

BÖLÜM 32-33

MODERN ELEKTRONİK YAPI TEORİSİ

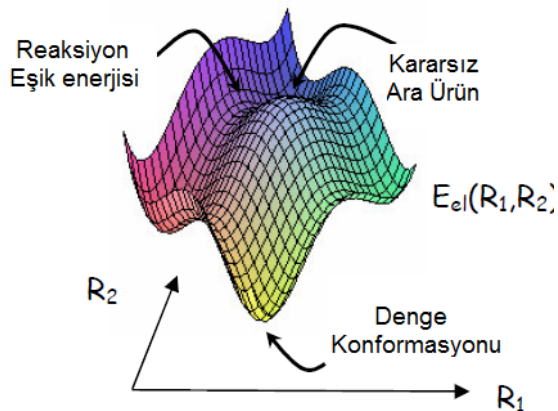
Buraya kadar, elle çözebileceğimiz elektronik yapı problemlerinin listesinden az çok yorulduk. Elle çözebileceğimiz problemlerle sınırlandırılıysaydık, açıklayamadığımız pek çok kimya konusu olurdu. İyi ki, hızlı kişisel bilgisayarlar ortaya çıktı da kimyacıların, rutin olarak moleküler elektronik yapının doğru modellerine ulaşmasını sağladı. Bu tür hesaplamalar, deneysel sonuçları yorumlarken önemli bir role sahiptir: Hesaplamalar, spektrumları göstermek, reaksiyon mekanizmalarını değerlendirmek ve molekül yapılarını tahmin etmek için kullanılabilir. Bu şekilde, bilgisayar kullanımı, deneysel yöntemlerin bir **tamamlayıcısı**dır: Güvenilir iki kabul yaptığımızda yorumumuz doğru çıkar.

Elektronik yapı teorisi hakkındaki temel fikir, Born-Oppenheimer yaklaşımı ile birlikte, moleküldeki M çekirdeğini, \mathbf{R}_I gibi bir konumda sabit tutuyoruz. Çekirdeğin etkin alanında hareket eden elektronlar için Hamiltonyen sol tarafta yer alır:

$$\hat{H} \equiv -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \mathbf{R}_I|} + \sum_{i < j}^N \frac{1}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j|} \quad \text{Eşitlik 1}$$

İlk terim, bütün N elektronların kinetik enerjisi; ikinci terim, elektronlarla çekirdekler arasındaki çekim ve üçüncü terim, bütün elektronlar arasındaki ikili itişmelerdir.

Elektronik yapı teorisinin ana teması, bu Hamiltonyenin bütün özfonksiyonlarını



bulmaktır. Gördüğümüz gibi elde ettiğimiz özdeğerler, çekirdek için seçtiğimiz konuma, $E_{el}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \dots, \mathbf{R}_M)$ bağlı olacaktır. Bu enerjiler, diatomik moleküllerde olduğu gibi çekirdeğin verilen konfigürasyonunda $\{\mathbf{R}_1\}$ molekülün nasıl kararlı olduğu hakkında fikir verir. E_{el} düşükse, molekül kararlı olacak, E_{el}

yüksekse molekül o konfigürasyonda kararsız olacaktır. $E_{el}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \dots, \mathbf{R}_M)$ enerjisi **potansiyel enerji yüzeyi** olarak adlandırılır ve yukarıdaki şekilde görüldüğü gibi pek çok bilgiyi kapsar. Potansiyel enerji yüzeyinde, minimum enerjili noktayı bularak molekülün denge konformasyonunu tanımlayabiliriz. Bölgesel minimuma, yani mümkün olan en düşük enerji hâli olmamakla beraber eşik enerjisi ile diğer bütün minimumlardan ayrılmış bir minimuma bakarak yarı kararlı ara ürün hâllerini bulabiliriz. Bu her iki durumda, $\nabla E_{el} = 0$ olan bir noktayla ilgilendiğimiz anlamına gelir. Ayrıca, potansiyel yüzey, farklı minimumlar arasındaki aktivasyon enerjileri ve “reaktant” hâlinden “ürün” hâline geçiş yapmak için gereken yollar hakkında bilgi verir.

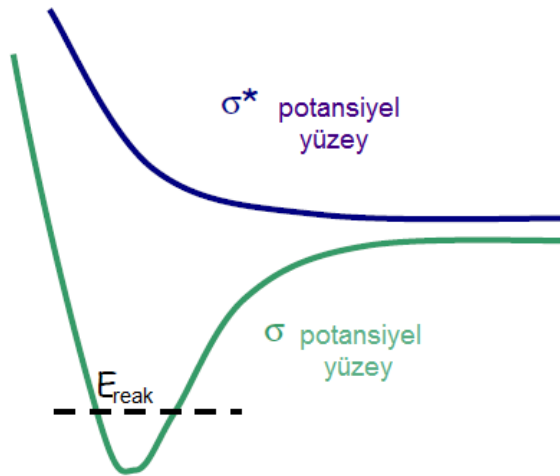
Elektronik Schrödinger denkleminin çözümü, ortalama konum, momentum, belirsizlikler gibi atomlar için gördüğümüz her çeşit elektronik özelliği hesaplamaya yarayan elektronik $\Psi_{el}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)$ dalga fonksiyonlarını da verir.

