

**Rg-NO⁺ (X¹Σ⁺) VAN DER WAALS KOMPLEKSİNİN (Rg = He,
Ne, Ar, Kr ve Xe) KUANTUM MEKANİKSEL OLARAK
İNCELENMESİ**

Cahit ÖREK

**Yüksek Lisans Tezi
Anabilim Dalı: Fizik
Programı: Atom ve Molekül Fiziği
Danışman: Prof. Dr. Niyazi BULUT**

AĞUSTOS-2018

**T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Rg-NO⁺ (X¹Σ⁺) VAN DER WAALS KOMPLEKSİNİN (Rg = He, Ne, Ar, Kr
ve Xe) KUANTUM MEKANİKSEL OLARAK İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cahit ÖREK

141114104

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25 Temmuz 2018
Tezin Savunulduğu Tarih : 07 Ağustos 2018**

**Tez Danışmanı :
Diğer Jüri Üyeleri :**

**Prof. Dr. Niyazi BULUT
Prof. Dr. Sinan AKPINAR
Doç. Dr. Bayram GÜNDÜZ**

AĞUSTOS-2018

ÖNSÖZ

Son yıllarda hassas teleskoplarla yıldızlararası bölgede bulunan yeni türler ile birlikte van der Waals komplekslerinin yapısı ve özelliklerinin belirlenmesi büyük önem kazanmıştır. Bu kapsamda $Rg-NO^+$ ($Rg = He, Ne, Ar, Kr$ ve Xe) sisteminin yapısı kuantum mekaniksel teorilere dayanan metotlarla incelenmiştir. Bu tez çalışmasında $Rg-NO^+$ sisteminin öncelikle potansiyel enerji yüzeyi (PES) çıkartılmış ve bu PES kullanılarak denge geometrisi parametreleri, titreşim frekansları ve elektronik dipol momentler araştırılmıştır.

Bu çalışmanın, seçiminde, planlanmasında ve yürütülmesinde bana her konuda yardımcı olan, çalışmalarım süresince benden her türlü anlayış ve ilgiyi esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, bilim adamı sıfatı ve kişiliğiyle her zaman kendime örnek alacağım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Niyazi BULUT' a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince ilgi ve desteğini gördüğüm saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Jacek KLOS, Prof. Dr. François LIQUE, Prof. Dr. Octavio RONCERO ve tez çalışmamda emeği geçen, dostluklarını esirgemeyen kıymetli arkadaşlarım Fatih ÖZKALAYCI ve M. Hanifi KEBİROĞLU' na teşekkür ederim.

Beni büyük fedakârlıklara katlanarak bugünlere getiren, her türlü kararımın dolaylı destek veren ve yanımda olan aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÖZET	iv
SUMMARY	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	vii
SEMBOLLER LİSTESİ	viii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	2
1.2 Reaksiyon Koordinatı ve Geçiş Hali	6
1.3 Schrödinger Denklemleri.....	7
1.4 Hartree-Fock Yaklaşımı.....	9
1.5 Hartree-SCF metodu	10
1.6 Post Hartree-Fock Hesaplamalar	11
1.7 Temel Setler.....	12
2. MATERYAL VE METOT	15
2.1 Çalışma Yöntemi.....	15
2.2 Rg-NO ⁺ Sisteminin Üç Boyutlu Potansiyel Enerji Yüzeyinin Hesaplanması	16
3. BULGULAR	17
3.1 He-NO ⁺ Sistemi	17
3.2 Ne-NO ⁺ Sistemi.....	19
3.3 Ar-NO ⁺ Sistemi.....	20
3.4 Kr-NO ⁺ Sistemi	22
3.5 Xe-NO ⁺ Sistemi.....	24
3.6 Rg-NO ⁺ Komplekslerinin Dipol Momenti	25
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	27
5. REFERANSLAR	29
ÖZGEÇMİŞ	31

ÖZET

Rg-NO⁺ (X¹Σ⁺) VAN DER WAALS KOMPLEKSİNİN (Rg = He, Ne, Ar, Kr ve Xe) KUANTUM MEKANİKSEL OLARAK İNCELENMESİ

Bu tez çalışmasında Rg-NO⁺ (Rg = He, Ne, Ar, Kr, ve Xe) van der Waals komplekslerinin iki boyuttaki (2D) potansiyel enerji yüzeyleri (PES), CCSD(T)-F12 metodu ve cc-pVTZ-F12 temel seti kullanılarak hesaplanmıştır.

Yapılan hesaplamalar sonucunda Rg atomunun polarizesinin artması ile komplekslerin bağlanma enerjisinin de arttığı görülmüştür. Bu artış He atomundan Xe' nun atomuna doğru sırasıyla 196 cm⁻¹, 360 cm⁻¹, 1024 cm⁻¹, 1434 cm⁻¹ ve 2141 cm⁻¹ şeklindedir. Potansiyel enerji yüzeyi haritasından elde edilen denge durumu geometrileri incelendiğinde Rg-NO⁺ sistemlerinin eğik T şeklinde olduğu ve Rg atomunun N atomu bölgesinde olduğu görülmüştür. Bu çalışmalara ek olarak Rg-NO⁺ sistemlerinin harmonik titreşim frekans ve elektronik dipol moment değerleri de hesaplanmıştır.

Tez çalışması kapsamında yapılan tüm hesaplamalar incelendiğinde literatürdeki deneysel ve teorik sonuçlar ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Potansiyel enerji yüzeyi, astrofizik, Nitrozonyum iyonu, Molpro, CCSD(T)-F12

SUMMARY

Quantum Mechanical Investigation of Rg-NO⁺(X¹Σ⁺) Van der Waals Complexes (Rg = He, Ne, Ar, Kr and Xe)

In this thesis, potential energy surface of the Rg-NO⁺ (Rg = He, Ne, Ar, Kr and Xe) of van der Waals complexes have been calculated in two dimensional by implementing CCSD (T) -F12 method in combination with cc-pVTZ-F12 basis set.

As a result of the calculations in this thesis, it was observed that the binding energy of the complexes increased with the increase of the polarization of Rg atom. This increase is 196 cm⁻¹, 360 cm⁻¹, 1024 cm⁻¹, 1434 cm⁻¹ and 2141 cm⁻¹ respectively from the He atom to the Xe atom. From the potential energy surface one can see that the Rg-NO⁺ systems are oblique T-shaped and the Rg atom is approaching in the N atomic region. Harmonic vibration frequency and electronic dipole moment values of Rg-NO⁺ systems were also calculated.

When all the calculations examined in this thesis, it is seen that all the obtained results are in accordance with the experimental and theoretical results in the literature.

Keywords: Potential energy surface, astrophysics, Nitrozonium ion, Molpro, CCSD(T)-F12

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1 İki atomlu molekül için çekirdekler arası mesafesinin fonksiyonu olarak Born-Oppenheimer enerjisi	3
Şekil 1.2 Hidrojen molekül iyon (H_2^+) sistemi.....	4
Şekil 1.3 Bir reaksiyonun profili	6
Şekil 2.1 Rg- NO^+ sistemi için Jacobi koordinatları.....	15
Şekil 3.1 He- NO^+ sisteminin potansiyel enerji yüzeyine ait kontur grafik.	18
Şekil 3.2 He- NO^+ sisteminin çarpık T şekli.	18
Şekil 3.3 Ne- NO^+ sisteminin potansiyel enerji yüzeyine (PES) ait kontur grafik.....	19
Şekil 3.4 He- NO^+ sistemi için eğik T şekli.	20
Şekil 3.5 Ar- NO^+ sisteminin potansiyel enerji yüzeyine (PES) ait kontur grafik.	21
Şekil 3.6 Ar- NO^+ kompleksinin eğik T geometrisi.	22
Şekil 3.7 Kr- NO^+ sisteminin potansiyel enerji yüzeyine (PES) ait kontur grafik.	23
Şekil 3.8 Kr- NO^+ kompleksinin eğik T geometrisi.	23
Şekil 3.9 Xe- NO^+ sisteminin potansiyel enerji yüzeyine (PES) ait kontur grafik.....	25
Şekil 3.10 Rg- NO^+ komplekslerinin dipol moment grafiği.....	26

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 3.1 He-NO ⁺ sistemine ait verilerin özeti.	18
Tablo 3.2 Ne-NO ⁺ sistemine ait verilerin özeti.	20
Tablo 3.3 Ar-NO ⁺ sistemine ait verilerin özeti.....	22
Tablo 3.4 Kr-NO ⁺ sistemine ait verilerin özeti.....	24
Tablo 3.5 Kr-NO ⁺ sistemine ait verilerin özeti.....	25



SEMBOLLER LİSTESİ

Ψ	: Dalga Fonksiyonu
K	: Dalga Faktörü
V	: Potansiyel Enerji Operatörü
$V_{\min}$	: Potansiyel Enerji Operatörünün minimum değeri
$V_{\max}$	: Potansiyel Enerji Operatörünün maksimum değeri
E	: Kinetik Enerji Operatörü
J	: Toplam Açısai Momentum
μ	: İndirgenmiş Kütle
M	: Toplam Kütle
N	: Titreşim Kuantum Sayısı
j	: Dönme Kuantum Sayısı
H	: Hamiltonyen Operatörü
T	: Enerji Operatörü ($E+V$)

1. GİRİŞ

Bir kimyasal reaksiyonda reaksiyona giren moleküllerin reaksiyon sonucunda ürünlere dönüşmesi, verilen bir elektronik düzende çekirdek üzerine etki eden kuvvetlerin tanımlandığı potansiyel enerji yüzeyi üzerinde, çekirdeklerin hareketi sonucu meydana gelir. Reaksiyonu yönlendiren bu kuvvetleri anlamamız, genel anlamda, reaksiyon hız sabitlerini tahmin etmemize ve aynı zamanda reaksiyonun nasıl sonuçlanacağını anlamamıza yardımcı olur.

