 \quad (9.10')$$

Seçilen bir α 'ya bağlı olarak μ AO ya da HAO için özerkeleri tanımlamış oluruz. Böylece,

$$\kappa_{\mu\nu} = \bar{\beta}_{\mu\nu} / \bar{\beta}_0 \quad (9.11'), (9.12')$$

bir β_0 'a bağlı olarak bir VIF'de VL çizgileri için yukarıdaki kuvvet tanımlanır.

Bir HAO'nun ($sp^t; t=1\leq 3$) özerkesi α_η aşağıdaki gibi verilir.

$$\alpha_\eta = \frac{\alpha_s + t\alpha_p}{t+1} \quad (9.13)$$

Öğecik içi etkileşim (9.12b) aşağıdaki gibi de yazılabilir.

$$\beta_{\eta\eta'} = \alpha_\eta - \alpha_{\eta'} \quad (\text{aynı öğecik}) \quad (9.12c)$$

Çizelge 9.1'de ilk baş öbek öğecikleri için Hoffman'ın (1963) bağdeğer kabuğu yükünleşme gerilimlerine dayanan s ve p α_{AO} değerleri listelenmiş ve dört-, üç- ve iki-yüzlü kırmalar için de özerkeler verilmiştir.

Çizelge 9.1 Hoffmann'ın VSIP'yi temel alan 2s ve 2p ve dört-, üç- ve iki-yüzlü kırma α_{AO} 'leri. Erke değerleri elektronvolt cinsindedir.

| Yörüngeç | Li | Be | B | C | N | O | F |
|-----------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 2s | -5.40 | -10.00 | -15.20 | -21.40 | -26.00 | -32.30 | -40.00 |
| 2p | -3.50 | -6.00 | -8.50 | -11.40 | -13.40 | -14.80 | -18.10 |
| α_{sp^3} | -3.98 | -7.00 | -10.18 | -13.90 | -16.55 | -19.18 | -23.58 |
| α_{sp^2} | -4.13 | -7.33 | -10.73 | -14.73 | -17.60 | -20.63 | -25.40 |
| α_{sp} | -4.45 | -8.00 | -11.85 | -16.40 | -19.70 | -23.55 | -29.05 |

Deneysel α_{AO} değerleri ile serbest öğeciklerin temel hallerinde AO erkeleri (α -spin set UHF) Gaussian STO-3G ve 6-31G** SCF hesapları HyperChem Pro v5.1 kullanılarak yapıldı ve Çizelge 9.2'de kıyaslandı. Gaussian α 'ların EHT α değerlerine yakınlığı kolayca gözlenmektedir.

Dört-, üç- ve iki-yüzlü kırmalar için öğecik içi β değerleri Çizelge 9.3'de verildi. Eşitlikler (9.11) ve (9.12)'den görülmektedir ki (i) öğecik içi kuvvetler kaplaşım S ile ve S^* siz aynıdır. (ii) öğecikler arası β 'ler ise kaplaşım göz önüne alındığında αS ile azalır. *Sonuçta, öğecikler arası β 'ler Dewar tarafından deneysel olarak yorumlandığı gibi öğecik içi β 'lere yakınsamaktadır (EHT değerleri ile kıyaslandığında).*

Çizelge 9.2 Deneysel verilerden (Hoffmann) ve serbest ögeciklerin UHF temel durularında α -dönü (spin) seti kullanılarak HyperChem 5.0 ile hesaplanan özerkeler α (eV).

| Ögecik | Yörüngeç | EHT | STO-3G | 6-31G | 6-31G* | 6-31G** | 6-311G | 6-311G* | 6-311G** |
|--------|----------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|---------|----------|
| Li | 2s | -5.40 | -4.90 | -5.33 | -5.33 | -5.33 | -3.49 | -3.49 | -3.49 |
| | 2p | -3.50 | 3.54 | 1.02 | 1.02 | 1.02 | -1.06 | -1.08 | -1.08 |
| Be | 2s | -10.00 | -6.91 | -8.19 | -8.19 | -8.19 | -8.40 | -8.40 | -8.40 |
| | 2p | -6.00 | 6.01 | 2.24 | 2.24 | 2.24 | 1.49 | 1.49 | 1.49 |
| B | 2s | -15.20 | -11.65 | -14.48 | -14.50 | -14.50 | -14.74 | -14.78 | -14.78 |
| | 2p | -8.50 | -5.46 | -8.19 | -8.32 | -8.32 | -8.45 | -8.62 | -8.62 |
| C | 2s | -21.40 | -16.26 | -19.31 | -19.31 | -19.31 | -19.29 | -19.38 | -19.38 |
| | 2p | -11.40 | -5.97 | -9.31 | -9.31 | -9.31 | -11.02 | -11.24 | -11.24 |
| N | 2s | -26.00 | -25.49 | -28.16 | -28.19 | -28.19 | -28.22 | -28.24 | -28.24 |
| | 2p | -13.40 | -11.84 | -14.95 | -15.11 | -15.11 | -15.01 | -15.17 | -15.17 |
| O | 2s | -32.30 | -30.49 | -34.09 | -34.09 | -34.09 | -33.86 | -33.95 | -33.95 |
| | 2p | -14.80 | -11.10 | -15.67 | -15.69 | -15.69 | -17.88 | -18.09 | -18.09 |
| F | 2s | -40.00 | -41.09 | -45.02 | -45.05 | -45.05 | -45.22 | -45.24 | -45.24 |
| | 2p | -18.10 | -16.99 | -22.31 | -22.45 | -22.45 | -22.55 | -22.70 | -22.70 |

Çizelge 9.3 Düzgün dört-yüzlü, üç-yüzlü ve iki-yüzlü kırmalar için Hoffmann'ın VSIP temeline dayanan ögecik içi β değerleri (eV).

| β | Li | Be | B | C | N | O | F |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| sp^3 | -0.48 | -1.00 | -1.68 | -2.50 | -3.15 | -4.38 | -5.48 |
| sp^2 | -0.63 | -1.33 | -2.23 | -3.33 | -4.20 | -5.83 | -7.30 |
| sp | -0.95 | -2.00 | -3.35 | -5.00 | -6.30 | -8.75 | -10.95 |

Nitel amaçlara yönelik çizilecek en basit ölçün ($t=3$) VIF'de aşağıdaki yaklaşımlar kullanılacaktır.

1) Dört-yüzlü kırma azotun bir α_{sp^3} yörüngeci ve hidrojenin $1s$ α_H yörüngecinin ortalaması olan bir $\bar{\alpha}$ değeri eşitlik 10 ve 10' de olduğu gibi soyut özerke bağıntısında (Eşitlik 9.7) toplanıp çıkarılarak kullanılır. \bar{E}_i MO erke düzeyleri şimdi bu ortalama $\bar{\alpha}$ 'ya bağımlıdır. Farklı AO'lar ya da HAO'lar için özerkelerin $\alpha_{\mu\mu}$ farklılıkları ihmal edilir öyle ki, eşitlik (9.10') daki durum (9.14) deki hali alır.

Sonuçta VIF'deki her bir AO özerke farklılığı olmayan (electronegativity difference) bir kulak yani tekil bir nokta halini alır.

$$\alpha_{sp^3} = \frac{1}{4}(\alpha_{2s} + \alpha_{2p}) \text{ ve } \bar{\alpha} = \frac{1}{2}(\alpha_{sp^3} + \alpha_H), \quad (9.14)$$

$$\xi_{\mu} = (\alpha_{\mu} - \bar{\alpha}) \approx 0$$

2) “En yakın olmayan” VP’ler arasındaki ögecikler arası etkileşim kuvvetleri $\kappa_{\mu\nu}$ (9.11) ihmal edilir.

$$\kappa_{\mu\nu} \text{ (en yakın olmayan)} \approx 0 \quad (9.15)$$

3) Ögecik içi ve ögecikler arası geri kalan tüm VL kuvvetleri kabaca eşit olarak alınır öyle ki;

$$\kappa_{\nu} \approx \frac{1}{4}(\alpha_{sp^3} - \alpha_{2p}) \approx \kappa_{ara} \approx 1.0 \quad (16)$$

Bir VIF'de bir çizgi üzerinde κ değeri gösterilmemiş ise bu $\kappa = 1$ anlamına gelir.

Bir VIF'de ölçün olmayan yani birim kuvvete sahip olmayan ($\kappa \neq 1$) çizgi veya çizgi kuvvetlerinin LPI'a etkisi VIF kurallarının kullanımı ile incelenebilir. Kimi zaman böyle κ değişimleri LPI'ı değişmez bırakırken kimi zamanda bazı kritik κ değerleri için LPI'ı değiştirerek nitel olarak farklı davranışlara haiz özdeciksel türleri verebilir.

MO “düzey biçit dizini” DBD=LPI={ n_+ , n_0 , n_- }’dir. n_- özdecığın tamamına ait özdeciksel yörüngeçlerden bağyaparların sayısıdır ve (+) dörtyüzlü kırma için erke sıfır noktası olarak aldığımız $\bar{\alpha}$ ’ye bağlı erke düzeyleri aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$h^{eff} \Rightarrow \bar{h} \equiv \frac{h^{eff} - \bar{\alpha}I}{\beta_0^{eff}} \quad (9.17)$$

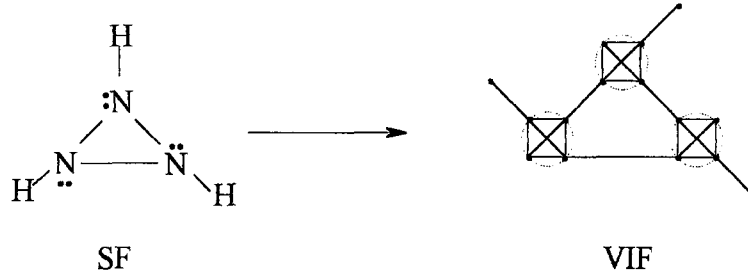
n_0 , erke sıfır noktasına karşılık gelen erke düzeylerinin sayısıdır ki, burada bağyapmayan MO'lara tekabül eder. n_- ise sıfırın üzerindeki erke düzeylerinin sayısıdır yani, bağkarşıtı yörüngeçler.

9.2 Halka Yapıdaki Azot Bileşiklerine Ait VIF'ler ve MO Erke Düzey Biçit Dizinini Elde Etme Amaçlı İndirgeme

Hidrojen ögeciği için 1s yörüngecini temsilen yalın bir nokta ve baş öbek ögeciklerini temsilen ölçün dörtyüzlü VIF (sp^3 kırma AO'lar ya da ögecik içi etkileşimleri de içeren dört değer noktası VP) ile başlayarak özdecığımızın yapısal formülüne ya da ORTEP diyagramına

uygun VIF'i çizilir. Sonuçlanan özdecikte melezleşme dörtyüzlüden farklı ise resimsel sc-nicem kuralları en sonda bunu belirtecektir.