Yukarıdaki Hamiltonyen, pek çok öz durum içermesine rağmen çoğu zaman sadece en düşük öz durumla - elektronik temel düzeyle ilgileniriz. Bunun temel nedeni, kararlı moleküllerde en düşük uyarılmış hâl, genellikle temel düzeyin birkaç eV yukarısındadır ve muhtemel enerjinin, bir eV'un onda biri olduğu kimyasal reaksiyonlarda önemli değildir. Çoklu elektronik hâllerin önemli olduğu durumlarda yukarıdaki Hamiltonyen,

$E_{el}^1, E_{el}^2, E_{el}^3 \dots$ gibi ayrı potansiyel yüzeyler ve $\Psi_{el}^1, \Psi_{el}^2, \Psi_{el}^3 \dots$ gibi ayrı dalga fonksiyonları verir. Farklı potansiyel yüzeyler, farklı elektronik hâllerde molekülde tercih edilen konformasyon hakkında bilgi verir. Bunu, H_2^+ molekülünde zaten görmüştük.

Elektronik hâller için çözüm yaptığımızda iki öz durum elde ederiz: σ ve σ^* .

Elektronu σ orbitaline koyarsak molekül bağ yapar, şekildeki gibi düşük yüzeyli bir potansiyel yüzeye sahip olur. Elektronu σ^* orbitaline koyarsak molekül bağ yapmaz ve yukarıda, üstteki eğrideki gibi bir potansiyel yüzey elde ederiz. Yani, en azından yapacağımız iş nettir: Eşitlik 1'deki öz durumları bulmak. Maalesef bu iş, bilgisayar



kullansak bile pratikte imkânsızdır. Böylece yıllardır kimyacılar, tolere edilebilir doğrulukla bu çözümlere ulaşmak için en azından yaklaşım yapmayı sağlayan çok geniş yelpazede karmaşık teknikler geliştirmeye çalışıyorlar. Bu yaklaşımlarla ilgili bütün detayları öğrenmek başlı başına bir ders gerektirir: Bireysel yaklaşımların türetilmeleri fazlasıyla karmaşıktır ancak yapılabilir, farklı yaklaşımların hızlı yükselişi oldukça etkileyicidir. Bu detaylı türetmelerden, yaklaşımlarımız dâhilinde çalışacağını umduğumuz molekül ve özellikleri nedir? ve teori başarısızlığa uğradığında hesaplamalarımızı geliştirmek için nasıl düşünmeliyiz? sorularıyla karşılaşırız. Ancak, hesaplamalı kimyayı görüş alanımıza getiren gerçek neden, **başarılı bir şekilde nasıl kullanıldığını öğrenmek için bir yöntemin her ince ayrıntısını anlamak zorunda olmadığımızdır.** Her yöntemin nasıl çalıştığını ve ne zaman uygulanabildiğini basit, nitel şekilde anlamaya çalışmak yeterlidir. Sonra bu bilgi, ticarî kimya yazılım paketleriyle birlikte kullanımda çok az bir teknik yeterliğe sahip olsak bile masaüstü bilgisayarımızda karmaşık hesaplamaları yapmamızı sağlayacaktır. Takip eden iki ders, bu tür hesaplamaları yapmamıza bir hazırlık teşkil eder.

Önce, neredeyse bütün popüler yaklaşımların hepsi, hâlâ MO teorii – bazı durumlarda steroidlerdeki MO teorii ancak, yine de MO teoriiyi temel alır. Böylece hesaplamayı hâlâ 5 adımda yapıyoruz:

- 1) Bir atomik orbital temeli tanımlama
- 2) Uygun matris gösterimleri
- 3) Özdeğer probleminin çözülmesi
- 4) Çubuk diyagrama göre elektronların orbitallere yerleşimi
- 5) Enerjinin hesaplanması

Tipik bir hesaplamada, bilgisayar 2-4 adımları otomatik olarak kendiliğinden yapar, bizim herhangi bir komut vermemize gerek yoktur. Bilgisayarın bu tür şeyler yapabildiğini bilmek bazen yararlı olmaktadır (örneğin; hesaplamalar bilgisayarımı bozabilir. Bozulduğu sırada ne yapıyordu? Ayyy, özdeğer problemini çözmeye çalışıyordu.) ancak, onları kendimiz yapmak zorunda değiliz. Geriye, hesaplamaların düzgün çalışabilmesi için veri girişi yapacağımız iki adım, 1. ve 5. adımlar kalır.