Atomlar arasındaki bağların bozulduğu ve yeni bağların oluştuğu kimyasal reaksiyonlarda kuantum mekaniksel bilgilerin elde edilmesi, reaksiyonun oluşması ve kontrol edilmesi açısından önemlidir. Bu nedenle, atom-molekül veya molekül-molekül etkileşimlerini incelemek için çoğu zaman teorik metotlara ihtiyaç duyulmaktadır. Atom-molekül ya da molekül-molekül etkileşim problemlerini incelemek için son yıllara kadar zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüne dayanan kuantum mekaniksel metotlar kullanılmıştır. Ancak, son yıllarda zamana bağlı Schrödinger denklemi için de çözüm algoritmaları geliştirilmiş ve çeşitli sistemler zamana bağlı kuantum metodu ile de incelenebilmektedir.

Son yıllarda, yıldızlararası bölgede tespit edilen atom ve molekül türlerinin sayısı özellikle İspanya (IRAM 30m) ve Şili' deki (ALMA) gelişmiş ve hassas ölçüm yapan teleskopların sayesinde önemli ölçüde artmıştır. Sıcak yoğun çekirdekler, sıcak moleküler çekirdekler, evrimleşmiş yıldızlar veya geniş dağılık moleküler bulutlar gibi galaktik ve ekstragalaktik bölgelerde yaklaşık 200 tür bulunmuştur. Bu 200 tür içinde altı veya daha fazla atomlu kompleks türlerin yanında CO, CN, Rg (He, Ne, Ar, Kr, Xe), H₂ ve NO⁺ gibi basit atom ve moleküllerden de bol miktarda bulunmaktadır [1–3].

Bu gelişme ile birlikte CO-H₂, N₂-Rg, CN-H₂ ve NO-Rg gibi van der Waals kompleksleri ile ilgili yapılan çalışmalar önem kazanmıştır. Tüm bu gelişmeler göz önüne alındığında Rg-NO⁺ kompleks molekülünün yapısı ve özelliklerinin aydınlatılması büyük önem arz etmektedir. Bu tez kapsamında NO⁺-Rg (Rg = He, Ne, Ar, Kr ve Xe) sisteminin yapısı kuantum mekaniksel teorilere dayanan metotlarla incelenecektir.

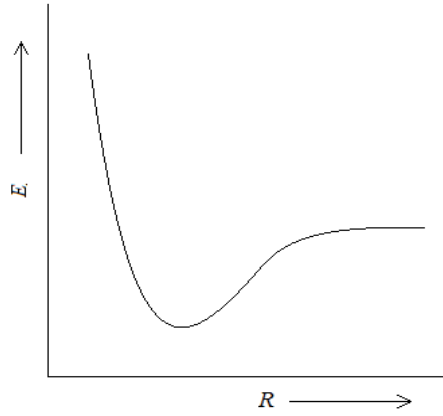
Bu amaçla $Rg-NO^+$ sisteminin öncelikle potansiyel enerji yüzeyi (PES) çıkartılacak ve bu PES kullanılarak toplam denge geometrisi, titreşim frekansları ve elektronik dipol momentler kuantum mekaniksel metotlar ile incelenecektir.

1.1 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Schrödinger denkleminin çözümü hidrojen ve hidrojen benzeri atomlar için yapılabilirken, çok elektrona sahip sistemler için denklemin analitik çözümü mümkün değildir. Elektronik hareketi incelerken çekirdeğin hareketsiz kabul edilmesi kullanılan yaklaşımlardan biridir. Kütle merkezi gerçekte kütlesi toplam atomik kütleyle eşit olan bir tanecik gibi hareket eder. Fakat elektronlar daha hızlı hareket ederler ve çekirdeğin her yeni durumuna kendini uyarlarlar.

Atomlarda olduğu gibi, molekülün kütle merkezi molekülün bağıl hareketi olan öteleme hareketinden bağımsız olarak hareket eder. Molekülün bağıl hareketi Born-Oppenheimer yaklaşımına dayandırılarak incelenir. Bu yaklaşım, çekirdeğin hareketsiz kabul ederek, elektronların hareketi için Schrödinger eşitliğini kullanır.

Molekülün çekirdeğin dönme ve titreşim hareketleri yapar. Ancak, bir moleküldeki elektronlar çekirdeğin etrafında birkaç yüz kere veya birkaç bin kere dönme hareketi yaparken, çekirdek bir veya birkaç kere titreşim hareketi veya bir kere dönme hareketi yapabilir. Çekirdeğin konumundaki herhangi bir değişim elektronik hareketle karşılaştırıldığında çok yavaş olur ve çekirdekler yeni konumları için bir elektronik dalga fonksiyonu dengesine ve enerji öz değerine ulaşır. Bu durum sanki çekirdek daima denge değerindeymiş gibi, hızlıca gerçekleşir. Born-Oppenheimer yaklaşımı, çekirdeğin farklı durumları için Schrödinger eşitliğini tekrar tekrar çözebilmemizi mümkün kılar. Çekirdeğin konumunun bir fonksiyonu olarak enerji öz değerleri grafiği Şekil 1.1 deki gibi çizilebilir. Bu grafikte, iki atomlu molekülün temel hal elektronik enerjisi, çekirdekler arası mesafe R nin fonksiyonu olarak gösterilmektedir.

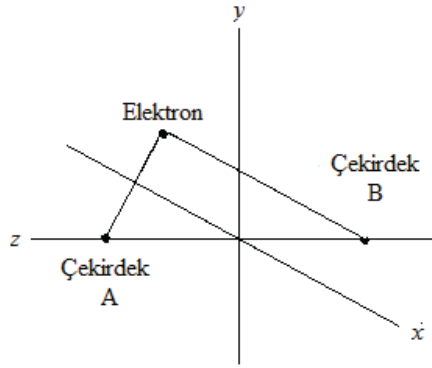


Şekil 1.1 İki atomlu molekül için çekirdekler arası mesafesinin fonksiyonu olarak Born-Oppenheimer enerjisi

Born-Oppenheimer yaklaşımının kullanılması titreşim ve dönme hareketlerinin incelenmesine engel olmaz. Çekirdekler arasındaki kuvvet elektronların yer değiştirmesine bağlı olarak değişim gösterdiğinden Born Oppenheimer yaklaşımında, nükleer Schrödinger denkleminde çekirdekler arasındaki etkileşme enerjisi elektronik Schrödinger denkleminde elde edilen elektronik enerji ile kendini göstermektedir. Elektronik enerji, çekirdeklerin hareketine bağlı olup, titreşim hareketine bağlı olmadığından, nükleer hareketin potansiyel enerjisi olarak alınır. Born Oppenheimer yaklaşımı için hidrojen molekül iyonunu basitlik açısından Şekil 1.2 de kısaca incelenebilir. Bir elektrona sahip en basit molekül sistemi hidrojen molekül iyonudur. Born-Oppenheimer yaklaşımına herhangi ilave yaklaşım yapılmadan Schrödinger eşitliğinin çözülebildiği tek molekül sistemidir. Bu sistem Şekil 1.2 de gösterildiği gibi, iki çekirdek ve bir elektrondan ibarettir. Şekilde çekirdeklerden birinin sabit yeri A, diğerinin sabit yeri B ile gösterilmektedir. Koordinat sistemini, z eksenini çekirdekler arası mesafenin orta noktasındaki koordinat merkezinden geçecek şekilde seçilmelidir. Şekildeki sistem için Hamiltonyen operatörü;

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \hat{\nabla}^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} \right) \quad (1.1)$$

şeklinde ifade edilir. Burada ∇^2 elektronun koordinatları için Laplace operatörü, m elektron kütlesi, R çekirdekler arası mesafe, r_A elektronun A çekirdeğine uzaklığı, r_B elektronun B çekirdeğine uzaklığıdır.



Şekil 1.2 Hidrojen molekül iyon (H_2^+) sistemi

Born-Oppenheimer yaklaşımında, elektron ve çekirdeklerden oluşan bir sistem için Hamiltonyen operatörü;

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{eN} \quad (1.2)$$

olarak elektron ve çekirdekler arasındaki tüm etkileşimleri içerecek şekilde ifade edilebilir. Born-Oppenheimer yaklaşımında, çekirdekler durgun ve çekirdekler arası mesafe R değeri sabit olarak kabul edildiğinden çekirdeklerin kinetik enerjisini tanımlayan T_N ifadesi sıfır, çekirdekler arası itici Coulomb etkileşmesini temsil eden V_{NN} ifadesi sabit kabul edilir. Bu durumda, denklem (1.2) deki Hamiltonyen ifadesi;

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} \quad (1.3)$$

şekline indirgenir. Elde edilen bu ifade, durgun çekirdekler etrafında hareket eden elektronların hareketini tanımlar ve bu durumdaki Schrödinger denklemi elektronik Schrödinger denklemi olarak adlandırılır ve

$$\hat{H}_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el} \quad (1.4)$$

eşitliğiyle verilir. Elektronik Schrödinger denklemi hem elektronların hem de çekirdeklerin konumlarına bağlıdır. Bu denklemin çözümü ile elde edilen E_{el} enerji öz değerleri çekirdekler arası mesafeye bağlı olarak değişmektedir.