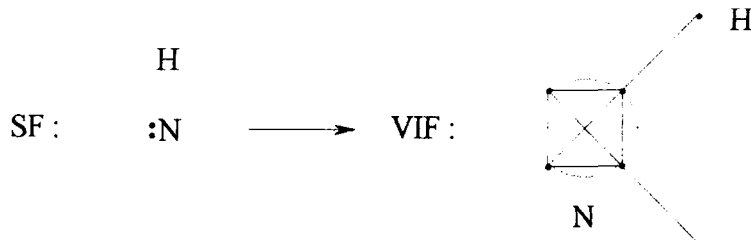
Eş kenar üçgen N_3H_3 (halka triazane) halkasına karşılık gelen VIF aşağıda verilmiştir. Bu N_3H_3 özdecığının etkili h^{eff} erke işlerini temsil eden çizittir ve özdecığe ait LPI değerinini tespiti için indirgenecektir.



Şekil 9.1 Halka N_3H_3 özdecığının SF ve VIF temsilleri.

Kesikli çizgilerden oluşan her daire azot özdecığini temsil eder. Kesikli çizgiler üzerindeki dört nokta, kırma azot yörüngeçleridir ve noktalar arasında bunları birbirine bağlayan ögecik içi etkileşim çizgileri mevcuttur. Ayrıca hidrojenlerin tek yörüngeçlerini temsil eden birer nokta ve bu noktaları kırma azot yörüngeçlerine bağlayan ve de kırma azot yörüngeçlerini birbirlerine bağlayan ögecikler arası etkileşim çizgileri görülmektedir. Bir VIF'in çiziminde asıl VIF ya da deneme mahiyetli çizilen VIF, VSEPR kuramı da göz önüne alınarak çizilir ve indirgeme sonrası yersenik yörüngeçlere ve yalın haldeki yörüngeçlere eksicik atamaları bu kuramında göz önüne alınmasıyla yapılır .

SF ya da VB temsillerindeki haliyle (-NH-) takısına ait kısmi VIF aşağıda verilmiştir.



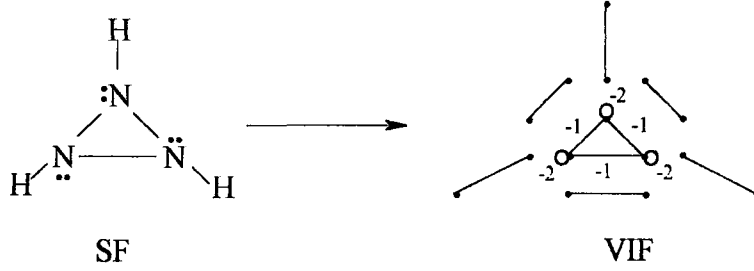
Şekil 9.2 . (-NH-) takısına ait kısmi VIF

VIF kurallarının yukarıda verilen (-NH-) takısını temsil eden özdecığe ait kısmi VIF'e uygulanması Şekil 9.3'deki gibi olur.

Şekil 9.3 (a)'da temsili verilen kısmi (-NH-) VIF'de hidrojen ögeciğinin $1s$ yörüngecini temsil eden noktanın (-1) ile çarpılıp oklarla gösterilen diğer değer noktalarına taşınmasıyla üst üste

9.3 Halka N_3H_3 Özdeciği

Halka yapıdaki N_3H_3 özdeciğine ait indirgenmiş VIF Şekil 9.5’de verilmiştir. Azotun kırma bir yörüngesi ve hidrojenin 1s yörüngesi arasındaki üç (N-H) ve altı kırma yörüngeç arasındaki üç (N-N) yersenik etkileşimleri ve de tam ortada (-2) değerli üç kulağa sahip, aralarında (-1) er çizgi kuvveti bulunan üçgen şeklinde bir kısım görülmektedir.



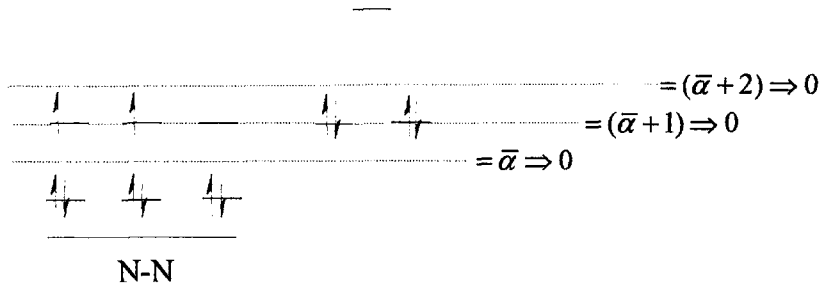
Şekil 9.5 N_3H_3 özdeciğine ait SF ve indirgenmiş VIF temsilleri.

Bu iki yersenik etkileşimi göz önüne aldığımızda (N-H) arası etkileşimin (N-N) arası etkileşimden çok daha kuvvetli olduğunu, (N-H) ve (N-N) arasındaki bağların erkelerine bakarak kolayca söyleyebiliriz. Bu bağ erkeleri sırasıyla 0 °K’de 92.2 kcal/mol ve 37 kcal/mol’dür (Janz, 1967). Bu iki yersenik etkileşim arasında bağ erkeleri ve dolayısıyla bağların kuvvetleri bağlamında yaklaşık üç katlık büyük fark, bu iki yersenik etkileşimi ayrı ayrı düşünerek özdeciğin nitel davranışını değerlendirmemize olanak sağlayacak bir yaklaşıma öncülük eder. Şöyle ki; her ne kadar indirgenmiş VIF’de beliren tüm yörüngeçler özdeciğin tamamına ait olsa da, yersenik yörüngeç yaklaşımını bu şekilde genişletilmiş bir biçimde kullanarak ve (N-H) arasındaki iki yörüngecin bağ kuvvetleri nazarında diğer yersenik (N-N) ve üç yalın MO yörüngecine kıyasla çok daha derin erke düzeylerine sahip olacakları düşüncesinden faydalanarak, (N-H) arasındaki bu üç yersenik etkileşimi özdeciğin nitel kimyasını değerlendirmede saf dışı bırakmak oldukça makul gözükmemtedir. Ayrıca diğerlerine nazaran (N-H) etkileşiminin bağyapar MO’su çok derin, bağkarşıtı MO’suda erke sıfır noktasının oldukça yukarısında bulunacaktır. Dolayısıyla bağyapar ve bağkarşıtı bu iki MO arasındaki bu aralık farkı öyle büyük olacaktır ki, geri kalan yörüngeçler üzerine uygulayacağımız kaydırma işlemi bu aralıkta kalacaktır.

Özdeciğin nitel kimyasını değerlendirmek üzere (N-H) arası kuvvetli yerel etkileşimler hariç, geri kalan diğer yersenik etkileşimlere ve yörüngeçlere erke düzeyleri şeması üzerinde bakalım (Şekil 9.6).

Eksi değerli kulaklar içeren üçgen VIF’e ait düzey biçit dizini $LPI=\{0,0,3\}$ dir. N-N arası

yerel etkileşimden de biri bağyapar ve biri bağkarşıtı olmak üzere iki MO ele geçer. Azot ögeciklerinin yörüngeçleri arasındaki yerel etkileşimlerden gelen bağyapar üç yörüngeç tam dolduktan sonra erke olarak bunlara en yakın MO'lar bağyapmazda bulunmaktadır. Peki önce (N-N) arası etkileşimlerden gelen üç bağkarşıtı yörüngeç mi, yoksa kulaklı üçgen VIF'in üç bağkarşıtı MO mi daha önce eksikle dolmalı, diğer bir deyişle bu iki farklı kısmi VIF'lere ait MO'ların hangileri daha düşük erkeye sahip? Bu sorunun cevabı erke sıfır noktasının keyfi bir değer için (burada $\bar{\alpha}' - \bar{\alpha} = +1$) kaydırılması neticesinde açıkça görülmektedir.



Şekil 9.6 N₃H₃ özdeciğine ait erke düzeyleri şeması.

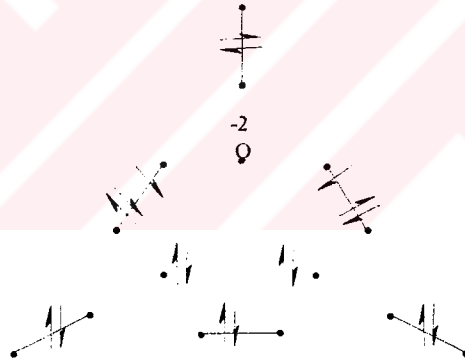
(+1) değerinde kaydırma işlemi üçgen VIF'in kulaklarının (-1) değerine getirirken yalın etkileşim çizgilerinde de (+1) değerinde kulakların oluşumuyla sonuçlanır. Sonuçta yalın etkileşimlerden gelen iki yörüngeçten biri bağyapar erke düzeyinde, biri ise bağyapmaz erke düzeyinde olacaktır. Üçgen VIF'in yörüngeçleri ise ikisi bağyapmaz ve biri bağkarşıtı olacaktır. Görülmektedir ki, özdeciğimizin nitel kimyasını belirlemede hesap dışı bırakılan yörüngeçler hariç olmak üzere tüm yörüngeçler rol oynamaktadır.

Azot ögeciklerinden beşer tane ve hidrojenlerden birer tane olmak üzere özdeciğe ait toplam eksik sayısı on sekizdir ($3N+3H = 3 \times 5 + 3 \times 1 = 18e^-$). Özdeciğin tümüne baktığımızda özdecik bağlaşım düzeyi $\frac{1}{2}(N_+ - N_-) = \frac{1}{2}(12-6) = 3$ dür. Yani özdecik yaklaşık olarak üç bağ erkesi kadar (~ 300 kcal/mol) kararlı olmalı (ögeciklerin oluşum ısıları bakımından). PM3* yöntemiyle özdeciğin temel durusu için hesaplanan özdeciksel bağlanma erkesi ise (molecular binding energy) 391.346 kcal/mol dür (Ek 1). Bu rakamlar özdeciğin kısmen kararlı olması gerektiğini işaret ediyor gibi olsa da aslında bu erke değerlerinin büyük kısmı özdeciğin (N-H) arası yersenik bağlarından gelmektedir ve özdeciğin tutunurluğu hakkında yanlış yoruma sevk eder. Özdeciğin tutunurluğunu ve nitel kimyasını belirleyen yörüngeçler (N-H) arası olanlar değil geri kalan (N-N) arası etkileşimlere ait yörüngeçlerin ve yalın üç yörüngecin

* İki-ögecikli türevsel çakışmaların ihmalı, NDDO (neglect of diatomic differential overlap) yöntemine dayanan PM3 yöntemi (Steward, 1989), AM1 (Austin Model 1) (Dewar, 1985, 1986) ile sadece içerdikleri değiştirgenlerde farklılık gösterir ve AM1 yönteminin iyileştirilmiş biçimidir.

karakteri olacaktır.