Bir atomik orbital temeli tanımlama

Buradaki birinci husus; gerçek elektronik yapı hesaplamaları için, önsezilerimizin bize belirttiğinden daha fazla temel dizi kullanıyor olmamızdır. Örneğin; H_2^+ için,

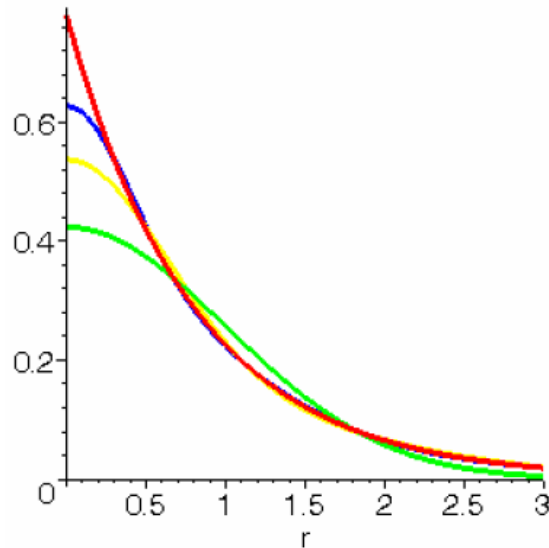
$\psi = c_1 1s_A + c_2 1s_B$ yazarsak iyi bir sonuç elde ederiz. Bu tür bir dizi, sağa çok yakın olsa bile en küçük olduğundan minimum temel dizi olarak adlandırılır. Daha doğru bir hesaplamada aşağıdaki gibi görünen bir diziyi kullanabiliriz:

$$\psi = c_1 1s_A + c_2 1s_B + c_3 2s_A + c_4 2s_B + c_5 2p_{xA} + c_6 2p_{xB} + c_7 2p_{yA} + c_8 2p_{yB} + c_9 2p_{zA} + c_{10} 2p_{zB} + c_{11} 3s_A + c_{12} 3s_B$$

Bu türden genişletilmiş bir temel dizi kullanmamızın nedeni, daha önce tartıştığımız MO teoriyle ilgilidir. Sonuçlar, değişkenlik gösterdiğinden daha büyük diziler daha düşük enerjileri dolayısıyla temel düzey enerjisine en yakın enerjyi elde edebilmemiz için daha uzun genişletilmiş atomik orbital dizisini verir. Kötü durumda, önemsiz temel fonksiyonlar, sadece, sıfıra çok yakın katsayıları verecektir. Bu türden genişletilmiş temel diziler, elle hesaplama yapmaya çalışırken bizim için bir problem teşkil eder ancak, bilgisayarlar söz konusu olduğunda, 10 000 temel fonksiyon dahi olsa bu tür geniş dizilerle herhangi bir problemimiz olmaz.

Kullandığımız atomik orbitallerle ilgili ikinci önemli husus, onların **hidrojendeki gibi atomik orbitaller** olmadığıdır. Bunun nedeni, hidrojendekine benzer (hidrojenik) atomik orbitalleri içeren iki elektronlu integraller, analitik olarak düzgün çalışmazlar ve 2.adımı tamamen zorlaştırırlar. e^{-r} şeklinde azalan hidrojenik orbitaller yerine, e^{-ar^2} şeklinde azalan

Gauss orbitalleri kullanırız. Gauss orbitalleri hidrojenik orbitaller gibi görünmezler, $r = 0$ 'da bir pik vermezler ve uzun mesafelerde çok hızlı azalır. Gauss orbitalleri ile ilgili tek iyi şey, $r = 0$ 'da maksimum vererek azalmasıdır. Gauss ve hidrojenik orbitaller arasındaki bu farklılık bir problem teşkil etmez çünkü yukarıda vurguladığımız gibi genişletilmiş bir temel dizi kullanırız.



Temel olarak yeterli Gauss orbitalleri varsa, sağdaki resimde gördüğünüz gibi hidrojenik orbitaller de dâhil istediğiniz her şeyi genişletebilirsiniz. Gauss orbitalleri kullanırken bu, fazladan atomik orbitaller kullanmamız gerektiği anlamına gelir. Yeterli Gauss orbitali kullanırsak aynı cevabı bulmamız gerekir. Yani hesaplamalarımızda geniş Gauss temel dizileri kullanmayı düşünelim. Hangi temel dizinin doğru olduğunu nasıl bileceğiz? Önemli miktarda deneme-yanılma çalışmalarıyla seçimimizi daha basit özellikli temel diziyeye daraltabiliriz. Elimizdeki probleme ve istediğimiz doğruluğa bağlı olarak sadece üç AO temel hâli düşünmemiz gerekir.

Tekli, ikili, üçlü, dördü Zeta temel dizileri

Diatomik moleküller için MO teoride tartıştığımız gibi, her atomun bütün değerlik orbitallerini içeren bir bağ oluşumunu en basit temel olarak alıyoruz. Böylece H için 1s fonksiyonu, C için 2 tane s fonksiyonu ve bir dizi p fonksiyonu vardı. Benzer şekilde kükürt için 3 tane s fonksiyonu ve 2 tane p fonksiyonumuz.... var. Bu büyüklükteki bir temel, minimum veya tekli zeta temeli olarak adlandırılır. “Tekli zeta” terimi, sadece tek değerlik fonksiyonunun olduğunu gösterir (Not: tek değerlik adı, daha uygunmuş gibi görünmesine rağmen geçmişte daha farklı bir seçim yapılmıştır). Bu temel diziyi genişletmenin en önemli yolu, tek değerlik fonksiyon dizisinden daha fazlasına sahip olmaktır. Böylece ikili zeta (İZ) temel dizisinde H için 2s fonksiyonu, C için 3s ve 2p fonksiyonları, S için 4s ve 3p fonksiyonları olacaktır. Nitel olarak bu temel fonksiyonların, artan n kuantum sayısından kaynaklandığını düşünürüz: Her atomdaki birinci s fonksiyonu 1s, ikinci 2s, üçüncü 3s şeklinde devam eder. Elbette, Gauss orbitallerini kullandığımızdan gerçekten 1s, 2s, 3s... şeklinde değildir bu sadece basit bir fikirdir. Bir adım daha ileriye gittiğimizde üçlü zeta (ÜZ) temeline ulaşırız: H = 3s, C = 4s3p, S = 5s4p. Dördü zeta (DZ) için: H = 4s, C = 5s4p, S = 6s5p ve 5Z, 6Z, 7Z için böyle devam eder. Böylece:

	H, He	Li-Ne	Na-Ar	Adları
Minimum	1s	2s1p	3s2p	STO-3G
İZ	2s	3s2p	4s3p	3-21G, 6-31G, D95V
ÜZ	3s	4s3p	5s4p	6-311G, ÜZV

Maalesef, temel diziler için yaygın olarak kullanılan adlar biraz düzensizdir. Temel problem, çok farklı çalışma grubunun temel diziler geliştirmiş olması ve her grubun kendi adlandırma kurallarını koymuş olmasıdır. Yukarıdaki çizelgenin sonunda TZ, İZ ve ÜZ temel dizileri için yaygın kullanılan adlar listelenmiştir. Yaygın olarak kullanılan bir DZ temel dizisi yoktur. Temel diziyi genişlettiğinizde en iyisi polarizasyon fonksiyonlarından başlamaktır (aşağıya bakınız).

Polarizasyon temel fonksiyonları

İZ, ÜZ, DZ hiyerarşisinde ne kadar yükseğe çıktığınızın pek bir önemi yoktur, örneğin; asla bir H atomunda p fonksiyonunu veya bir karbon atomunda d fonksiyonunu elde edemeyiz. Bu fonksiyonlar, elektronların polarizasyonunu tanımlarken önem kazanırlar; nitel manada p fonksiyonları, açısız bileşenleri kadar esnek değildir ve onları, d fonksiyonlarındaki pek çok yönde olduğu gibi bir “nokta” olarak elde etmek zordur. Böylece özellikle, moleküllerde doğrusal bağlanmalarla ilgilenildiğinde atomik orbital dizilerinde bu daha yüksek açısız momentum fonksiyonlarını dikkate almak önemlidir. Bu durumda, temel dizinin bazı “polarizasyon” fonksiyonlarını içerdiği söylenebilir. Polarizasyon fonksiyonlarının genel adlandırması, tek dizili polarizasyon fonksiyonuna “P” harfi eklenerek yapılır. İki dizisi olan “2P” gösterimi yapılır: Böylece İZP dizisinde: hidrojende 2s1p, karbonda 3s2p1d ve kükürtte 4s3p1d olacaktır. ÜZP dizisinde: hidrojende 3s1p, karbonda 4s3p1d ve kükürtte 5s4p1d olacaktır.

	H, He	Li-Ne	Na-Ar	Adları
İZP	2s1p	3s2p1d	4s3p1d	6-31G(d,p), D95V
ÜZP	3s1p	4s3p1d	5s4p1d	6-311G(d,p), ÜZVP

Pratikte, farklı zeta temel dizilerindeki farklı sayıda polarizasyon fonksiyonunun karıştırılıp eşleştirilmesi mümkündür. Bu durumda adlandırma, temel dizi arkasına (xxx, yyy) koyarak yapılır. “xxx”, hidrojen atomuna ve “yyy”, hidrojen dışındaki atomlara yerleştirilecek polarizasyon fonksiyonlarının adını ve tipini tanımlar. Böylece aşağıdaki gibi bir örneğe benzer durum elde ederiz:

	H, He	Li-Ne	Na-Ar
6-311G(2df,p)	3s1p	4s3p2d1f	5s4p2d1f

Yayıma fonksiyonları

Bazen, özellikle anyonlarla uğraşırken TZ / İZ / ÜZ /... hiyerarşisi çok yavaş bir şekilde bir noktada birleşir. Anyonlarda bu durum, fazladan elektronun çok zayıf bağlı olmasından ve çekirdeğin uzağında daha çok vakit geçirmesinden kaynaklanır. Bu sebeple en iyisi, bu fazladan elektronu tanımlarken çok yavaş hareket ettiği temel fonksiyonları dikkate almaktır. Bu tür fonksiyonlar, “yayıma” fonksiyonları olarak adlandırılır. Bu fonksiyonlar hâlâ Gauss fonksiyonlarıdır ($e^{-\alpha r^2}$) ancak α değeri, atomik orbitalin yavaşça hareket etmesine neden olacak şekilde çok çok küçüktür. Polarizasyon fonksiyonlarındaki duruma benzer şekilde yayılma fonksiyonları, standard temel dizilere karıştırılıp eşleşmek suretiyle eklenebilir. Burada, yayılma fonksiyonlarının nasıl eklendiğini göstermek üzere temel diziyeye “+” veya “artan-” ifadeleri eklenir. Böylece 3-21++G, 6-31+g(d,p), artan-ÜZP olur.