Çekirdeklerin hareketini tanımlayan Hamiltonyen operatörü ve Schrödinger denklemi;

$$\hat{H}_N = \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + E_{el} \quad (1.5)$$

$$\hat{H}_N\psi_N = E_N\psi_N \quad (1.6)$$

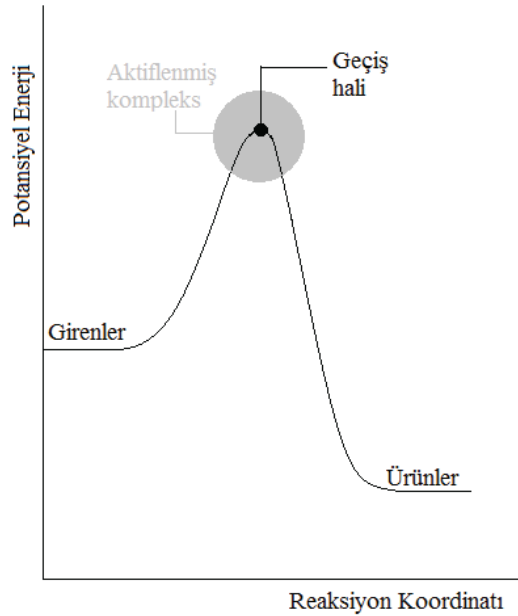
şeklinde tanımlanır. Denklem (1.6) de görüldüğü gibi elektronik Schrödinger denkleminin öz değerleri, çekirdeklerin hareketi için potansiyel enerji fonksiyonu olarak alınabilmektedir. Bu durumda, Born-Oppenheimer yaklaşımında molekülün toplam enerjisi elektronların ve çekirdeklerin hareketlerine karşılık gelen enerjilerin toplamı;

$$E = E_N + E_{el} \quad (1.7)$$

şeklinde yazılabilir.

1.2 Reaksiyon Koordinatı ve Geçiş Hali

İki moleküllü basit bir reaksiyon sırasında A ve B girenlerin potansiyel enerjisinin nasıl değiştiği, Şekil 1.3'te genel özellikleri ile gösterilmektedir. Başlangıçta sadece A ve B girenleri vardır. Reaksiyon ilerledikçe, A ve B çarpışır, yapıları bozulur ve atomlarını değiştirmeye veya terk etmeye başlarlar. Potansiyel enerji bir maksimuma yükselir ve maksimum bölgeye karşılık gelen atomlar topluluğuna aktifleşmiş kompleks denir. Maksimumdan sonra, bu topluluktaki atomlar yeniden düzenlendikçe, potansiyel enerjisi düşer ve ürünlerin karakteristik bir değerine ulaşır: Reaksiyonun tepe noktası potansiyel enerjinin en yüksek yerindedir. Burada iki giren molekülü, birbirine o kadar yaklaşır ve yapıları bozulur ki bundan sonraki en küçük yapı bozulması bunları ürünler yönüne gönderir. Bu kritik konfigürasyon reaksiyonun geçiş hali olarak tanımlanır [4]. Geçiş haline gelen bazı moleküller girenlere geri dönebilmesine rağmen, bunlar konfigürasyondan geçebilirse, artık bu çarpışmadan ürünlerin oluşması kaçınılmazdır.



Şekil 1.3 Bir reaksiyonun profili

Girenlerden ürünlere başarılı bir geçiş için, gelen moleküller potansiyel yüzeyinin semer noktasına tırmanmaya yetecek kinetik enerjiye sahip olmalıdır. Bu nedenle, yüzeyin şekli bağlı yaklaşma hızını (demet hızını seçerek) ve titreşimsel uyarma hızını değiştirmek ve reaksiyonun meydana gelip gelmediğini ve ürünlerin titreşimsel olarak uyarılmış bir halde oluşup oluşmadığını gözlemek suretiyle deneysel olarak araştırılabilir.

1.3 Schrödinger Denklemi

Kuantum mekaniksel hesaplamalarda, sistemlerin konumları dalga fonksiyonu ile gösterilir. Dalga fonksiyonu; sistemin koordinatlarına ve zamana bağlı olan bir fonksiyondur. Potansiyel enerji zamana göre değişmediğinden dalga fonksiyonu koordinatlara ve zamana bağlı olan iki ayrı fonksiyonun çarpımı olarak yazılabilir. Bunun sonucunda Schrödinger denklemi iki ayrı parçaya ayrılmış olur [5]. Kimyasal hesaplamalarda odak nokta, zamandan bağımsız olan olaylardır ve bu nedenle zamandan bağımsız Schrödinger denklemi kullanılır. Schrödinger denkleminin özdeğerleri değişik durağan hallere karşılık gelir [6].

Kuantum mekaniğinin temeli olan Schrödinger denklemi;

$$H\psi = E\psi \quad (1.8)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte; H , Hamilton operatörü; E , sistemin toplam enerjisi; ψ , dalga fonksiyonunu göstermektedir. Hamilton operatörü sistemin toplam enerji operatörüdür. E , sabit bir değer olup Hamilton operatörünün özdeğeridir. Dalga fonksiyonu ise Hamilton operatörünün öz fonksiyonudur. Moleküler sistemin Hamilton operatörü, elektronların ve çekirdeklerin kinetik enerji operatörleri, molekülde yer alan tüm yüklü tanecikler arasındaki elektrostatik etkileşimler, çekirdeklerin ve elektronların spin ve orbital hareketlerinden kaynaklanan manyetik momentler arasındaki etkileşimleri içerir. Bu

nedenle, moleküler orbital hesaplamaları yapılırken moleküle ait olan Hamilton operatörünün tamamı kullanılmaz. İleride açıklanacak olan bazı yaklaşımların kullanımı ile çekirdeklere ait olan kinetik enerji operatörleri ihmal edilir ve manyetik etkileşimlerin olmadığı kabul edilir. Sonuçta, molekülün elektronik enerjisi E'ye karşılık gelen Hamilton operatörü;

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{i=1}^n (Z_{\mu} / r_{i\mu}) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n 1/r_{ij} \quad (1.9)$$

şeklini alır [6]. Bu eşitlikte i ve j altlıkları n tane elektron için, μ ise N tane çekirdek için kullanılmıştır. Denklem (1.9)'daki birinci terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim çekirdekler ile elektronlar arasındaki Coulomb çekme enerjisini, üçüncü terim ise elektronlar arasındaki itme enerjisini göstermektedir. Diğer taraftan çekirdekler arasındaki itme enerjisi bu eşitliğe konulmamıştır. Çekirdekler arasında itme enerjisi;

$$V_{nn} = \sum_{\mu=1}^{N-1} \sum_{\gamma=\mu+1}^N (Z_{\mu} Z_{\gamma} / r_{\mu\gamma}) \quad (1.10)$$

dir. Bu eşitlikte;

V_{nn} : Çekirdek - çekirdek itme enerjisini,

Z: Çekirdeklerin atom numarasını,

r: Çekirdekler arası uzaklığı

göstermektedir. Moleküldeki toplam çekirdek sayısı N'dir. μ , γ altlıkları çekirdekler için kullanılmıştır.

1.4 Hartree-Fock Yaklaşımı

Hartree-Fock yaklaşımı etkileşmeyen elektron orbitallerine karşı gelen dalga fonksiyonlarını temsil eden bir yaklaşımdır. Hartree-Fock yaklaşımın temel prensibi elektronlar, diğer elektronlar tarafından meydana gelen alan içerisinde hareket etme olayıdır. Ancak Coulomb prensibine göre bu ters düşmektedir, çünkü Coulomb prensibi elektronların hareketini birbirine bağlı olduğunu ifade eder. Bir başka ifade ise Pauli ilkesidir. Bu ilkeye aykırı olan simetri durumlarını da düşünecek olursak dalga fonksiyonların antisimetrik yapıya sahip olmasıdır. Bu sorun Hartree ve Fock [7,8] tarafından çalışılmıştır. Daha sonra bu çalışmaları geliştirerek küçük sistemler üzerinde yoğunlaşmaya başladılar ve katı hal sistemleri üzerinde hesaplama yapmayı kolay hale getirmek için elektron gazını kullanma fikrini ortaya attılar. Böylece katıların elektron yapılarını hesaplamak mümkün hale geldi. Bu fikir 1951 yılında Slater [9] tarafından sağlanmıştır. Elektronlardan oluşan bir sistemin dalga fonksiyonu;

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N) \quad (1.11)$$

şeklinde tanımlanır. Eşitlik 1.11'i sağlayan en basit dalga fonksiyonu;

$$\Psi(\vec{r}_1, s_1, \dots, \vec{r}_N, s_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1 n_1) & \Psi_1(\vec{r}_2 s_2) & \Psi_1(\vec{r}_3 n_3) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N s_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Psi_N(\vec{r}_1 n_1) & \Psi_N(\vec{r}_2 s_2) & \Psi_N(\vec{r}_3 n_3) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N s_N) \end{vmatrix} \quad (1.12)$$

Slater determinantı olarak temsil edilmektedir. Bu determinant deneme dalga fonksiyonu içermektedir, bu determinantın başka bir özelliği de oluşturduğu dalga denklemi ile Hartree – Fock ifadesine ulaşmak mümkündür [10].