(N-H) arası etkileşimlerin bağyapar yörüngeçleri ikişer eksicikle dolduktan sonra geri kalan ($18e^- - 6e^- = 12e^-$) eksicığın diğer yörüngeçlere doldurulduğu durum Şekil 9.6'da görülmektedir. İlk erke sıfır noktasına dayalı erke düzeyleri şemasında (N-N) arası etkileşimlerin üç bağ yapar yörüngeci dolduktan sonra geri kalan altı eksicik bağ karşıtı yörüngeçlere dolacaktır. Bu bağyapar ve bağkarşıtı yörüngeçler için özdecik bağlaşım düzesi sıfır olacaktır ($\frac{1}{2}(N_+ - N_-) = \frac{1}{2}(6-6)=0$). Durumu daha iyi aydınlatmak için birde kaydırma işlemi neticesinde ele geçen şemaya bakalım. Kaydırma işlemi sonrası beş yörüngeç bağyapmaza inerken, bağyapar yörüngeçler derinleşiyor ve özdecik bağlaşım düzesi değeri üçe ulaşıyor. Demek ki, her ne kadar ilk erke sıfır noktasına göre özdecığın tutunurluluğu hakkında yorum yapmak güç de olsa, kaydırma işlemiyle ulaşılan durum bize bu özdecığın ilk erke sıfır noktasına göre gerilim erkesi yüzeyinin üzerinde bir yerde yersenik bir düşük erke haline sahip olacağını işaret eder. Özdecik, eksicikler arası itmeler sebebiyle tam olarak tutunur bir halde olmamalı ve geçici duru halinde gözlemlenebilmelidir. Birde eksicikler arası itmeleri daha iyi görebilmek için aşağıda verilen yersenik yörüngeç temsiline bakalım.



Şekil 9.7 N_3H_3 özdecığıne ait yersenik yörüngeç temsili.

Temsilden de açık bir şekilde görüldüğü üzere iki yalın (N-N) etkileşimindeki üç eksicik birbirlerini iterek, bu iki bağı oldukça güçsüz bırakacaktır ve yalın noktalarda (ki bunlar yeni erke sıfıra göre düşünülerek çizilmiştir) bulunan eksicikler arası itmeler çok açıkça görülmektedir. Ayrıca, ilginç bir durumda PM3 yöntemiyle hesaplanan, özdecığın yüksek erkeli geçiş ara duru halinin sonuçlarında görülür. Bu konu bir alt başlık altında verilmektedir.

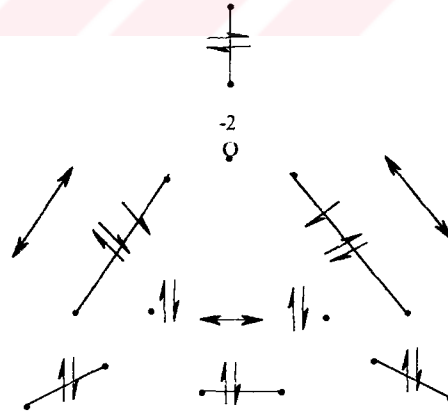
N_3H_3 özdecığı nispeten kararlı ve geçici durularda gözlenebilir olmalı. Peki eksicik alıp vermesi sonucu nitel kimyası ne olacak? Kaydırılmış erke diyagramında HOMO'ya baktığımızda bağyapmazda olduğunu görürüz. Ayrıca ilk kaydırma öncesi erke sıfır noktasına göre HOMO bağkarşıtımda. Özdecik çekin sever ve eksicik vererek artı yükünler oluşturmak

isteyecek ve böylece erkesini azaltma yoluna gidecektir. Oysaki eksicik alması bu durumda oldukça güç. O zaman şunu söyleyebiliriz, özdeciğimiz artı yükünün gözlenebilir olması eksi yüküne göre çok daha olasıdır ve bir eksicik vererek artı yükün hale gelmek özdeciğin tutunurluğunu da artıracaktır için başlıca davranışı olacaktır.

9.3.1 Halka N_3H_3 Özdeciğinin Geçiş Ara Durusuna Ait İnceleme

PM3 yöntemini kullanarak halka N_3H_3 özdeciğinin ara duru hesabı yapılmış ve bu duruya ait düşüm (gradient) değerinin 0.182 (kcal/mol/Ang) olduğu anda Hessian dizeyinin tek eksi değerli özdeğeri (-996.4) iken, kopmakta olan bir tek (N-N) arası bağ uzunluğunun 2.24 Å olduğu saptanmıştır. Hesaplara ait sonuçlar Ek 2’de verilmektedir.

Geçiş ara duru hesabından elde ettiğimiz sonuca göre, özdecik tek bir (N-N) bağı kopararak halka yapıda tutunamayacaktır. Oysaki bu durumu değer etkileşim yöntemiyle incelediğimizde, Şekil 9.8’deki yersenik etkileşimleri temsil eden VIF’lerde de açıkça görüleceği gibi, iki (N-N) bağının güçsüzleşerek uzaması, bu bağlara ait bağyapar yörüngeçlerin tam dolu olmasına karşılık bağkarşıtında da bir eksicığın yer alması ve dolayısıyla karşılıklı etkileşimler ile bu bağlara ait bağ kuvvetinin normal bir bağa kıyasla yarı yarıya düşmesi sebebiyle olacaktır. Böylece özdecik halka yapıda tutunamayarak doğrusal bir yapıya bozunma eğiliminde olacaktır.



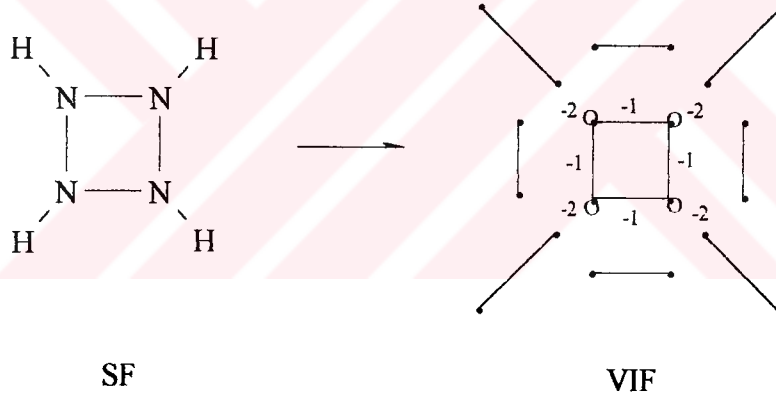
Şekil 9.8 Halka N_3H_3 özdeciğinin geçiş ara durusunda bozulmasının VIF temsili

İki (N-N) arası yersenik yörüngeçler arasındaki etkileşim azalarak bunları temsil eden çizgiler uzamaktadır. Ayrıca yalın iki bağyapmaz yörüngeçlerdeki eksicik çiftleri arasındaki belirgin itme, yukarıda da belirttiğimiz gibi özdeciğinin halka yapıda tutunamamasına sebep olacaktır. PM3 yöntemiyle bulunanın aksine burada tek bir (N-N) arası etkileşimin azalarak ilgili bağın kopması değil, iki tane (N-N) bağlarının zayıflayarak bir bozunma meydana gelmesi

sonucunu elde ettik. Değer etkileşim yöntemi ile, bilindik ve çokça kullanılan diğer nicem düzeneğinin yöntemleriyle tespit edilmesi güç olan bu gibi durumları, çok daha kolay bir şekilde ve daha kapsamlı sonuçlara da öncülük ederek yorumlamak mümkündür. Örnek olarak incelediğimiz N_3H_3 özdeciğine ait tek bir ara duru söz konusu olmamalıdır. Özdeciğin çeşitli ara durularını ayrıntılı bir şekilde inceleyerek bir sonuca varmak gereklidir. Bu durum benzer diğer halka azot özdeciklerinde de görülmektedir ve başka bir çalışma konusu olacağı için burada incelenmeyecektir.

9.4 Halka N_4H_4 Özdeciği

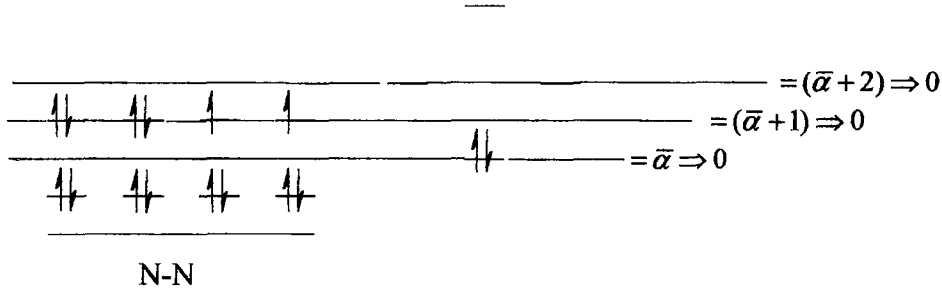
Bu özdecikte halka N_3H_3 benzeri gibi kısmi VIF'lerin toplamı haline getirilerek kolayca düzey biçit dizinini elde etmek amacıyla indirgenebilir. Sonuçta, özdeciğe ait indirgenmiş VIF'de (N-H) etkileşimini temsil eden dört yalın çizgi, azot ögeciklerinin kırma birer yörüngecindeki (N-N) etkileşimini temsil eden dört yalın çizgi ve tam ortada (-2) değerinde dört kulak içeren ve köşe noktaları arasında (-1) kuvvetinde çizgiler olan kare bir çizit yer alır.