Not: Geçiş metalleri

İnorganik kimyada ilgilendiğiniz konunun yukarıdaki tabloda yer almayan geçiş metalleri olduğunu belirtelim. Tabloda yer almıyorlar çünkü geçiş metalleri için bir temel dizi yoktur. Farklı geçiş metal temel dizilerini mukayese etmek sadece karmaşa yaratır. Önce, yukarıdaki pek çok temel dizinin, geçiş metalleri için tanımlanmış olduğunu söyleyelim. Böylece örneğin; 6-31G(d,p) temel dizisi, demir için 5s4p2d1f iken ÜZV temel dizisi 6s5p3d dir. Bunu yukarıda vermemizden nedeni, “değerlik” ifadesinin geçiş metali için bir tartışma konusu olduğudur: değerlik mi, s- veya d fonksiyonu mu? s p ve d mi? Temel diziyi birleştiren kişiye göre değişen fonksiyon sayılarında bazı değişiklikler olacaktır. Ancak hâlâ aynı terim sıralamasını beklemekteyiz: ÜZ, İZ’den daha iyi, İZP ise minimum temelden,... daha iyidir. Yukarıdaki temel diziler, K ile Kr arasında yer alan bütün elementler için önemli bir değiştirme yapmadan serbestçe kullanılabilir.

Özel, temel diziler için yukarıdaki tabloyu genişlettiğimizde:

	K-Ca	Sc-Zn	Ga-Kr
3-21G	5s4p	5s4p2d	5s4p1d
6-31G(d,p)	5s4p1d	5s4p2d1f	Uygulanmaz
6-311G(d,p)	8s7p2d	Uygulanmaz	8s7p3d
ÜZV	6s3p	6s3p2d	6s5p2d

İkinci periyottaki geçiş metalleriyle olan durum daha karmaşıktır. Burada, Schrödinger denklemi, bu atomlardaki 1s elektronlarının, ışık hızının hatırı sayılı bir kesrine sahip hızda hareket ettiklerini tahmin ettiğinden rölativistik etkiler önemli olmaktadır. Bu koşullar altında Schrödinger denklemi, tam kesin doğru değildir, rölativistik etkileri dikkate alarak bazı düzeltmeler yapmaya ihtiyacımız vardır.

Rölativiteyle karşılaşmanın en etkili yolu, etkin çekirdek potansiyelini (EÇP) kullanmaktır. Etkin çekirdek potansiyeli, çekirdek elektronlarını probleminden kaldırır ve onları, etkin potansiyeli oluşturan değerlik elektronlarıyla değiştirir. Bu potansiyel, çekirdek ve (rölativistik) çekirdek elektronlarının toplam etkilerini yansıtır. Böylece EÇP' de ihmal etmek istediğimiz kaç çekirdek elektronu var ve değerlik elektronlarını tanımlamak için kullanmayı istediğimiz kaç temel fonksiyon var, bunları belirleriz. Örneğin, popüler bir ikili zeta EÇP, LANL2İZ dizisidir. Örnek olarak rutenyum için LANL2İZ, etkin potansiyelli 28 çekirdek elektronuyla ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ = Argon) yer değiştirir ve değerlik orbitallerini tanımlamada 3s3p2d dizisini kullanır. Böylece ikinci geçiş metalleri serisi ([çekirdek çapı]/değerlik temel dizisi şeklinde kısaltma kullanılarak) aşağıdaki gibidir:

	Y-Cd	Hf-Hg
LANL2İZ	[Argon]/3s3p2d	Uygulanmaz
SDD	[Argon]/8s7p6d	[Kr4d ¹⁰ 4f ¹⁴]/8s7p6d

Periyodik tabloda ilerledikçe az, daha az diziler söz konusu olacaktır. Çünkü daha sonraki elementler hakkında çok az bilgi vardır.

Bu sadece, hangi temel dizilerin olduğu ve hangisinden beklentimizin daha iyi olduğu konusundan kısa bir özetdir. Temel dizileri kullanmadaki genel fikir, değişimleri hesaplamayı durdurduğumuz ana kadar büyük daha büyük temel diziler kullanmamızdır. Bu, Schrödinger denkleminin gerçek çözümüne yaklaşmak için AO' leri genişleterek kullandığımız fikrine dayanır. **Sonsuz bir temele** sahip olsaydık doğru cevabı bulabilirdik ancak büyük ve sonlu bir temelde yaklaşabildiğimiz ölçüde doğru sonuca yaklaşmamız gerekir. Bununla birlikte daha büyük dizilerdeki hesaplamalar, küçük olanlara göre daha

çok vaktimizi alır. Bu durumda gerçekten istediğimiz şey, doğru cevabı verecek yeterince büyük bir dizi olsun ama çok büyük olmasın.

Enerjinin hesaplanması

Basit MO teoride, enerji için etkileşmeyen elektron modelini kullandık:

$$E_{\text{BPM}} = \sum_{i=1}^N E_i = \sum_{i=1}^N \int \psi_i(1) \hat{H} \psi_i(1) d\tau$$

Burada sağ tarafta, etkileşmeyen enerjiyi, orbitalleri içeren integral toplamları şeklinde yazabileceğimizi belirtelim. Atomlarla ilgilendiğimizden biliyoruz, bu toplam, doğru cevabı bulmada bize yeterince iyi bir sonuç vermeyecektir. Sadece elektron-elektron etkileşimi çok önemlidir. Gerçek hesaplamalarda, farklı seçenekler arasından enerjiyi hesaplamak için bir yöntem seçmeliyiz.