1.5 Hartree-SCF metodu

Self-Consistent Field (SCF) metodu, Hartree tarafından açıklanan bir metottur ve Öz Uyumlu Alan Metodu olarak bilinir. Atomik elektronların etkisini hesaplayan bu metot atomik potansiyelle birlikte enerji öz değeri ve dalga fonksiyonunu açıklar. Çok elektronlu atomun enerji ve dalga fonksiyonları da bu metotla nümerik olarak hesaplanabilir.

Atom numarası Z olan N elektronlu bir sistemde her bir elektron, bir diğer (N-1) tane elektronun yük yoğunluğuna göre merkezi bir potansiyelde hareket eder. Schrödinger denklemi, merkezi alanda her bir elektron için çözülür ve sonuçta elde edilen dalga fonksiyonunun daha önce hesaplanan dalga fonksiyonuyla uyumu incelenir.

Atomik dalga fonksiyonu, tek elektronlu ortonormal dalga fonksiyonlarının çarpımı Denklem 1.11 ile verilir. Moleküler dalga fonksiyonları ψ_k ve enerjileri E_k için Denklem 1.11' in matematiksel gösterimi;

$$\hat{H}_k \psi_k(r_k) = E_k \psi_k(r_k) \quad (1.13)$$

$$H_k = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 + W(r_k) \right] \quad (1.14)$$

$$W(r_k) = V_c(r_k) + V_k(r_k) \quad (1.15)$$

şeklindedir. Burada $V_c(r_k)$ elektron-elektron Coulomb enerjisi, $V_k(r_k)$ ifadesi de $\langle e^2/r_{jk} \rangle$ terimidir. Bu denklemler iterasyon yapılarak çözülür. Merkezi yaklaşım potansiyeli için $W(r_k)$ deneme fonksiyonu olarak tahmin edilir ve burada $W^{(1)}(r_k)$ ile gösterilir;

$$W(r_k) \rightarrow W^{(1)}(r_k) \quad (1.16)$$

Elektronun dalga fonksiyonları bu yaklaşım potansiyelinde;

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 + W^{(1)}(r_k) \right] \psi_k^{(1)}(r_k) = E_k^{(1)} \quad (1.17)$$

ifadesiyle hesaplanır. Birinci mertebede dalga fonksiyonları olan $\psi_k^{(1)}(r_k)$ ile yük yoğunluğu $e^2|\psi_k^{(1)}(r_k)|^2$ hesaplanır. Bir önceki sonuçlar yardımıyla ikinci mertebe atomik potansiyel için de $\psi_k^{(2)}(r_k)$ hesaplanır.

Bu işlem adımları başlangıçtaki değer sonuçta elde edilene kadar yani $W^{(n+1)}(r_k) \cong W^{(n)}(r_k)$ sonucuna kadar devam edilir. Bu sonuçlar içerisinde en küçük enerjiye karşılık gelen dalga fonksiyonu öz fonksiyondur. Başlangıçta kabul edilen değer ile sonuçta elde edilen değer uyumundan dolayı bu metoda Öz Uyumlu Alan Metodu denir.

1.6 Post Hartree-Fock Hesaplamalar

Bu hesaplamalardaki temel amaç, bir Slater determinantından daha esnek dalga fonksiyonlarını oluşturmaktır. Bu işlemler, 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 yapılır. Bu yaklaşımların temel amacı 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 temel düzey enerjisini bulmayı daha fazla yakınlaştırır. Her durumda, genellikle önce Hartree-Fock hesaplaması, sonra korelasyon yapılır. Bu yaklaşım, "Hartree-Fock sonrası" hesaplamalar olarak adlandırılır. Bu tür hesaplamalarda birçok kısaltma vardır ve sadece sonuçların nitelik sıralamasının aşağıdaki gibi olduğunu söylenebilir:

$$HF < \text{CASSCF} < \text{MP2} < \text{CCSD} < \text{MP4} < \text{CCSD(T)}$$

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

Genel kural olarak, HF sonrası hesaplamalar, HF veya DFT yaklaşımlarından çok daha pahalıdır ve ayrıca daha büyük temel dizilere gereksinim vardır: Hartree-Fock, ikili zeta veya üçlü zeta ile yakınsarken, HF sonrası hesaplama dördü zeta hatta beşli zeta gerektirir. Böylece, yüksek doğruluk gereken durumlarda sadece, nispeten küçük molekülleri ele alınmalıdır.

1.7 Temel Setler

Temel set, atomik orbitallerin matematiksel ifadesi olarak tanımlanır. Moleküler orbital atomik orbitallerin lineer kombinasyonları olarak yazılabilir. Çünkü moleküller atomlardan oluşur ve aynı cins atomlar farklı moleküllerde benzer özellikler gösterir. ψ_i moleküler orbital, ϕ_μ atomik orbital olmak üzere

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_\mu \quad (1.18)$$

bağıntısı yazılabilir. Burada $c_{\mu i}$, moleküler orbital açılım katsayılarıdır. Atomik orbital ϕ_μ ise temel fonksiyonları temsil eder. Hidrojen benzeri fonksiyonlar (ortogonal), Slater tipi fonksiyonlar (ortogonal olmayan), Gaussian tipi fonksiyonlar bunlara örnektir.

Gaussian tipi atomik fonksiyonlar;

$$g(\alpha, r) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (1.19)$$

biçiminde yazılır. Burada α , fonksiyonun genişliğini tanımlayan bir sabittir. c ise α , n , l , m ve n 'ye bağlı bir sabittir. Örneğin s , py , dxy tipi fonksiyonları sırasıyla;

$$\begin{aligned} g_s(\alpha, \vec{r}) &= \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \\ g_y(\alpha, \vec{r}) &= \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} y e^{-\alpha r^2} \\ g_{xy}(\alpha, \vec{r}) &= \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3} \right)^{1/4} xy e^{-\alpha r^2} \end{aligned} \quad (1.20)$$

şeklinde yazılır ve bunlara ilkel gaussianlar denir. Sınırlandırılmış gaussianlar ise

$$\phi_m = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (1.21)$$

olarak yazılır. Burada $d_{\mu p}$ 'ler, her hangi bir temel set için sınırlı sayıdaki sabitleri simgeler. Sonuç olarak moleküler orbital bağıntısı,

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} = \sum_{\mu} c_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (1.22)$$

şeklinde verilmektedir. Hidrojen atomu için s atomik orbitalleri;

$$\phi'_{1s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_k g_s(a'_k, \vec{r}) \quad \text{ve} \quad \phi''_{1s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d''_k g_s(a''_k, \vec{r}) \quad (1.23)$$

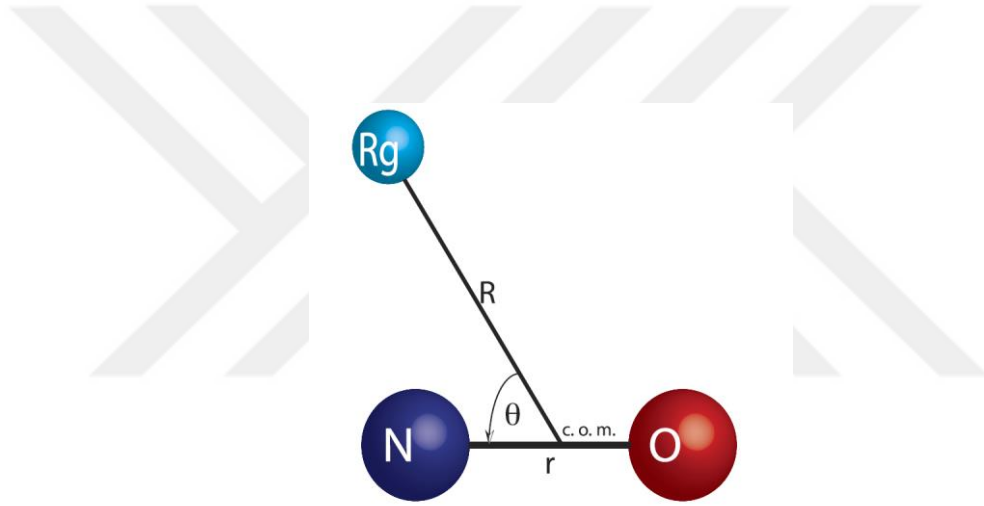
şeklinde yazılabilir. ϕ' , ϕ'' fonksiyonları valans kabuğunun iç ve dış kısmına karşılık gelmektedir.



2. MATERYAL VE METOT

2.1 Çalışma Yöntemi

Herhangi bir A atomu ile bir BC molekülü arasındaki etkileşme problemi Jacobi koordinatları kullanılarak en iyi şekilde tanımlanabilir. Aşağıdaki şekilde Rg-NO⁺ sistemi için Jacobi koordinatları şematik olarak gösterilmiştir. Burada R, atom ile molekülünün kütle merkezi arasındaki uzaklığı; r, molekülünün atomları arasındaki mesafeyi; θ ise R ve r arasındaki açıyı göstermektedir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Rg-NO⁺ sistemi için Jacobi koordinatları.

Rg-NO⁺ sistemi Jacobi koordinatları kullanılarak tanımlandıktan sonra kuantum mekaniksel çalışmalar yapılacaktır. Bu hesaplamalar kapsamında sistemlerin potansiyel enerji yüzeyleri üç boyutta hesaplanmış ve bu hesaplar sonucunda sistemlerin harmonik titreşim frekansları ve elektronik dipol moment değerleri bulunmuştur.