Şekil 9.9 N_4H_4 özdeciğine ait SF ve indirgenmiş VIF temsilleri

İndirgenmiş VIF'deki (N-N) arası ve (N-H) arası yersenik yörüngeçlerin etkileşimini N_3H_3 örneğinde olduğu gibi bağ erkelerine nazaran yaptığımız yaklaşımla, yine ayrı ayrı değerlendireceğiz ve bundan sonraki diğer örneklerde de aynı yaklaşım kullanılacaktır. Böylece, (N-H) arası kuvvetli yersenik etkileşimler özdeciğin erke düzeyleri şemasında yer almayacak ve ayrı olarak düşünülecektir. Öyleyse, özdeciğin tutunurluğunu ve tepkirliliğini belirlemede sadece (N-N) arası yersenik etkileşimler ve (-2) kuvvetinde kulaklara haiz kare şeklindeki VIF rol oynayacaktır. Bu VIF'lere ait erke düzeyleri şeması Şekil 9.10'da görülmektedir. Şema müteakip iki kaydırma işlemi neticesinde kulak kuvvetleri gidene dek uygulanan kaydırma işlemlerini ve dolayısıyla eksicik atamalarının yapılacağı düzeyleri bir birlerine nazaran sergilemektedir.

(-2) kulak değerlerine sahip kare VIF'in düzey biçit dizini biri bağyapmaz ve diğer üçü bağ karşıtı olmak üzere $LPI=\{0,1,3\}$ dir. (N-N) arası dört yersenik etkileşimden de dört bağyapar ve dört bağkarşıtı yörüngeç ele geçer.



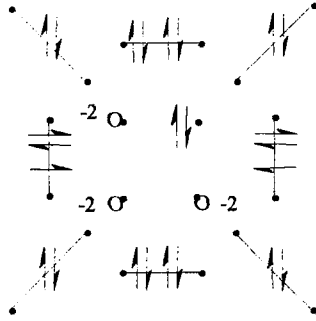
Şekil 9.10 N_4H_4 özdecğine ait erke düzeyleri şeması.

Kaydırma işlemleri neticesinde kare VIF'in bağkarşıtı yörüngeçlerinin tümünün, yersenik (N-N) yörüngeçlerinden gelen bağkarşıtı dört yörüngeçten erke düzeylerine nazaran daha yukarıda olacağını yani, daha yüksek erke değerlerine sahip olacaklarını görmekteyiz. Özdecğin tamamına ait eksicik sayısı yirmi dördttür ($4N+4H=24 e^-$). (N-H) arası yersenik yörüngeçlere sekiz eksicik atanması sonrası geriye on altı eksicik kalacak ($24-8=16 e^-$) ve bunlar özdecğin nitel kimyasını belirleyecektir. Dört yersenik (N-N) etkileşimlerine ait dört bağyapar yörüngece ikişer ikişer toplam sekiz eksicik atanması sonrası geriye sekiz eksicik kalır. Bunlardan ikisi kare VIF'den gelen bağyapmaz yörüngece girer ve geri kalan altı eksicik yersenik yörüngeçlerin iki bağkarşıtı yörüngecini tam, iki bağkarşıtı yörüngecini de yarım doldurur.

İlk erke sıfır noktasına göre bu özdecik, özdecik bağlaşım düzeyinin değeri [$\frac{1}{2}(8-6)=1$] kadar nitel olarak kararludur denilebilir yani, bir bağ erkesi nispetinde. Bu kararlılık da, yarım dolu iki bağkarşıtı yörüngeçten gelir. Erke sıfır noktasının (+1) değerindeki kaydırılması sonucu ulaşılan durumda ise, bağyapmazda bulunan kare VIF'in bir yörüngeci bağyapara iner ve böylece bağyapar yörüngeçlerin sayısı beşe ulaşırken, diğer tüm yörüngeçler bağyapmazda olur ve bağkarşıtıında her hangi bir yörüngeç bulunmaz. Neticede özdecik bağlaşım düzeyi değeri birden beşe ulaşır. Açıkça görülmektedir ki bu durum özdecğe oldukça tutunur bir özellik sağlar. Tabi ki yörüngeçler arası eksicik çifti itmelerini de göz önünde bulundurmamızdır. Bu amaca yönelik hazırladığımız yersenik etkileşimler temsili eksicik atamaları yapılarak Şekil 9.11'de verilmiştir.

Kaydırılmış erke düzeyleri her ne kadar özdecğin tutunurluğunun oldukça iyi olduğunu gösterse de, eksicik çifti itmeleri özdecğin genel davranışını belirleyecektir. Yersenik

yörüngeç temsilinden daha netçe görünmektedir ki yersenik yörüngeçlerdeki eksicikler arası itmeler bu kararlılığı azaltmaya yöneliktir.

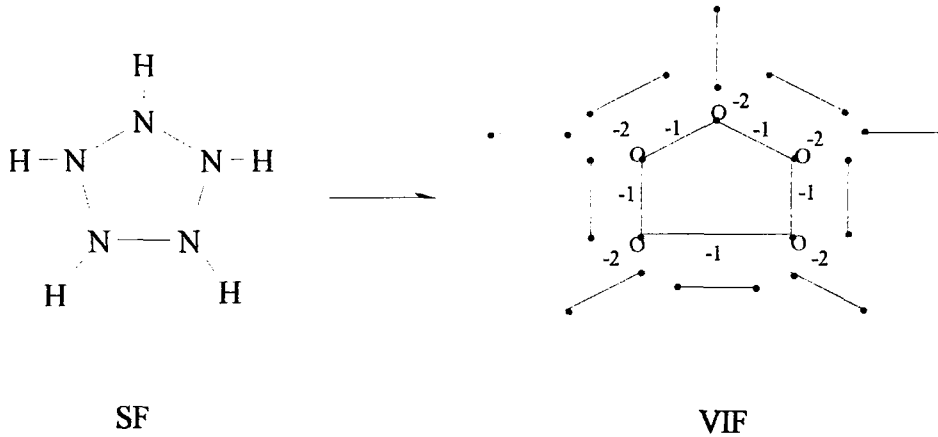


Şekil 9.11 N_4H_4 özdecğine ait yersenik yörüngeç temsili

Özdecik yüksek erkeli bir hal üzerinde nispeten kararlı olma eğilimi göstermeli ve geçici hal olarak N_3H_3 benzerine nazaran daha gözlenir olmalı. Ayrıca, tam dolu iki yersenik etkileşim çizgilerinde bağyapar ve bağkarşıtı yörüngeçlerin tam dolu olduğu gözlenmekte. Bu durum özdecğin buradaki bağlarının çok zayıf olacağını ve normal kipteki (mode) titreşimlerin dahi bu bağları koparmaya yeteceğini işaret etmektedir. Sonuç itibariyle halka yapıda tutunamayıp halkanın açılması söz konusu olacaktır. Bu özdecikte çekin sever ve artı yükünlerin oluşumu daha olası.

9.5 Halka N_5H_5 Özdecği

Özdecğe ait kısmen indirgenmiş VIF aşağıda verilmiştir. Bu VIF, görüldüğü üzere beş (N-H) arası, beş (N-N) arası yalın yersenik etkileşim çizgileri ve (-2) değerinde kulak kuvvetleri içeren halka biçimindeki bir VIF'den oluşur.



Şekil 9.12 N_5H_5 özdecğine ait SF ve indirgenmiş VIF temsili.

Yukarıdaki halka yapıya sahip beşgen VIF'in daha ileri indirgenmesi neticesinde yalnızca bu kısma ait yörüngeçlerin beşinin de bağ yapmazda olduğu bulunur. (N-H) arası etkileşimleri dışarıda bırakırsak, (N-N) arası yersenik etkileşimlerden beşi bağyapar ve beşi bağkarşıtı yörüngeç ele geçer. Özdecğin tamamına ait otuz eksicik ($\frac{1}{2}(5N+5H=30 e^-)$) vardır. Bunların on tanesi (N-H) arası yersenik etkileşimlerden gelen beş bağyapar yörüngece dolduktan sonra geri kalan yirmi eksicik özdecğin kimyasal davranışını belirlemede etkili olacaktır. Bu yirmiden onu (N-N) arası bağyapar yörüngeçlere girecek, dördü eşkenar beşgen VIF'e den gelen bağ karşıtı yörüngeçlere ve geri kalan altı eksicikte (N-N) yersenik etkileşiminin bağkarşıtı yörüngeçlerini dolduracaktır. Eşkenar beşgen VIF'in en düşük erkeye sahip iki bağkarşıtı yörüngeci (N-N) bağkarşıtı yörüngeçlerine nazaran erke düzeyleri şemasında daha derindedir. Bunun sebebi birer birimlik kaydırma işlemleri neticesinde yörüngeçlere ait özdeğerler kıyaslandığında halkadan gelen bağkarşıtı yörüngeçlerin özdeğerlerinin daha küçük oluşudur.

Kaydırma işlemlerini uygulayarak erke düzeyi şemasına baktığımızda ilk erke sıfır noktasına göre özdecik bağlaşım düzesinin değerinin sıfır olduğu görülür. Yalın eksicik çiftleri arasındaki itmeler erke düzeyi şemasında açıkça görülmektedir. Bu eksicik itmeleri genel davranışı belirleyecektir.



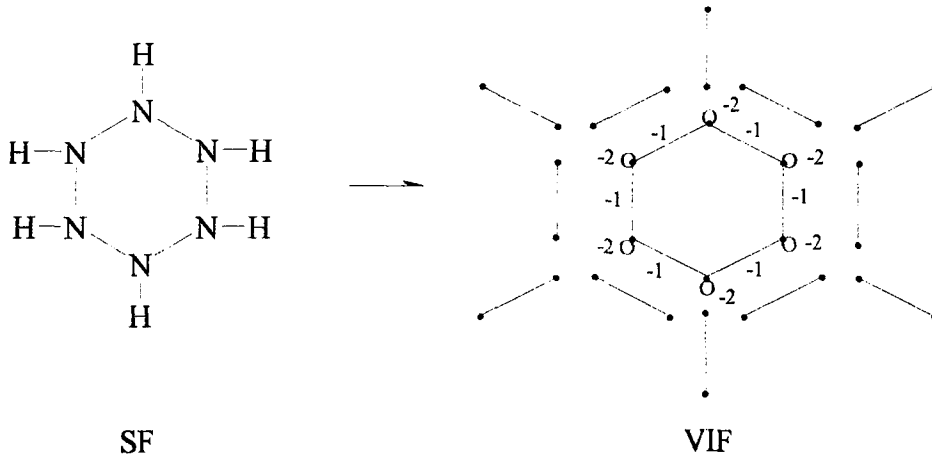
Şekil 9.13 N_5H_5 özdecğine erke düzeyleri şeması.

(+1) birimlik kaydırma işlemi sonucunda ulaşılan durumda ise özdecğin gerilim erke yüzeyi üzerinde alt kısmı yüksek erkede olsa da yukarı kısımda tutunurluğa yol açacak düşük erkeli bir düzlüğe sahip olacağı açıktır. Bu örnekteki özdecikte gözlenebilir olmalıdır ve diğerleri gibi artı yükünlerinin eksilere nispetle daha olasıdır. Erke düzeyleri şemasında eksicik itmelerinin net bir şekilde görülmesine aşına olunduğu için bu örnekte ve bundan sonraki örnekte yersenik yörüngeç temsili verilmeyecektir.