Hartree Fock (HF) Yaklaşımı

Hartree Fock yöntemi, aşına olduğumuz BPM enerji ifadesini kullanır:

$$E_{BPM} = \sum_{i=1}^N E_i + \sum \tilde{J}_{ij} - \tilde{K}_{ij}$$

$$E_i = \sum_{i=1}^N \int \psi_i(1) \hat{H} \psi_i(1) d\tau$$

$$\tilde{J}_{ij} \equiv \iint \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_i(1) \psi_j(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\sigma_1 d\sigma_2$$

$$\tilde{K}_{ij} \equiv \iint \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_i(2) \psi_j(1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\sigma_1 d\sigma_2$$

Enerji ifadesi, ortalama itişmeyi içerdiğinden sonuçlarımızın daha doğru olmasını bekleyebiliriz. Ancak, bu ifadede bir belirsizlik vardır. Yukarıdaki BPM enerjisi, herhangi bir orbital dizisinden oluşan determinant $\{\psi_i\}$ için doğrudur ve enerji, seçtiğimiz orbitallere bağlı olarak farklı olacaktır. Örneğin; farklı bir orbital dizisi $\{\psi'_i\}$ seçersek farklı bir enerji ifadesi elde ederiz:

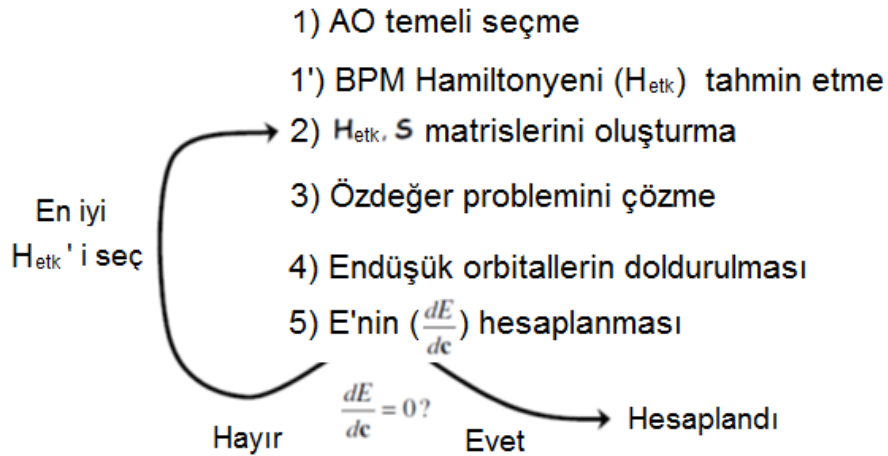
$$E_{\text{etk}}' = \sum_{i=1}^N E'_i + \sum \tilde{J}'_{ij} - \tilde{K}'_{ij}$$

En iyi orbital dizisini nasıl seçeriz? Hartree-Fock, optimum orbitalleri tanımlamak için varyasyon ilkesini kullanır. Yani, HF' de, **bağımsız parçacık enerjisini en aza indiren orbital dizisini buluruz**. Bu orbitaller, Hamiltonyende ortalama elektron-elektron itişmesi dikkate alındığından etkileşmeyen orbitallerden farklı olacaktır. Böylece, nitel olarak tartıştığımız perdeleme gibi etkiler, orbitallerin şekline katkıda bulunur. Bu, orbitallerin biraz daha yayılmasına ve farklı orbitallerin sırasının ara sıra değiştirilmesine (örneğin; etkileşimler varsa σ , π ' nin altına kayabilir) katkıda bulunur.

Moleküler orbitaller (ve enerji), katsayılarla tanımlanır. Böylece en iyi orbitallerin bulunması, en iyi katsayıların bulunmasıyla eşdeğerdir. Matematiksel olarak, artık BPM enerjisinin türevini sıfır yapan orbitalleri bulmak istiyoruz:

$$\frac{\partial E_{BPM}}{\partial c_i^\alpha} = \frac{\partial}{\partial c_i^\alpha} \sum_{i=1}^N E_i + \sum \tilde{J}_{ij} - \tilde{K}_{ij} = 0$$

Bu koşulu sağlamak için, tekrarlarla elde edilen MO işleminin 2-5 adımlarında iterasyon işlemine başvururuz:



Burada HF, moleküler orbital katsayılarını (c) kesin tanımlayan H_{etk} , BPM Hamiltonyenini bulma esasına dayanır. Böylece orbitalleri değiştirmenin en uygun yolu, orbitalleri oluşturan Hamiltonyeni değiştirmektir. Muhtemel en düşük enerjiyi veren moleküler

orbitalleri bulduğumuzda $\frac{dE}{dc} = 0$ olduğundan hesaplamamızda doğru sonuca daha çok yaklaşıyoruz. Bu iterasyonlar, tutarlı alan iterasyonları (TAİ) olarak; etkin Hamiltonyen (H_{etk}) ise Hartree-Fock yaklaşımını bulanlardan Fock' un onuruna, Fock operatörü olarak adlandırılır.