2.2 Rg-NO⁺ Sisteminin Üç Boyutlu Potansiyel Enerji Yüzeyinin Hesaplanması

Çalışmanın bu aşmasında kuantum mekaniksel hesapları yapmak için MOLPRO [11] paket programından yararlanılmıştır. Komplekslerin enerji değerlerini çok hassas şekilde hesaplamak için CCSD(T)-F12 [12,13] metodu kullanılmıştır. He-NO⁺, Ne-NO⁺ ve Ar-NO⁺ sistemleri için baz set olarak cc-pVTZ-F12 [7-10] ve Kr-NO⁺, Xe-NO⁺ hesaplamaları için cc-pVTZ-PP-F12 [14] temel setleri kullanılmıştır. Jacobi koordinatlarında belirtilen R değeri 3.50-100 bohr aralığında toplam 47 nokta alınmıştır. Theta (θ) değeri 10° derecelik adımlarla 0 dan 180° dereceye toplam 19 açı değeri alınarak hesaplanmıştır. NO⁺ molekülü arasındaki mesafe olan r değeri 2.0125 bohr alınarak yapılmıştır. Toplamda her bir sistemin 2D-PES (2 boyutlu potansiyel enerji yüzeyi) ini çıkartmak için 893 ayrı nokta hesaplanmış ve her bir sistem için bulunan 2D-PES haritasına göre sistemlerin minimum enerji değerleri bulunmuştur. Bulunan bu enerji değerlerindeki R, r ve θ değerleri kullanılarak komplekslerin titreşim frekansları ve elektronik dipol momentleri hesaplanmıştır.

Sistemlerin titreşim frekansları bulunurken enerjinin minimum olduğu R, r ve θ değerleri alınarak yapı optimize edilmiş ve daha sonra optimize edilen sistemin titreşim frekansları aynı yöntem ve temel set kullanılarak hesaplanmıştır. Yapıların dipol momentleri hesaplanırken CISD (Configuration Interaction with Single and Double) metodu ve cc-pVTZ-F12 ile cc-pVTZ-PP-F12 temel setleri kullanılmıştır.

Etkileşim enerjisinin doğru bir şekilde hesaplamak için kullanılan temel setlerden kaynaklanan süperpozisyon hatasının (BSSE) giderilmesi gerekir. Tüm geometrilerde bu hatayı gidermek için Boys ve Bernardi [15] tarafından önerilen düzeltme yöntemi uygulanmıştır. Bu düzeltme yönteminde etkileşim enerjisi aşağıdaki formüle göre hesaplanır;

$$E_I(r, R, \theta) = E_{Rg-NO^+}(r, R, \theta) - E_{NO^+}(r, R, \theta) - E_{Rg}(r, R, \theta) \quad (2.1)$$

Burada “R_g” kısaltması He, Ne, Ar, Kr ve Xe atomları için kullanılmıştır.

3. BULGULAR

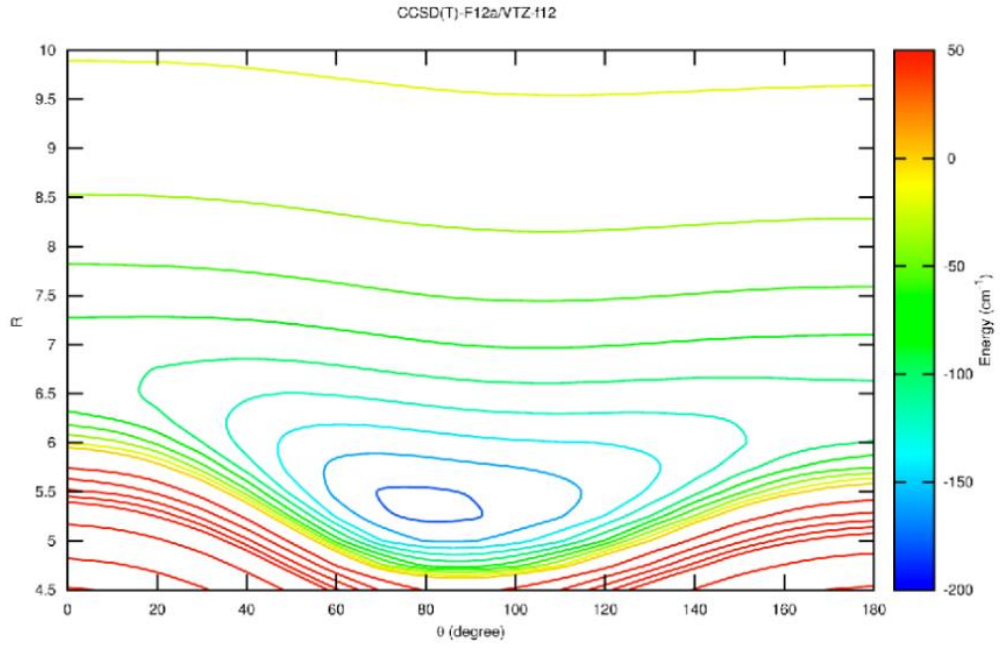
3.1 He-NO⁺ Sistemi

He-NO⁺ kompleksi için oluşturulan potansiyel enerji yüzeyi (PES) haritasından yararlanarak optimizasyon hesabı yapılmıştır. Yapılan optimizasyon sonuçlarına göre azot (N) ve oksijen (O) atomu arasındaki mesafenin (r) 2.013 a₀, NO⁺(Nitrozonyum) molekülü ve He (Helyum) atomu arasındaki uzaklığın (R) 5.28 a₀ ve denge durumu θ_e (theta) açısının 80.2 ° olduğu görülmüştür. Bulunan bu değerlerin literatürdeki *ab initio* hesaplamaları [16] ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

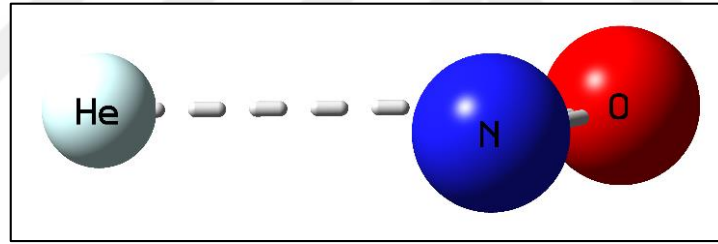
He-NO⁺ sistemi için yapılan harmonik titreşim frekans hesaplamalar sonucunda 41, 110, ve 2372 cm⁻¹ olarak üç farklı titreşim modu bulunmuştur. Bu titreşim modlarından ilk iki tanesi moleküller arası gerime ve eğilme titreşimleri, üçüncüsü NO⁺ molekülünün gerilme titreşimidir. NO⁺ molekülünün deneysel olarak bulunan titreşim frekansı 2376 cm⁻¹ dir. Hesaplanan ve deneysel olarak bulunan değerler arasındaki fark sadece 4 cm⁻¹ dir. Buradan da anlaşılabileceği üzere helyum atomu NO⁺ molekülünün gerilmem titreşimini bozmamıştır.

Şekil 3.1 de He-NO⁺ sisteminin R , θ ve r ($r = r_e = 2.0125$ a₀) fonksiyonlarına bağlı olarak CCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12 seviyesinde potansiyel enerji yüzeyi (PES) kontur grafiği görülmektedir. Şekilden de görüleceği üzere He-NO⁺ sistemi için tek bir minimum noktası mevcuttur. Bu minimum noktada $R_e = 5.25$ a₀, $\theta_e = 79.6^\circ$ ve ayrışma enerjisi 196 cm⁻¹ dir. Global minimum noktasında He-NO⁺ kompleksi çarpık T şeklindedir (Şekil 3.2) ve helyum atomu NO⁺ molekülünün N (azot) atomu tarafına konumlanmıştır. Daha önce *Soldan* ve arkadaşları [16] tarafından yapılan benzer bir çalışmada da He-NO⁺ sisteminin şekli benzer şekilde bulunmuştur.

He-NO⁺ sistemine ait potansiyel enerji yüzeyi verileri ve titreşim frekansları Tablo 3.1 de verilmiştir.



Şekil 3.1 He-NO⁺ sisteminin potansiyel enerji yüzeyine ait kontur grafik.



Şekil 3.2 He-NO⁺ sisteminin çarpık T şekli.