9.6 Halka N_6H_6 Özdecği

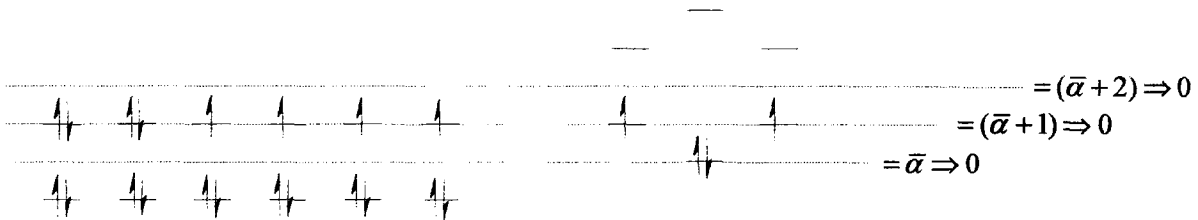
Özdecğe ait kısmen indirgenmiş VIF Şekil 9.14'de verilmiştir. Altışar adet (N-H) ve (N-N) arası yersenik etkileşim ve (-2) kuvvetinde kulaklar içeren eşkenar altıgen VIF ve halkaya

ait köşe noktaları arasındaki (-1) değerindeki etkileşim çizgileri görülmektedir.



Şekil 9.14 N_6H_6 özdeciğine ait SF ve indirgenmiş VIF temsili

Daha ileri indirgeme işlemleri neticesinde (N-H) ve (N-N) arası yalın etkileşim çizgilerinden birer bağyapar ve birer bağkarşıtı yörüngeç ve kulaklı eşkenar altıgen halkasından ise biri bağyapmaz ve geri kalan beşi bağkarşıtı olmak üzere elde edilen yörüngeçlerin erke düzeyi şeması ve eskicik atamaları aşağıda verilmiştir. Diğer örneklerde olduğu gibi burada da (N-H) arası etkileşimlerden gelen yörüngeçleri ayrı olarak değerlendireceğiz. Özdeciğe ait otuz altı eksicığın ($6N+6H=36 e^-$) on iki tanesi ayrı olarak değerlendireceğimiz bu (N-H) arası etkileşimler neticesinde ele geçen altı bağyapar yörüngece atandıktan sonra geri kalan ($36-12=24 e^-$) eksicığın erke düzeyleri şemasındaki atanmaları aşağıda görülmektedir.



Şekil 9.15 N_6H_6 özdeciğine erke düzeyleri şeması.

Yirmi dört eksicik altı adet bağyapar yersenik (N-N) yörüngeçlerine, iki eksicik halkaya ait bağyapmaz bir yörüngece ve geri kalan on eksicik ilk erke sıfır noktasına nazaran bağkarşıtı ikinci erke sıfır noktasına nazaran ise bağyapmazda bulunan sekiz yörüngeç arasında paylaştırılmıştır. İlk erke sıfır noktasına göre özdecik bağlaşım düzesinin değeri yalnızca bir iken ikinci erke sıfır noktasına göre bu değer yediye yükselmektedir. Özdecik eksicikler arası itmeler göz önüne alındığında halka yapıyı bozarak açılma eğilimde olsa da geçici duru şeklinde gözlemlenebilmelidir. Diğer örneklerdeki benzerleri gibi artı yükünlerinin eksilere

göre daha fazla gözlemlenebilmesi olasılığı dışarıya verilecek bir eksicikle halkaya daha sağlamlık kazandırabileceği sebebiyledir.

9.7 Halka $(NH)_m$ Özdeciklerinin Sınıflandırılması

Bu bölümde $(NH)_m$ bileşiklerinin kaydırma işlemi öncesi ve daha ayrıntılı bir şekilde, kaydırma işlemi sonrası LPI değerlerine göre ne şekilde sınıflandırılabilirliğini ve bu sınıflandırma ile aynı sınıfın ögesi olan özdeciklerin benzer kimyasal davranışlarını genel olarak görebileceğiz.

Yukarıdaki bölümlerde (9.3-9.6) dört sınıfın öntürü (prototype) N_3H_3 , N_4H_4 , N_5H_5 , N_6H_6 incelenmiştir. Bu dört öntür ait oldukları sınıfın genel özelliklerini belirler. Halkadaki N ve H sayısının birer artmasıyla özdecığın tamamına ait bağyapar ve bağkarşıtı yörüngeç sayısının ikişer arttığını yukarıdaki bölümlerde (9.2-9.6) gördük. Öyleyse bir sınıflamaya olanak sağlayacak LPI değerlerinin farklılığı indirgeme işlemleri neticesinde, (N-H) ve (N-N) arası yerel etkileşimler ele geçtikten sonra meydana gelen kulaklı ve kaydırma işlemi neticesinde, kulaksız çizgi kuvvetleri (-1) değerindeki eşkenar halkalardan gelmektedir.

Kaydırma işlemi öncesi duruma bakarsak halkadaki m (N ve H sayısı olmak üzere) sayısının tek ya da çift oluşuna göre iki ayrı sınıfa varılır. Yersenik etkileşimlerin her birinden biri bağyapar ve biri bağkarşıtı olmak üzere iki yörüngeç ele geçeceğine göre, her m için 2m bağyapar ve 2m bağkarşıtı yörüngeç vardır. Ayrıca sınıflandırmaya yol açan kulaklı eşkenar halkaları da göz önüne aldığımızda,

$$N_mH_m : \quad m \text{ tek ise, } n_+ = 2m, n_- = 3m, n_0 = 0$$

$$m \text{ çift ise, } n_+ = 2m, n_- = 3m-1, n_0 = 1$$

olacak şekilde iki sınıfa ulaşırız. Halkalara ait özdecik bağlaşım düzeleri kıyaslandığında (ÖBD) m tek ise ÖBD değeri sıfır, çift ise 1'dir. Buradan çift sayıda azot ögeciği içeren bir halkanın tek sayıda içerene göre yaklaşık bir bağ erkesi kadar daha kararlı olacağını görürüz.

Kaydırma işlemi neticesinde tüm kulak kuvvetlerinin gittiği durumda ise iki sınıfa ayırdığımız özdecikleri kendi aralarında da ayrı iki sınıfa ayırabiliriz. Böylece davranışları farklılık gösterecek dört sınıf ele geçer. Böyle bir sınıflandırma pi-hidrokarbonların tekil pi-halkaları için yapılarak Hückel $4n$, $4n+2$ türleri dört sınıfa genelleştirilmiştir (Sinanoğlu, 1988a, 1988b). Burada yapacağımız sınıflandırma buna benzerdir fakat, azot halkalarına ait indirgenmiş VIF'lerde çizgi kuvvetleri (-1) değerinde olduğu için daha farklı sonuçlar söz konusudur.

Kaydırma işlemi sonucunda kulak kuvvetleri gittiğinde, (N-N) yerel etkileşimlerinden gelen tüm yörüngeçler bağyapar düzeye düşeceği için halka sayısının artışı ile bunlardan m için 2m bağyapar yörüngeç ve (N-H) arası kuvvetli etkileşimlerden de m için m bağyapar ve m bağkarşıtı yörüngeç ele geçer.

Ortada belirecek halkada daha ileri indirgeme işlemleri neticesinde, m'in tek olduğu durumda $(m-3)/2$ yalın çizgi ve bir kenar kuvveti $(-1)^{-(m-3)/2}$ olan bir üçgen VIF ortaya çıkar. Buradan özdeciğin tamamına ait LPI değerleri için,

$N_m H_m$: m tek ve $(m-3)/2$ tek ise,

$$LPI = \{n_+ = 3m + [(m-3)/2] + 1, n_- = m + [(m-3)/2] + 2, n_0 = 0\}$$

m tek ve $(m-3)/2$ çift ise,

$$LPI = \{n_+ = 3m + [(m-3)/2] + 2, n_- = m + [(m-3)/2] + 1, n_0 = 0\}$$

Ortada belirecek halkada daha ileri indirgeme işlemleri neticesinde, m'in çift olduğu durumda $(m-4)/2$ yalın çizgi ve bir kenar kuvveti $(-1)^{(m-4)/2}$ olan bir üçgen VIF ortaya çıkar. Buradan özdeciğin tamamına ait LPI değerleri için,

$N_m H_m$: m çift ve $(m-4)/2$ tek ise,

$$LPI = \{n_+ = 3m + (m/2), n_- = m + (m/2), n_0 = 0\}$$

m çift ve $(m-4)/2$ çift ise,

$$LPI = \{n_+ = 3m + (m/2) - 1, n_- = m + (m/2) - 1, n_0 = 2\}$$

Kaydırma işlemi neticesinde LPI değerlerine göre yaptığımız sınıflandırmada daha önce bulduğumuz iki sınıfta kendi aralarında sınıflandırılmış oldu. Böylece m'in tek olduğu durumda, $(m-3)/2$ tek iken $(m-3)/2$ nin çift olacağı durumdaki özdeciklere nazaran tutunurluk biraz daha fazladır. Bunun sebebi azot özdeciğinin ortasında beliren halkanın en düşük erkeli yörüngeçlerinin yalın etkileşimlerden gelen yörüngeçlere göre erke sıfır noktasına daha yakın oluşlarıdır. Bu durum kaydırmalar neticesinde daha belirginlik kazanılarak ortaya çıkar. m çift iken ise $(m-4)/2$ nin tek olduğu durumda ortadaki halkada eksicikler arası itmeler söz konusudur. m çift ve $(m-4)/2$ nin de çift olduğu durumda bu itmeler söz konusu değildir. Neticede, iki sınıfa ayrılan halka azot özdecikleri kendi aralarında da iki sınıfa ayrılabilir.

Böylece özdeciğin tamamına ait LPI değerlerine nazaran kaydırma işlemi neticesinde kulak kuvvetleri gittiği andaki sınıflandırmadan dört ayrı sınıf ele geçer.

(i) $m = 4k+3, \quad k = 0,1,2,3,\dots$

(ii) $m = 4k+4, \quad k = 0,1,2,3,\dots$

(iii) $m = 4k+5, \quad k = 0,1,2,3,\dots$

(iv) $m = 4k+6, \quad k = 0,1,2,3,\dots$

Bu sınıfların öntürleri $N_3H_3, N_4H_4, N_5H_5, N_6H_6$ özdecikleridir.