Genel olarak HF yaklaşımı çok doğru değildir ancak çok hızlıdır. İyi bir bilgisayarda, birkaç yüz atomlu bir yapıda Hartree-Fock hesaplamasını çok kolay yapabiliriz ve elde edilen sonuçlar da en azından makuldür.

Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (YFT)

Burada, elektronları belirlemek için hâlâ Slater determinantı kullanıyoruz. Optimize etmek istediğimiz parametreler, MO katsayılarıdır (c^α). Ancak, enerji için farklı bir formül kullanıyoruz: bu formül, tamamen elektron yoğunluğuna dayalıdır. Tek bir determinant için elektron yoğunluğu ($\rho(\mathbf{r})$), elektronun \mathbf{r} noktasında bulunma olasılığıdır. Dolu orbitaller cinsinden bir Slater determinantı için elektron yoğunluğunu Eşitlik 2 ile ifade ederiz:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^N |\psi^\alpha(\mathbf{r})|^2 \quad \text{Eşitlik 2}$$

Bu, güzel bir ifadedir: $|\psi(\mathbf{r})|^2$, elektronun \mathbf{r} noktasında i orbitalinde bulunma olasılığıdır. Yukarıdaki formülden çıkarılacak sonuç: Bir determinanttta elektronun bir \mathbf{r} noktasında bulunma olasılığı, sadece o noktadaki orbitallerden birinde bulunma olasılıkları toplamıdır.

Burada, aşağıdaki ifadeyi veren daha karmaşık bir teorem (Hohenberg-Kohn Teoremi) vardır:

Temel düzey yoğunluğunu (ρ_0) verecek şekilde bir $E_V[\rho]$ fonksiyonu mevcut olup $E_V[\rho] = E_0$ eşitliği ile tanımlanır. Burada E_0 , **net temel düzey enerjisi**dir. Ayrıca herhangi bir ρ' yoğunluğunda temel düzey enerjisi değildir, $E_V[\rho'] > E_0$.

Bu sonuç, oldukça dikkat çekicidir. Schrödinger denklemini çözmede oldukça karmaşık $3N$ boyutlu dalga fonksiyonuna ($\Psi_{\text{el}}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$) gerek varken bu teorem, sadece $3B$ fonksiyon olan yoğunluğa ihtiyacımız olduğunu söylemektedir! Böylece net temel düzey enerjisini elde edebiliriz. Ayrıca, yoğunluğu bilmiyorsak bu teoremin ikinci kısmı, onu

bulacağımız basit bir yol göstermektedir: Sadece fonksiyonel E_V değerini minimum yapan yoğunluk değerini aramak.

Kötü olan husus, fonksiyonel E_V formunu bilmememiz. Bu fonksiyonun varlığını ispatlayabiliriz ama oluşturamayız. Ancak, pragmatik bakış açısından E_V için oldukça iyi yaklaşımlarımız vardır ve temel fikrimiz, E_V için bir yaklaşım yapmak ve sonra yoğunluğun bir fonksiyonu olarak enerjiyi en aza indirmektir. Yani, $\frac{dE_V}{d\rho} = 0$ olan noktayı bulmaktır. Yukarıdaki Eşitlik 2' ye göre ρ 'nun sadece MO' lere yani MO katsayılar serisine bağlı olduğunu görebiliriz. Yani, tekrar $\frac{dE_V}{dc} = 0$ olan MO katsayılarını arıyoruz. YFT ve HF arasındaki benzerlikler ele alındığında YFT' nin TAI ile de çözümleniyor olması şaşırtıcı bir sonuç değildir. Gerçekten, standard bir elektronik yapı kodunda, YFT ve HF aynı anlamda kabul görür (yukarıdaki akı şemasına bakınız). Tek değişiklik, enerji ve $\frac{dE}{dc}$ nin hesaplanmasıdır.

Yukarıda bahsettiğimiz gibi, E_V için iyi yaklaşımlar (çoğul kullandık) mevcuttur. AO temel dizi yaklaşımlarındaki aynı durumda bu yaklaşık enerji ifadeleri tuhaf kısaltmalara neden olur. Burada farklı YFT enerji ifadeleri arasındaki çok küçük farklılıklara girmeyeceğiz. Sadece, farklı fonksiyonların niteliğinin kabaca aşağıdaki sıraya uygun olarak beklendiğini söyleyebiliriz:

$$\text{LSDA} < \text{PBE} \approx \text{BLYP} < \text{PBEO} \approx \text{B3LYP}$$

Sonuç olarak LSDA, en kötü YFT yaklaşımı iken B3LYP, içlerindeki en iyi yaklaşımdır. Bunun sadece bir başparmak kuralı olduğunu belirtmeliyim. Çok iyi tanımlanmış sınıra yaklaştırma yapamadığımız temel diziler durumunda, bilinmeyen fonksiyonlar için değişik kontrolsüz yaklaşımlar yapmaya çalışıyoruz. Deneyimler göstermiştir ki B3LYP, genellikle en iyisidir, ancak daima böyle olması gerekmez.

Sonunda bir YFT hesaplamasının hızının, hem en iyi orbital dizisini bulmak için TAI' u içeren hem de bilgisayarda aynı vakti harcayan HF yaklaşımındakiyle hemen hemen aynı olduğunu belirtelim. Ancak, aynı çabayla daha doğru sonuçlar elde edebiliriz. Başparmak kuralı olarak, B3LYP ile enerjileri 3 kcal/mol ve mesafeleri 0.01Å dâhilinde doğru olarak bulabiliriz.