10. SONUÇLAR

Tez çalışmasında öncelikle Sinanoğlu'nun nicem düzeneğine kazandırdığı yeni matematiksel temellerin dayanak noktası olan yapısal eşdeğişim ilkesi üzerinde durularak, nicem düzeneğinden kimyanın cebirsel inşasının getirileri ve kimyanın yeni matematiksel dili olan değer etkileşim yordamının ne şekilde çizit kuramından türetildiği, ilgili yayınların düzenli bir şekilde derlenmesi ile ve kuramların çeşitli uygulamalarını vererek ilk altı bölümde sunulmuştur.

Bölüm 7'de özdeciklerin değer kabuğu Hilbert uzayı üzerinde etkili tek eksicik erke işlerini LPI'larının alabileceği mümkün değerler ile belirleyerek ayrıştırdığımızda, bu ayrışımın doğal sonucu olarak eşsiz ve tekil olan bir eşdeğerlik bağıntısının ortaya çıkacağını ve bu bağıntının yapısal eşdeğişim ilkesi olduğu ispatlanarak incelen kuramlara ait savlar farklı bir bakış açısı ile verilmiştir.

Çizit kuramında kulaklı çizitlerin cebirsel işlemlerindeki zorluklar büyük külfet teşkil etmektedir. Bölüm 8'de kimyanın yeni matematik dili yapısal eşdeğişim ilkesinin kulaklı çizitleri ile işlem yapmada da beliren bu zorluklar temelleri Sinanoğlu (1989) tarafından atılan kaydırma işleminin işlerler ve çizitler üzerinde ne şekilde uygulanacağı incelenerek genişletilmiş ve iki yeni sav verilmiştir. Hem bu bölümde hem de bunu izleyen bölümdeki uygulamalar ile bu yeni savlar örneklenmiştir. Ayrıca, tek eksicik erke işlerinin farklı ayrışım kümelerindeki davranışını anlamamıza yardımcı olan kaydırma işleminin böylece, kimya açısından büyük önem arz edecek yeni bir yaklaşıma ne şekilde yol açtığı örnekler ile sergilenmiştir.

Bölümde 9'da halka yapıya sahip $(NH)_m$ özdeciklerinin kimyasal davranışları değer etkileşim yordamı ile incelenmiştir. Yersenik yörüngeç yaklaşımı farklı bir bakış açısıyla ele alınarak bağ erkelerine nazaran farklı yersenik etkileşimler ayrı ayrı değerlendirilmek suretiyle bir yaklaşıma gidilmiş ve özdeciklerin nispeten tutunurluk sergileyen doğaları, nitel davranışları ve tepkirlilikleri verilmiştir.

İncelen özdeciklerde (N-H) ve (N-N) arası etkileşimlerin sayısı N ve H sayısı arttıkça birer artmasına karşılık, özdeciklerin nitel kimyalarının belirlenmesinde oluşan kulaklı VIF'lerin asıl rolü oynadığı tespit edilmiştir. Çünkü, kaydırma işlemleri neticesinde ilk olarak bağyapmaz ve daha sonra bağyapara giren (N-N) etkileşimlerinin yörüngeçlerine kulaklı VIF'lerin LPI değerlerine göre eksicik atamaları yapılmaktadır. Daha büyük halkalar içinde ilk dört örnekte gördüğümüz düzen dahilinde bir davranış söz konusu olacaktır. İncelenen bu

dört öntür dört ayrı sınıfı temsil eder öyle ki; N_3H_3 , N_7H_7 , $N_{11}H_{11}$..., N_4H_4 , N_8H_8 , $N_{12}H_{12}$..., N_5H_5 , N_9H_9 , $N_{13}H_{13}$... ve N_6H_6 , $N_{10}H_{10}$, $N_{14}H_{14}$... İlk olarak yapılan sınıflandırmada çift azot ögeciğine sahip halkaların teklere göre yaklaşık bir bağ erkesi daha kararlı olacağı bulunmuş ve daha ileri sınıflandırma ile bu iki sınıfta kendi aralarında iki ayrı sınıfa ayrılarak farklı davranışları belirtilmiştir. m 'in tek olduğu durumda, $(m-3)/2$ tek iken özdeciklere ait tutunurluğun bir miktar daha fazla olduğu ve ayrıca m çift iken ise $(m-4)/2$ nin tek olduğu durumda ortadaki halkada eksicikler arası itmeler söz konusu olduğu için tutunurluğun azalacağı saptanmıştır.



KAYNAKLAR*

- Aihara, J., (1980), Chem. Phys. Lett., 73:404.
- Balaban, A.T., Editor, (1976), Chemical Applications of Graph Theory, Academic Press, New York.
- Bartlett, N., (1971), Chemistry of the Noble Gases, Elsevier, Holland.
- Born, M. ve Oppenheimer, J.R., (1927), Ann. Physik 84:457.
- Cotton, F.A., (1971), Chemical Applications of Group Theory, 2nd Ed., Wiley-Interscience, New York.
- Cotton, F.A ve Wilkinson, G., (1983), Advanced Inorganic Chemistry, John Wiley and Sons, New York.
- Coulson, C.A., (1961), Valence, 2nd Ed., Oxford University Press, Oxford.
- Dewar, M.J.S. ve Gleicher, G.J., (1965), J. Amer. Chem. Soc. 87:685-692.
- Dewar, M.J.S., (1969), Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, McGraw-Hill, New York.
- Dewar, M.J.S., Zoebisch, E.G., Healy, E.F., ve Stewart, J.J.P.,(1985), J. Am. Chem. Soc., 107:3902.
- Dewar, M.J.S. ve Dieter, K.M., (1986), J. Am. Chem. Soc., 108:8075.
- Dirac, P.A.M., (1929), Proc.Roy.Soc. 123:714.
- Dirac, P.A.M., (1958), Principles of Quantum Mechanics, 3rd Ed., Clarendon Press, Oxford.
- Feynman, R.P., (1960), Lectures in Physics, Addison Wesley, London.
- Hamermesh, M., (1964), Group Theory, Addison-Wesley.
- Harary, F., (1969), Graph Theory, Addison_Wesley.
- Hess,Jr., B.A. ve Schaad, L.J., (1971a), J. Amer. Chem. Soc., 305:2413.
- Hess,Jr., B.A. ve Schaad, L.J., (1971b), J. Org. Chem., 36:3418.
- Hoffmann, R., (1963), J. Chem. Phys., 39:1397.
- Hückel, E.Z., (1931),Physik, 70:204.
- Janz, G.J., (1967), Thermodynamic Properties of Organic Compounds, Academic Press, New York.
- Larkin, P.J., Makowski, M.P. and Colthup, N.B., (1999), "The Form of Normal Modes of s-Triazine: Infrared and Raman Spectral Analysis and Ab Initio Force Field Calculations.", Spectra Chimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 55:5: 1011-1020.

* Bu tezde geçen terimler Oktay Sinanoğlu, Fiziksel Kimya Terimleri Sözlüğü, TDK, 1978 ve Doğan Çoker ve Timur Karaçay, Matematik Terimleri Sözlüğü, TDK, 1983 sözlüklerinden alınmıştır.

- Lennard-Jones, J.E., (1953), *Ann. Rew. Phys. Chem.*, 4:167.
- Levine, I.N., (1983), *Quantum Chemistry*, 3rd Ed., Allyn and Bacon, Inc., Boston.
- Lewis, G.N., (1916), *J. Amer. Chem.Soc.*,38:762., USA.
- Lewis, G.N., (1923), *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalog Co., New York.
- Magers, D.H., Salter, E.A. and Bartlett, R.J., (1988), "Do Isomers of N_3H_3 Exist?", *J. Amer. Chem. Soc.*, 110:11: 3435-3446.
- Mulliken, R.S., (1932), *Phys. Rew.*, 41:49
- Nguyen, M.T., (1984), "Triaziridines-Part III. Triaziridine, Azimine, and Triazene: A SCF Study of the Energy and Structure of NH_3 Izomers.", *Helv. Chim. Acta*, 67:1918-1929.
- Ohta, N., (2000), "Intramolecular Photoexcitation Dynamics and Magnetic Field Effects in an Intermediate case Molecule.", *J. Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Rewievs*, 1:2:195-221.
- Pauling, L., (1960), *The Nature of Chemical Bond*, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York.
- Sinanoğlu, O., (1961), *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 47:1217.
- Sinanoğlu, O. ve Tuan, D.F., (1964), *Ann. Rew. Phys. Chem.* 15:251.
- Sinanoğlu, O. ve Westhaus, P., (1969), *Phys. Rew.* 183:56.
- Sinanoğlu, O. ve Wiberg, K.B., (1971), *Sigma MO Theory*, Yale Press, New Haven ve London.
- Sinanoğlu, O., (1974), *Chemical Spectroscopy and Photochemistry in the Vacuum Ultraviolet*, 337-384.
- Sinanoğlu, O., (1983), "Algebraic and Topological Structure of Quantum Chemistry, Chemical Kinetics, and Pictorial Rules for Qualitative Deductions for Chemical Practice", *Chemical Applications of Topology and Graph Theory. A Collection of Papers from a Symposium, 18-22 April 1983, University of Georgia, USA*, 28:57-74.
- Sinanoğlu, O., (1984a), "A Principle of Linear Covariance for Quantum Mechanics and the Electronic Structure Theory of Molecules and Other Atom Clusters ", *Theoret. Chim. Acta.*, 65:233-242, Springer-Verlag, Berlin.
- Sinanoğlu, O., (1984b), "On Algebraic Construction of Chemistry from Quantum Mechanics. A Fundamental Valency Vector Field Defined on the Euclidean 3-Space and its Relation to the Hilbert Space", *Theoret. Chim. Acta.*, 65:243-248, Springer-Verlag, Berlin.
- Sinanoğlu, O., (1984c), "Non-Unitary Classification of Molecular Electronic Structures and Other Atom Clusters", *Theoret. Chim. Acta.*, 65:249-254, Springer-Verlag, Berlin.
- Sinanoğlu, O., (1984d), "Structural Covariance of Graphs", *Theoret. Chim. Acta.*, 65:255-265, Springer-Verlag, Berlin.
- Sinanoğlu, O., (1984e), " Deformational Covariance of Graphs", *Theoret. Chim. Acta.*, 65:267-270, Springer-Verlag, Berlin.
- Sinanoğlu, O., (1984f), "Hamiltonian as Hessian on the Hilbert Space, Eigenvectors as Critical Points, and Their Relation to Topological Invariants in Variation Method", *Theoret.*

Chim. Acta., 65:271-278, Springer-Verlag, Berlin.