Hartree-Fock sonrası hesaplamalar

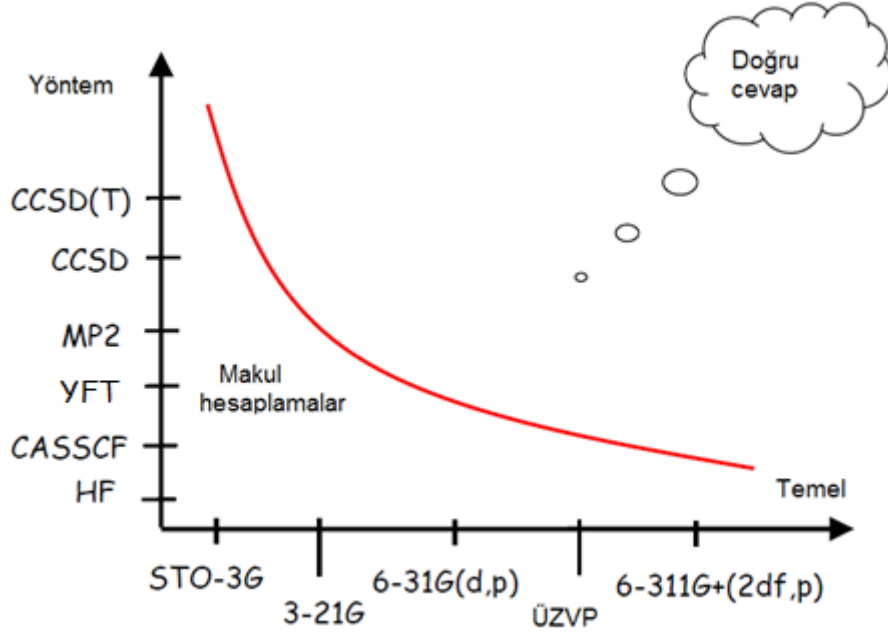
Buradaki fikir, bir Slater determinantından daha esnek dalga fonksiyonlarını oluşturmaktır. Bu işlem, Slater determinantların değişik kombinasyonlarını, tamamen bir çift elektrona (örneğin; aynı anda r_1 ve r_2 ' ye bağlı fonksiyonlar) karşılık gelen terimleri ve diğer değişik yaratıcı teknikleri hesaba katarak yapılabilir. Bu yaklaşımların hepsi elektronlar arasındaki **korelasyonu** sağlamak içindir. Yani, elektronların birbirine yaklaşmasının aksine birbirinden uzakta daha çok vakit geçirmeye meyilli olmasından kaynaklanır. Bu korelasyon, HF' de bahsedilen ortalama itişmeyi azaltır ve bizi temel düzey enerjisine daha çok yakınlştırır. Her durumda, genellikle önce Hartree-Fock hesaplaması, sonra korelasyon yapılır. Bu yaklaşım bizi, "Hartree-Fock sonrası" hesaplamalara götürür. Bir kez daha belirtelim: çok sayıda kısaltma vardır, sadece sonuçların nitelik sıralamasının aşağıdaki gibi olduğunu söyleyelim:

$$HF < CASSCF < MP2 < CCSD < MP4 < CCSD(T)$$

Burada sıralama kesindir. Yaklaşım yapmaya çalışırken biraz katı tutumlu oluyoruz ve soldan sağa gidildikçe iyi, daha iyi yaklaşımlar yapıyoruz. Yukarıdaki skalada YFT, tipik olarak MP2 kalitesinde sonuçlar verir.

Genel kural olarak, HF sonrası hesaplamalar, HF veya YFT yaklaşımlarından çok daha pahalıdır ve ayrıca daha büyük temel dizilere gereksinim vardır: HF, İZ veya ÜZ ile yakınsarken, HF sonrası hesaplama DZ veya hatta 5Z gerektirir. Böylece, yüksek doğruluk gereken durumlarda sadece, nispeten küçük molekülleri ele almalıyız.

Neler öğrendiğimizi birleştirecek, yaklaşımları, iki boyutlu güzel bir parametre grafiği ile toplu olarak verebiliriz:



Bir ekseninde, seçtiğimiz temel diziler bulunmaktadır. Diğerinde, enerjiyi yaklaşık olarak hesaplamada kullanılan farklı yöntemler yer almaktadır. Doğru cevaba daha çok yaklaşmak için daha büyük temel diziler oluşturmaya ve doğru enerji yöntemine ihtiyacımız vardır. Maalesef, dizilerin büyümesi ve metodun geliştirilmesi birlikte ele alındığında hesaplama hızımızı düşürür. Bir hesaplamanın sonucunu bulmayı yılarca beklemeyi istemediğimizden, gelişmiş bilgisayarlar cevapların ne derece doğru olduğunu sınırlandırır (yukarıdaki grafikte kırmızıyla gösterildiği gibi). Mevcut bilgisayar gücümüzle neyin mümkün neyin mümkün olmadığı konusunda uzmanlaşırsak değişik problemler için daha iyi doğruluk değerine ulaşmaya çalışabiliriz.