Sinanoğlu, O., (1984g), "A Theorem for Qualitative Deductions in Organic or Inorganic Chemistry Regarding Stabilities, Distortions and Reactions of Molecules.", Chemical Physics Letters., 103:315-322.

Sinanoğlu, O., (1985), "New Method for Qualitative Chemical Deductions on Organic or Inorganic Molecules or Clusters Directly from Structural Formulas or ORTEP Diagrams.", Theoret. Chim. Acta, 68:251-270.

Sinanoğlu, O., (1988a), "The New Pictorial Structural Covariance Method for Qualitative Quantum Chemistry. II: Arenes with or without Polyene Side Chains and Polyene Bridges.", J. Mathematical Chemistry, 2:117-136.

Sinanoğlu, O., (1988b), "The New Pictorial Structural Covariance Method for Qualitative Quantum Chemistry. III: Fused Polycyclics and Their Ions.", J. Mathematical Chemistry, 2:137-154.

Sinanoğlu, O., (1988c), "Ten Classes of Bicyclo[p.q.0] Pi-Hydrocarbons, and Their Anions and Cations. Electronic Rules Directly From Structural Formulas.", Tetrahedron Letters, 29:889-892.

Sinanoğlu, O., (1989), "Are Oxygen Rings and Their Negative Ions Unstable?", International Journal of Quantum Chemistry, 36:545-552.

Sinanoğlu, O., (1991a), "Dyad Algebra and Multilication of Graphs. I. Directed Graphs.", J. of Mathematical Chemistry, 14:185-194, J.C. Baltzer AG.

Sinanoğlu, O., (1991b), "Dyad Algebra and Multilication of Graphs. I. Undirected Graphs.", J. of Mathematical Chemistry, 14:194-205, J.C. Baltzer AG.

Sinanoğlu, O. vd., (1994), "Valency Interactions in AH_m and MO Energy Level Patterns Directly from the Pictorial VIF method Compared with Computer Calculations", J. Physical Chemistry, 98:5867

Stewart, J.J.P., (1989), Journal of Comp. Chem., 10:209

Tarım, E.T., (1999), Yapısal Eşdeğişim İlkesinde En Üst ve En Alt Özdeğerlerin Bulunması, Örüt Kuramı ve Nicem Kimyasında Uygulamalar, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Tarım, E.T. ve Sinanoğlu O., (1999), "Topolojik Olarak Sınıflandırılmış Çizitlerin ve Tüm İzsiz $n \times n$ Hermit İşlerlerinin Kaç Adet Sınıfı Olduğunu Gösterir Formülün Bulunması", Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, I. Türk Dünyası Matematik Sempozyumu Özel Sayısı, 11(3), 345-350, Elazığ.

Todd, A., (1982), Wesleyan Symposium on Chemistry, May 1982, Wesleyan University, Middlefield, Conn.

Trudeau, R.J., (1976), Dots and Lines, Kent State University Press.

Walsh, A.D., (1953), J. Chem. Soc., 2260.

Wigner, E. ve Witmer, E.E., (1928), Z. Physik 51:859.

Wigner, E., (1931), Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Quantenmechanik der Atomspektren, Vieweg & Sohn, Braunschweig.

Wilson, R.J., (1972), Introduction to Graph Theory, Longman, London.

Woodward, R.B. ve Hoffmann, R., (1965), J. Am.Chem. Soc., 87:395.

Woodward, R.B. ve Hoffmann, R., (1970), The Conservation of Orbital Symmetry, Verlag-Chemie, Weinheim.



EKLER

- Ek 1 N_3H_3 Özdeciğine ait taban duruda PM3 MO hesabı sonuçları
- Ek 2 N_3H_3 Özdeciğinin PM3 MO hesabı ile belirlenen geçiş ara durusuna ait sonuçlar



Ek 1 N₃H₃ Özdeğine ait taban duruda PM3 MO hesabı sonuçları

HyperChem log start
 Geometry optimization, SemiEmpirical, molecule = Halka N3H3
 PM3
 EigenvectorFollow optimizer
 Convergence limit = 0.0100000 Iteration limit = 50
 Accelerate convergence = NO
 Criterion of RMS gradient = 0.1000 kcal/(A mol) Maximum cycles = 90
 RHF Calculation:

Singlet state calculation
 Number of electrons = 18
 Number of Double Occupied Levels = 9
 Charge on the System = 0
 Total Orbitals = 15

Starting PM3 calculation with 15 orbitals

The eigenvector-follow algorithm is used for geometry optimization with Cartesian coordinates.

E=-391.3463 Grad=0.070 Conv=YES(8 cycles 9 points) [Iter=1 Diff=0.00001]

ENERGIES AND GRADIENT

| | | | |
|------------------------|---|----------------|----------------|
| Total Energy | = | -12199.9851118 | (kcal/mol) |
| Total Energy | = | -19.441525635 | (a.u.) |
| Binding Energy | = | -391.3463908 | (kcal/mol) |
| Isolated Atomic Energy | = | -11808.6387210 | (kcal/mol) |
| Electronic Energy | = | -34113.1540853 | (kcal/mol) |
| Core-Core Interaction | = | 21913.1689735 | (kcal/mol) |
| Heat of Formation | = | 103.9596092 | (kcal/mol) |
| Gradient | = | 0.0802732 | (kcal/mol/Ang) |

MOLECULAR POINT GROUP

C1

EIGENVALUES (eV)

| | | | | | |
|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Symmetry: | 1 A | 2 A | 3 A | 4 A | 5 A |
| Eigenvalue: | -34.694454 | -22.942530 | -22.324459 | -18.250519 | -15.640926 |
| Symmetry: | 6 A | 7 A | 8 A | 9 A | 10 A |
| Eigenvalue: | -14.069308 | -12.632796 | -10.678229 | -10.628392 | 1.670531 |
| Symmetry: | 11 A | 12 A | 13 A | 14 A | 15 A |
| Eigenvalue: | 1.962652 | 1.968976 | 3.458492 | 4.495536 | 4.814232 |

ATOMIC ORBITAL ELECTRON POPULATIONS

| | | | | | |
|-----|----------|----------|----------|----------|----------|
| AO: | 1 S N | 1 Px N | 1 Py N | 1 Pz N | 2 S N |
| | 1.614651 | 1.048245 | 1.009567 | 1.398280 | 1.624997 |
| AO: | 2 Px N | 2 Py N | 2 Pz N | 3 S N | 3 Px N |
| | 1.062927 | 1.013384 | 1.416209 | 1.614409 | 0.992049 |
| AO: | 3 Py N | 3 Pz N | 4 S H | 5 S H | 6 S H |
| | 1.065773 | 1.398718 | 0.923531 | 0.893858 | 0.923401 |

NET CHARGES AND COORDINATES

| Atom | Z | Charge | Coordinates (Angstrom) | | | Mass |
|------|---|--------|------------------------|---|---|------|
| | | | x | y | z | |

| | | | | | | |
|---|---|-----------|----------|----------|----------|----------|
| 1 | 7 | -0.070744 | -0.42289 | -0.24779 | -0.05746 | 14.00700 |
| 2 | 7 | -0.117517 | -0.42189 | 1.21677 | 0.04090 | 14.00700 |
| 3 | 7 | -0.070949 | 0.84856 | 0.48735 | -0.05651 | 14.00700 |
| 4 | 1 | 0.076469 | -0.68339 | -0.67961 | 0.80167 | 1.00800 |
| 5 | 1 | 0.106142 | -0.67398 | 1.65454 | -0.81679 | 1.00800 |
| 6 | 1 | 0.076599 | 1.35358 | 0.49477 | 0.80213 | 1.00800 |

| Dipole (Debyes) | x | y | z | Total |
|-----------------|--------|--------|-------|-------|
| Point-Chg. | -0.004 | 0.007 | 0.189 | 0.189 |
| sp Hybrid | 0.003 | -0.004 | 1.296 | 1.296 |
| pd Hybrid | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Sum | -0.001 | 0.003 | 1.485 | 1.485 |

Single Point, SemiEmpirical, molecule = (untitled).

PM3

Convergence limit = 0.0100000 Iteration limit = 50

Accelerate convergence = NO

RHF Calculation:

Singlet state calculation

Number of electrons = 18

Number of Double Occupied Levels = 9

Charge on the System = 0

Total Orbitals = 15

Starting PM3 calculation with 15 orbitals

Iteration = 1 Difference = 2671.04279

Iteration = 2 Difference = 21.50874

Iteration = 3 Difference = 7.48288

Iteration = 4 Difference = 2.18830

Iteration = 5 Difference = 0.08858

Iteration = 6 Difference = 0.09181

Iteration = 7 Difference = 0.04986

Iteration = 8 Difference = 0.00009

Energy=-391.346380 Gradient=0.078235 Symmetry=C1

ENERGIES AND GRADIENT

| | | | |
|------------------------|---|----------------|----------------|
| Total Energy | = | -12199.9851008 | (kcal/mol) |
| Total Energy | = | -19.441525618 | (a.u.) |
| Binding Energy | = | -391.3463798 | (kcal/mol) |
| Isolated Atomic Energy | = | -11808.6387210 | (kcal/mol) |
| Electronic Energy | = | -34113.1543785 | (kcal/mol) |
| Core-Core Interaction | = | 21913.1692777 | (kcal/mol) |
| Heat of Formation | = | 103.9596202 | (kcal/mol) |
| Gradient | = | 0.0782345 | (kcal/mol/Ang) |

MOLECULAR POINT GROUP

C1

EIGENVALUES (eV)

| | | | | | |
|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Symmetry: | 1 A | 2 A | 3 A | 4 A | 5 A |
| Eigenvalue: | -34.694252 | -22.942520 | -22.324408 | -18.250509 | -15.640821 |
| Symmetry: | 6 A | 7 A | 8 A | 9 A | 10 A |
| Eigenvalue: | -14.069286 | -12.632679 | -10.678175 | -10.628285 | 1.670546 |
| Symmetry: | 11 A | 12 A | 13 A | 14 A | 15 A |
| Eigenvalue: | 1.962711 | 1.968986 | 3.458487 | 4.495522 | 4.814264 |

ATOMIC ORBITAL ELECTRON POPULATIONS

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----|---|---|---|---|----|---|---|----|---|---|----|---|---|---|---|
| AO: | 1 | S | N | 1 | Px | N | 1 | Py | N | 1 | Pz | N | 2 | S | N |
|-----|---|---|---|---|----|---|---|----|---|---|----|---|---|---|---|

| | | | | | |
|-----|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| | 1.614670 | 1.048254 | 1.009542 | 1.398287 | 1.625010 |
| AO: | 2 Px N 1.062944 | 2 Py N 1.013359 | 2 Pz N 1.416215 | 3 S N 1.614421 | 3 Px N 0.992016 |
| AO: | 3 Py N 1.065790 | 3 Pz N 1.398714 | 4 S H 0.923522 | 5 S H 0.893852 | 6 S H 0.923404 |

NET CHARGES AND COORDINATES

| Atom | Z | Charge | Coordinates (Angstrom) | | | Mass |
|------|---|-----------|------------------------|----------|----------|----------|
| | | | x | y | z | |
| 1 | 7 | -0.070753 | -0.42289 | -0.24779 | -0.05746 | 14.00700 |
| 2 | 7 | -0.117528 | -0.42189 | 1.21677 | 0.04090 | 14.00700 |
| 3 | 7 | -0.070940 | 0.84856 | 0.48735 | -0.05651 | 14.00700 |
| 4 | 1 | 0.076478 | -0.68339 | -0.67961 | 0.80167 | 1.00800 |
| 5 | 1 | 0.106148 | -0.67398 | 1.65454 | -0.81679 | 1.00800 |
| 6 | 1 | 0.076596 | 1.35358 | 0.49477 | 0.80213 | 1.00800 |

| Dipole (Debyes) | x | y | z | Total |
|-----------------|--------|--------|-------|-------|
| Point-Chg. | -0.004 | 0.007 | 0.189 | 0.189 |
| sp Hybrid | 0.002 | -0.004 | 1.296 | 1.296 |
| pd Hybrid | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Sum | -0.002 | 0.004 | 1.485 | 1.485 |

HyperChem log stop -- Tue Jun 05 22:50:31 2001.

Ek 2 N₃H₃ Özdeciğinin PM3 MO hesabı ile belirlenen geçiş ara durusuna ait sonuçlar

Transition State Search:Eigenvector Following,SemiEmpirical,molecule=Halka
N3H3
PM3

Convergence limit = 0.0100000 Iteration limit = 50
Accelerate convergence = NO
RHF Calculation:

Singlet state calculation
Number of electrons = 18
Number of Double Occupied Levels = 9
Charge on the System = 0
Total Orbitals = 15

Starting PM3 calculation with 15 orbitals

Using the original Hessian.
The eigenvector-follow algorithm is used for transition state search with
Cartesian coordinates.
The input mode is 1.

E=-397.6930 Grad=0.078 NumOfNegEigenvalues=1 Conv=YES(251 cycles 257
points) [Iter=1 Diff=0.00077]

ENERGIES AND GRADIENT

| | | | |
|------------------------|---|----------------|----------------|
| Total Energy | = | -12206.3342611 | (kcal/mol) |
| Total Energy | = | -19.451643446 | (a.u.) |
| Binding Energy | = | -397.6955401 | (kcal/mol) |
| Isolated Atomic Energy | = | -11808.6387210 | (kcal/mol) |
| Electronic Energy | = | -33613.6758460 | (kcal/mol) |
| Core-Core Interaction | = | 21407.3415849 | (kcal/mol) |
| Heat of Formation | = | 97.6104599 | (kcal/mol) |
| Gradient | = | 0.1822369 | (kcal/mol/Ang) |

MOLECULAR POINT GROUP

C1

EIGENVALUES (eV)

| | | | | | |
|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Symmetry: | 1 A | 2 A | 3 A | 4 A | 5 A |
| Eigenvalue: | -34.287575 | -27.814472 | -20.909428 | -19.615036 | -17.414207 |
| Symmetry: | 6 A | 7 A | 8 A | 9 A | 10 A |
| Eigenvalue: | -14.376573 | -11.554836 | -10.087862 | -9.264080 | -0.431869 |
| Symmetry: | 11 A | 12 A | 13 A | 14 A | 15 A |
| Eigenvalue: | 1.457385 | 2.474107 | 4.265664 | 5.973218 | 6.997382 |

ATOMIC ORBITAL ELECTRON POPULATIONS

| | | | | | |
|-----|----------|----------|----------|----------|----------|
| AO: | 1 S N | 1 Px N | 1 Py N | 1 Pz N | 2 S N |
| | 1.661314 | 1.179389 | 1.231213 | 1.296388 | 1.197255 |
| AO: | 2 Px N | 2 Py N | 2 Pz N | 3 S N | 3 Px N |
| | 0.993815 | 0.964025 | 0.981233 | 1.664331 | 0.949837 |
| AO: | 3 Py N | 3 Pz N | 4 S H | 5 S H | 6 S H |
| | 1.699942 | 1.365233 | 0.905569 | 1.065864 | 0.844592 |

NET CHARGES AND COORDINATES

| Atom | Z | Charge | Coordinates (Angstrom) | Mass |
|------|---|--------|------------------------|------|
|------|---|--------|------------------------|------|

| | | | x | y | z | |
|---|---|-----------|----------|----------|----------|----------|
| 1 | 7 | -0.368304 | -0.60814 | -0.43082 | 0.45782 | 14.00700 |
| 2 | 7 | 0.863672 | -0.06554 | 0.59508 | -0.01753 | 14.00700 |
| 3 | 7 | -0.679343 | 1.21676 | 0.73490 | -0.11319 | 14.00700 |
| 4 | 1 | 0.094431 | -1.58291 | -0.53466 | 0.28251 | 1.00800 |
| 5 | 1 | -0.065864 | -0.63965 | 1.26192 | -0.49190 | 1.00800 |
| 6 | 1 | 0.155408 | 1.68602 | 1.28803 | 0.56555 | 1.00800 |

| Dipole (Debyes) | x | y | z | Total |
|-----------------|--------|-------|--------|-------|
| Point-Chg. | -2.423 | 1.152 | 0.193 | 2.690 |
| sp Hybrid | -1.385 | 1.275 | -0.123 | 1.886 |
| pd Hybrid | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Sum | -3.808 | 2.427 | 0.070 | 4.516 |

Single Point, SemiEmpirical, molecule =
C:\WINDOWS\Desktop\MuratTEZ\TEZ\nnngecis.hin.

PM3

Convergence limit = 0.0100000 Iteration limit = 50

Accelerate convergence = NO

RHF Calculation:

Singlet state calculation

Number of electrons = 18

Number of Double Occupied Levels = 9

Charge on the System = 0

Total Orbitals = 15

Starting PM3 calculation with 15 orbitals

Iteration = 1 Difference = 2775.13738

Iteration = 2 Difference = 22.97235

Iteration = 3 Difference = 4.80764

Iteration = 4 Difference = 1.03411

Iteration = 5 Difference = 0.08853

Iteration = 6 Difference = 0.13690

Iteration = 7 Difference = 0.08015

Iteration = 8 Difference = 0.00106

Energy=-397.695397 Gradient=0.364819 Symmetry=C1

ENERGIES AND GRADIENT

| | | | |
|------------------------|---|----------------|----------------|
| Total Energy | = | -12206.3341183 | (kcal/mol) |
| Total Energy | = | -19.451643219 | (a.u.) |
| Binding Energy | = | -397.6953973 | (kcal/mol) |
| Isolated Atomic Energy | = | -11808.6387210 | (kcal/mol) |
| Electronic Energy | = | -33613.6758031 | (kcal/mol) |
| Core-Core Interaction | = | 21407.3416847 | (kcal/mol) |
| Heat of Formation | = | 97.6106027 | (kcal/mol) |
| Gradient | = | 0.3648188 | (kcal/mol/Ang) |

MOLECULAR POINT GROUP

C1

EIGENVALUES (eV)

| | | | | | |
|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Symmetry: | 1 A | 2 A | 3 A | 4 A | 5 A |
| Eigenvalue: | -34.287403 | -27.813833 | -20.909586 | -19.614336 | -17.414412 |

| | | | | | |
|-------------|------------|------------|------------|-----------|-----------|
| Symmetry: | 6 A | 7 A | 8 A | 9 A | 10 A |
| Eigenvalue: | -14.375852 | -11.554043 | -10.087222 | -9.263339 | -0.431410 |

| | | | | | |
|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Symmetry: | 11 A | 12 A | 13 A | 14 A | 15 A |
| Eigenvalue: | 1.456437 | 2.475106 | 4.265411 | 5.974501 | 6.996995 |

ATOMIC ORBITAL ELECTRON POPULATIONS

| | | | | | |
|-----|-------|--------|--------|--------|-------|
| AO: | 1 S N | 1 Px N | 1 Py N | 1 Pz N | 2 S N |
|-----|-------|--------|--------|--------|-------|

| | | | | | |
|-----|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| | 1.661285 | 1.179416 | 1.232984 | 1.294523 | 1.197297 |
| AO: | 2 Px N 0.993729 | 2 Py N 0.964433 | 2 Pz N 0.981355 | 3 S N 1.664393 | 3 Px N 0.950691 |
| AO: | 3 Py N 1.701237 | 3 Pz N 1.362732 | 4 S H 0.905641 | 5 S H 1.065578 | 6 S H 0.844706 |

NET CHARGES AND COORDINATES

| Atom | Z | Charge | Coordinates (Angstrom) | | | Mass |
|------|---|-----------|------------------------|----------|----------|----------|
| | | | x | y | z | |
| 1 | 7 | -0.368207 | -0.60814 | -0.43082 | 0.45782 | 14.00700 |
| 2 | 7 | 0.863186 | -0.06554 | 0.59508 | -0.01753 | 14.00700 |
| 3 | 7 | -0.679054 | 1.21676 | 0.73490 | -0.11319 | 14.00700 |
| 4 | 1 | 0.094359 | -1.58291 | -0.53466 | 0.28251 | 1.00800 |
| 5 | 1 | -0.065578 | -0.63965 | 1.26192 | -0.49190 | 1.00800 |
| 6 | 1 | 0.155294 | 1.68602 | 1.28803 | 0.56555 | 1.00800 |

| Dipole (Debyes) | x | y | z | Total |
|-----------------|--------|-------|--------|-------|
| Point-Chg. | -2.423 | 1.153 | 0.192 | 2.690 |
| sp Hybrid | -1.386 | 1.279 | -0.124 | 1.890 |
| pd Hybrid | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Sum | -3.809 | 2.432 | 0.067 | 4.520 |

HyperChem log stop -- Tue Jun 05 22:53:14 2001.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 08.03.1973

Doğum yeri Adana

Lise 1989-1992 Kırklareli Atatürk Lisesi

Lisans 1992-1999 Yıldız Üniversitesi Fen-Edb. Fak.
Kimya Bölümü

Yüksek Lisans 1999-2001 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programı

Çalıştığı kurum

2001-Devam ediyor YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi