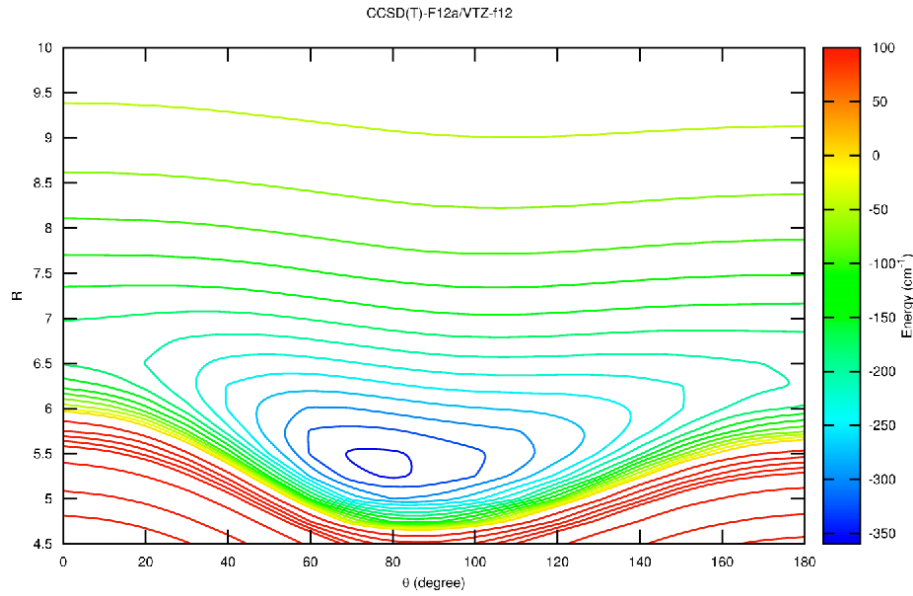
Tablo 3.1 He-NO⁺ sistemine ait verilerin özeti. Karşılaştırmak amacıyla literatürden de bazı değerler alınmıştır. (ω_1 ve ω_2 sırasıyla moleküller arası harmonik salınma ve gerilme, ω_3 NO⁺ molekül içi gerilme titreşiminin cm⁻¹ türünden değeri)(Uzunluklar a_0 türündendir.)

Metot	r_{NO^+}	$R(\text{He-NO}^+)$	$\theta(^{\circ})$	ω_1	ω_2	ω_3	$D_e(\text{cm}^{-1})$
MP4(SDTQ)/6-311+G(2df,p) [17]	1.939	5.48	80.0	-	-	-	146
QCISD/aug-cc-pVTZ [18]	2.009	5.27	84.3	29	107	2422	192
CCSD(T)/ aug-cc-pV5Z [16]	2.009	5.27	79.3	-	-	-	193
CCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12	2.0125	5.28	80.2	19	108	2376	196
CCSD(T)-F12b/cc-pVTZ-F12	2.0125	5.25	80.2	38	107	2376	195

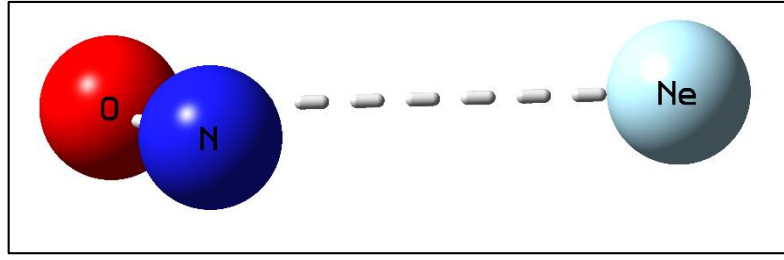
3.2 Ne-NO⁺ Sistemi

Denge geometrisindeki Ne-NO⁺ sistemi için $r = 2.014 a_0$ için $R = 5.28 a_0$, ve $\theta_e = 80.02^\circ$ olarak bulunmuştur. Bulunan bu değerler *Lee* ve arkadaşları [18] tarafından yapılan geçmiş bir çalışmadaki veriler ile uyum göstermektedir. Harmonik titreşim frekans değerleri He-NO⁺ kompleksi ile benzerlik göstermekle beraber özellikle NO⁺ molekül içi gerilme titreşimi deneysel olarak bulunan 2376 cm^{-1} den 8 cm^{-1} daha düşük olarak 2368 cm^{-1} bulunmuştur. 8 cm^{-1} lik bu farktan da anlaşılabacağı üzere Ne (Neon) atomu NO⁺ nın titreşim frekansını hafif bir şekilde etkilemiştir. Tablo 3.2 de Ne-NO⁺ sistemine ait denge geometrisi verileri, harmonik titreşim frekans değerleri ve ayrışma enerjileri literatürdeki mevcut veriler ile karşılaştırılmıştır.

Ne-NO⁺ sistemine ait iki boyutta (2D) potansiyel enerji yüzeyi (PES) kontur grafiği Şekil 3.3 de verilmiştir. Bu grafikte $R=5.38 a_0$ ve $\theta_e = 80.02^\circ$ değerleri için ayrışma enerjisi (D_e) 360 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Ne-NO⁺ sisteminin şekli He-NO⁺ kompleksi ile benzerdir ve eğik T şeklindedir (Şekil 3.4).



Şekil 3.3 Ne-NO⁺ sisteminin potansiyel enerji yüzeyine (PES) ait kontur grafik.



Şekil 3.4 He-NO⁺ sistemi için eğik T şekli.

Tablo 3.2 Ne-NO⁺ sistemine ait verilerin özeti. Karşılaştırmak amacıyla literatürden de bazı değerler alınmıştır. (ω_1 ve ω_2 sırasıyla moleküller arası harmonik salınma ve gerilme, ω_3 NO⁺ molekül içi gerilme titreşiminin cm⁻¹ türünden değeri)(Uzunluklar a₀ türündendir)

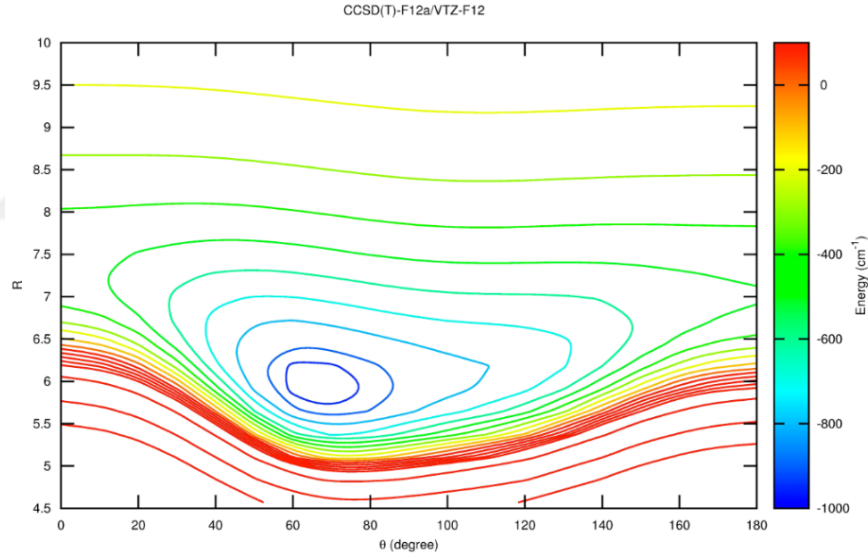
Method	r_{NO^+} (a ₀)	$R(\text{Ne-NO}^+)$	$\theta(^{\circ})$	ω_1	ω_2	ω_3	D_e
MP2 / aug-cc-pVTZ [18]	2.045	5.28	91.3	40	83	2157	-
QCISD / aug-cc-pDTZ [18]	2.035	5.27	83.9	41	82	2390	-
QCISD / aug-cc-pVTZ [18]	2.009	5.31	90.8	-	-	-	345
CCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12	2.014	5.28	80.02	48	79	2368	355
CCSD(T)-F12b/cc-pVTZ-F12	2.014	5.30	80.01	48	79	2370	352

3.3 Ar-NO⁺ Sistemi

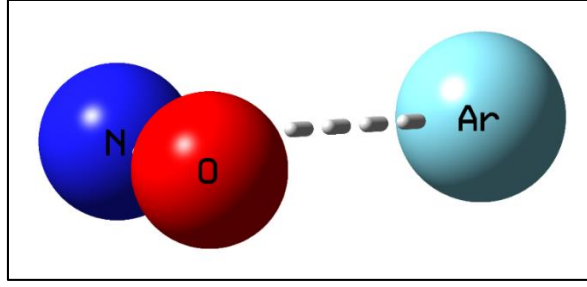
Ar-NO⁺ sisteminin denge durumundaki bazı parametreler, $r = 2.015$ a₀ için $R_e = 5.80$ a₀, ve $\theta_e = 70^{\circ}$ şeklindedir.

Ar-NO⁺ kompleksinin CCSD(T)-F12a metoduyla elde edilmiş potansiyel enerji yüzeyi (PES) kontur grafiği Şekil 3.5 deki gibidir. Potansiyel enerji yüzeyine (PES) ait bazı karakteristik veriler Tablo 3.3 de listelenmiştir. Ar-NO⁺ sistemine ait deneysel veriler sıfır kinetik enerji (ZEKE) fotoelektron spektroskopi yöntemi elde edilmiştir [19]. Tablo 3.3’de de görüleceği üzere deneysel olarak bulunan moleküller arası eğilme ve gerilme titreşimleri olan 80.3 ve 99.6 cm⁻¹ değerleri hesaplanarak bulunan değerler ile büyük uyum içerindedir. Ar (Argon) atomu NO⁺ nın titreşim frekansını Ne (Neon) atomuna göre daha çok bozmakla beraber NO⁺ nın izole halindeki titreşim frekansından 15 cm⁻¹ daha küçük olarak 2359 cm⁻¹ bulunmuştur.

Ar-NO⁺'nın Şekil 3.5' deki iki boyutlu (2D) potansiyel enerji yüzeyi (PES) kontur grafiğinden de görüleceği üzere potansiyel kutusu diğer sistemlere göre daha derin ve daha dardır. Eğik T şekilli geometriye (Şekil 3.6) sahip olan sistemin ayrışma enerjisi (D_e) 1024 cm⁻¹, denge açısı (θ_e) 66.6° ve atom-molekül arasındaki mesafe (R_e) 5.88 a₀ olarak bulunmuştur. Tablo 3.3'den de görüleceği üzere *Halvick* [20] ve arkadaşları tarafından yapılan benzer bi çalışmada ayrışma enerjisi (D_e) bizim çalışmamızdan yaklaşık olarak 25 cm⁻¹ daha düşük bulunmuştur. *Halvick* ve arkadaşları aynı temel seti kullanmalarına rağmen orta-bağ fonksiyonunu (mid-bond functions) kullanmamışlardır. Orta-bağ fonksiyonu kullanılarak yapılan hesaplama sonuçları deneysel değerlere daha yakın çıkmıştır. Buradan da anlaşılabacağı üzere orta-bağ fonksiyonu *ab initio* hesaplamalarının doğruluğunu arttırmaktadır.



Şekil 3.5 Ar-NO⁺ sisteminin potansiyel enerji yüzeyine (PES) ait kontur grafik.



Şekil 3.6 Ar-NO⁺ kompleksinin eğik T geometrisi.

Tablo 3.3 Ar-NO⁺ sistemine ait verilerin özeti. Karşılaştırmak amacıyla literatürden de bazı değerler alınmıştır. (ω_1 ve ω_2 sırasıyla moleküller arası harmonik salınma ve gerilme, ω_3 NO⁺ molekül içi gerilme titreşimi)(Uzunluklar a_0 türündendir.)

Method	r_{NO^+}	$R(Ar-NO^+)$	$\theta(^{\circ})$	$\omega_1(cm^{-1})$	$\omega_2(cm^{-1})$	$\omega_3(cm^{-1})$	$D_e(cm^{-1})$
MP2 / 6-31G [21]	2.084	5.68	71	46	73	2852	-
CCSD(T)/pVDZ [22]	2.0399	5.74	70.4	62	102	2368	-
QCISD/ Basis C [18]	2.0125	5.65	75.9	77	111	2407	950
CCSD(T)-F12b/cc-pVTZ-F12 [20]	2.014	5.86	66.2	86	118	2366	981
CCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12	2.0125	5.80	70.0	85	117	2359	1011
DeneySEL ¹⁹	-	-	80.3	99.6	-	-	-

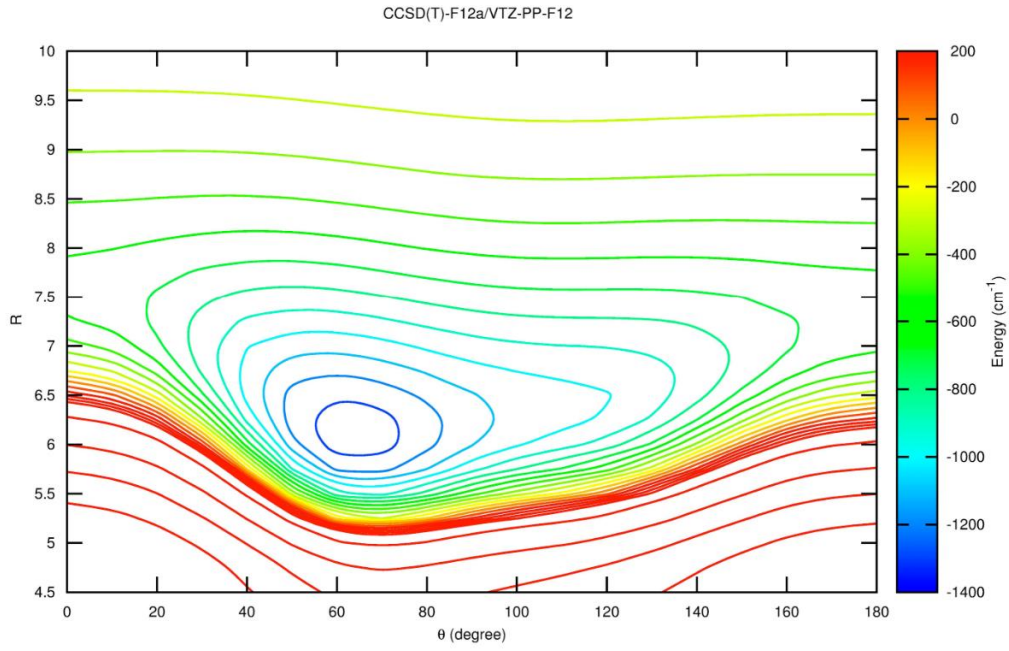
3.4 Kr-NO⁺ Sistemi

Denge durumundaki Kr-NO⁺ kompleksinin $r=2.017 a_0$ için hesaplanan değerleri $R=6.02 a_0$ ve $\theta_e = 60.2^{\circ}$ dir. Denge geometrisindeki diğer parametreler Tablo 3.4’ de verilmiştir.

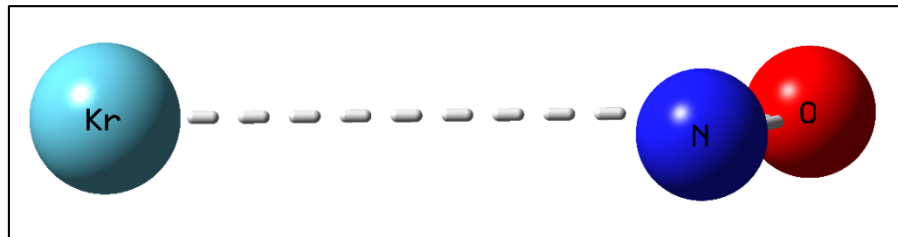
Yapılan hesaplamalar sonucunda harmonik titreşim frekansları 89, 150 ve 2348 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Moleküller arası gerilme titreşimi izole NO⁺ nın gerilme titreşiminden 26 cm^{-1} daha düşük bulunmuştur. Bu sonuç Kr (Kripton) atomunun daha hafif olan diğer soy gazlara göre daha derin bir minumum enerji noktası oluşturarak NO⁺ molekülünün titreşim frekansını daha fazla bozduğunu göstermektedir.

Kompleksin fit edilmiş iki boyuttaki (2D) potansiyel enerji yüzeyi (PES) kontur grafiği Şekil 3.7 de verilmiştir. Optimize edilmiş geometrinin minumum enerji noktası $\theta_e =$

63° ve $R_e = 6.03$ a_0 noktasında olup potansiyel enerji kuyusunun derinliği 1434 cm^{-1} dir. Denge geometri açısının (θ_e) 63° olması kripton atomunun diğer hafif soygaz atomlarına göre daha fazla azot (N) atomuna yaklaştığını ve kompleksin geometrisi olan eğilmiş T şeklinin (Şekil 3.8) daha belirginleştiğinin göstergesidir. Ayrıca 63° lik açı, Kr atomunun yaklaşma açısının güçlü bir anizotropi gösterdiğinin kanıtıdır.



Şekil 3.7 Kr-NO⁺ sisteminin potansiyel enerji yüzeyine (PES) ait kontur grafik.



Şekil 3.8 Kr-NO⁺ kompleksinin eğik T geometrisi.

Tablo 3.4 Kr-NO⁺ sistemine ait verilerin özeti. Karşılaştırmak amacıyla literatürden de bazı değerler alınmıştır. (ω_1 ve ω_2 sırasıyla moleküller arası harmonik salınma ve gerilme, ω_3 NO⁺ molekül içi gerilme titreşiminin cm⁻¹ türünden değeri)(Uzunluklar a₀ türündendir.)

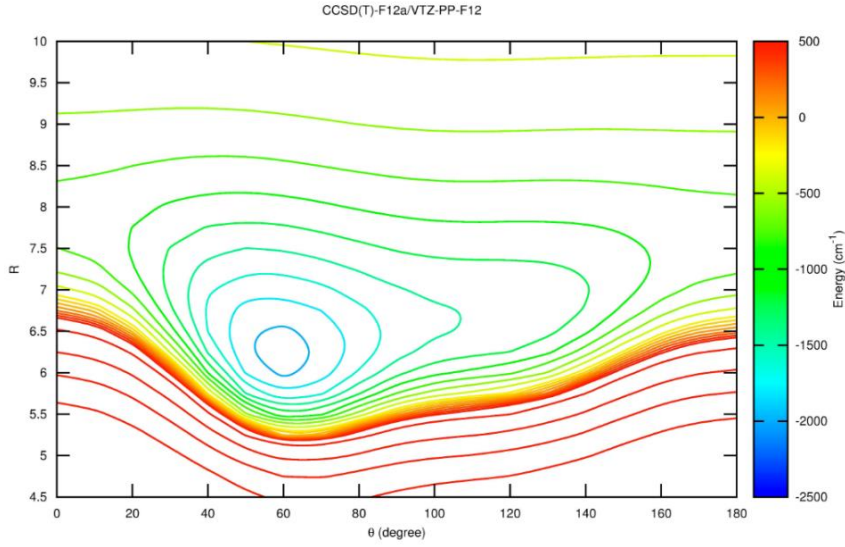
Method	r_{NO^+}	$R(\text{Kr-NO}^+)$	$\theta(^{\circ})$	ω_1	ω_2	ω_3	$D_e(\text{cm}^{-1})$
QCISD/Basis C [18]	2.014	5.73	71.4	87	146	2395	-
QCISD/Basis C1 [18]	2.014	5.80	71.4	81	138	2396	1310
CCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-PP-F12	2.0125	6.02	60.2	89	150	2348	1424
CCSD(T)-F12b/cc-pVTZ-PP-F12	2.0125	6.01	60.1	88	149	2351	1416

3.5 Xe-NO⁺ Sistemi

Xe-NO⁺ sisteminin optimize durumundaki parametreler $r=2.025$ a₀ için $R_e = 6.25$ a₀ ve $\theta_e = 60.2^{\circ}$ dir. Komplekse ait potansiyel enerji yüzeyi (PES) haritasından elde edilen değerler Tablo 4.5 de verilmiştir.

Xe-NO⁺ sistemine ait harmonik titreşim frekansları, moleküller arası eğilme, moleküller arası gerilme ve molekül içi gerilme titreşimi olmaz üzere sırasıyla 100, 216 ve 2289 cm⁻¹ olarak bulunmuştur. NO⁺ için molekül içi gerilme titreşimi izole durumdaki nitrozonyum iyonu (NO⁺) için bulunan değerden 85 cm⁻¹ daha düşüktür. Diğer soygaz atomları ile karşılaştırıldığında, ksenon atomunun NO⁺ diatomik molekülü ile olan etkileşmesi bu molekülün gerilme titreşiminde ciddi oranda yavaşlamaya sebep olduğu görülmektedir.

Komplekse ait iki boyutta (2D) potansiyel enerji yüzeyi (PES) kontur grafiği Şekil 3.9 da verilmiştir. Oluşturulan bu potansiyel enerji yüzeyi (PES) haritasında Xe-NO⁺ sistemi için global minimum noktanın denge açısının (θ_e) 59.1°, denge mesafesinin (R_e) 6.20 a₀ ve ayrışma enerjisinin 2141 cm⁻¹ olduğu görülmüştür.



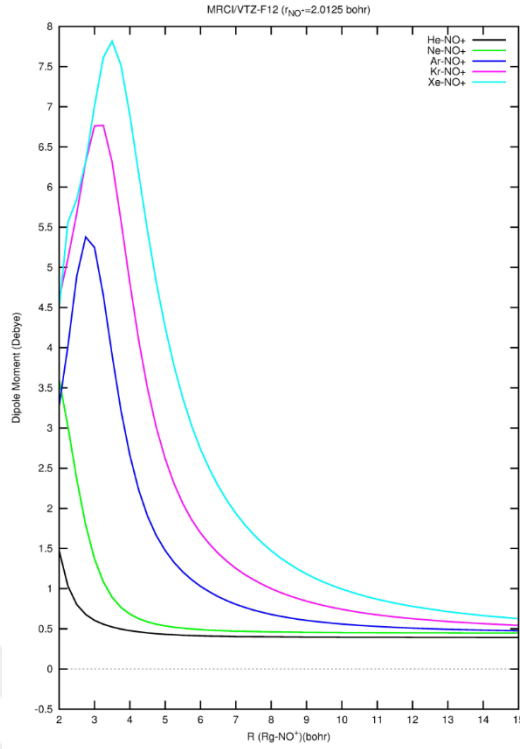
Şekil 3.9 Xe-NO⁺ sisteminin potansiyel enerji yüzeyine (PES) ait kontur grafik.

Tablo 3.5 Kr-NO⁺ sistemine ait verilerin özeti. Karşılaştırmak amacıyla literatürden de bazı değerler alınmıştır. (ω_1 ve ω_2 sırasıyla moleküller arası harmonik salınma ve gerilme, ω_3 NO⁺ molekül içi gerilme titreşiminin cm⁻¹ türünden değeri)(Uzunluklar a₀ türündendir.)

Method	r_{NO^+}	$R(\text{Xe-NO}^+)$	$\theta(^{\circ})$	ω_1	ω_2	ω_3	$D_e(\text{cm}^{-1})$
MP2/Basis C [18]	2.058	5.72	66.7	98	207	2081	-
QCISD/Basis C1 [18]	2018	5.90	66.5	90	185	2359	1980
CCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-PP-F12	2.0125	6.25	60.2	100	216	2289	2136
CCSD(T)-F12b/cc-pVTZ-PP-F12	2.0125	6.25	60.3	100	215	2293	2127

3.6 Rg-NO⁺ Komplekslerinin Dipol Momenti

Dipol momentlerin belirlenmesi komplekslerin emisyon spektrumlarını simüle etme ve elektron yoğunluk dağılımını hesaplamada gerekli bir parametredir. Rg-NO⁺ komplekslerinin dipol momentleri atom (Rg)-molekül (NO⁺) mesafesine (R) bağlı olarak hesaplanmış ve Şekil 3.10 da verilmiştir.



Şekil 3.10 Rg-NO⁺ komplekslerinin dipol moment grafiği

Her bir sistem için dipol moment hesabı yapılırken N (Azot) ve O (Oksijen) atomu arasındaki mesafe (r_e) ile Rg atomu arasındaki açı (θ_e), denge geometrilerinden alınmıştır. Hesaplamalar MRCI (multireference configuration interaction) metodu ve cc-pVTZ-F12 temel seti kullanılarak yapılmıştır.

Şekil 3.10 incelendiğinde Ar-NO⁺, Kr-NO⁺ ve Xe-NO⁺ sistemlerinde elektronik dipol momentin uzak mesafelerde pozitif olduğu ancak mesafenin 2.75 a₀ nın altına düşmesiyle aniden azaldığı görülmüştür. Elektronik dipol momentin bu davranışı, uzak mesafelerde Rg atomu ile NO⁺ molekülü arasında yük transferi olmadığından ancak mesafenin (R) 3-4 a₀ a düşmesiyle ağır Rg (soygaz) atomları ile NO⁺ molekülü arasında kısmi bir yük aktarımı olduğu şeklinde açıklanabilir. Bu durum potansiyelin yüksek itici bölgesinde gerçekleştiğinden bağ durumlarını etkilemez.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında NO^+ molekülü ile Rg (He, Ne, Ar, Kr, Xe) atomu arasında meydana gelen van der Waals komplekslerinin etkileşimleri incelenmiştir. Temel elektronik durumdaki (ground electronic states) Rg-NO^+ katyonun iki boyuttaki (2D) potansiyel enerji yüzeyleri (PES), CCSD(T)-F12a metodu ve cc-pVTZ-F12 temel seti kullanılarak hesaplanmıştır.

Beklenildiği üzere soy gaz atomların (rare gases) polarizitesi arttıkça Rg atomu ve NO^+ molekülü arasındaki etkileşim enerjisi de artmıştır. Etkileşim enerjisi 196 cm^{-1} (He- NO^+) ile 2141 cm^{-1} (Xe- NO^+) aralığında değişmektedir. NO^+ (nitrozonyum) molekülünün pozitif yüküne rağmen He- NO^+ arasındaki bağın zayıf olması He (Helyum) atomunun düşük polarizibilitesinden kaynaklanmıştır. Xe- NO^+ kompleksinde etkileşim enerjisi yüksek ise de (2141 cm^{-1}) kimyasal bir bağ meydana getirmek için yeterli değildir. Rg- NO^+ sistemlerinin harmonik titreşim frekansları hesaplanmış ve Rg atomunun boyutunun artması ile moleküller arası gerilme titreşiminin (ω_2) moleküller arası burkulma titreşiminin daha fazla arttığı saptanmıştır.

Tüm komplekslerin denge geometrileri incelendiğinde, Rg atomunun literatürdeki diğer çalışmalara benzer olarak N (azot) atomu tarafında olduğu gözlenmiştir. Ayrıca yapılan hesaplamalar, literatürdeki benzer deneysel ve teorik çalışmalar ile karşılaştırıldığında büyük bir uyumun olduğu gözlenmiştir. Özellikle Ar- NO^+ sistemi ile ilgili yapılan çalışmalar deneysel sonuçlar ile karşılaştırıldığında literatürdeki en yakın sonuçların bulunduğu gözlenmiştir.

Bununla birlikte MRCI (multi referans konfügrasyon etkileşim) metodu ve cc-pVTZ-F12 temel seti ile sistemlerin elektronik dipol moment davranışları incelenmiştir. Ar- NO^+ , Kr- NO^+ ve Xe- NO^+ sistemlerinin elektronik dipol momentlerinin uzak mesafelerden düşük mesafelere indikçe arttığı ancak mesafenin (R) 2.74 ao ' a inmesiyle birden azaldığı gözlenmiştir.

Yapılan hesaplamaların sonucunda CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12 seviyesinde yapılan hesaplamaların yüksek doğrulukta potansiyel enerji yüzeyi (PES) haritaları oluşturmada oldukça doğru sonuçlar verdiği görülmüştür.

Sonuç olarak bu tez çalışmasında CCSD(T)-F12 metodu ve cc-pVTZ-F12 temel seti Rg-NO⁺ sistemine uygulanarak iki boyutta potansiyel enerji yüzeyi, harmonik titreşim frekansları ve elektronik dipol moment değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar literatürdeki sonuçlar ile karşılaştırılıp uluslararası indekse giren A sınıf bir dergide yayınlanmıştır [23].



5. REFERANSLAR

- [1] <http://www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules>.
- [2] E. Herbst, E.F. van Dishoeck, Complex Organic Interstellar Molecules, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 47 (2009) 427–480. doi:10.1146/annurev-astro-082708-101654.
- [3] J. Cernicharo, S. Bailleux, E. Alekseev, A. Fuente, E. Roueff, M. Gerin, B. Tercero, S.P. Treviño-Morales, N. Marcelino, R. Bachiller, B. Lefloch, Tentative Detection of the Nitrosylium Ion in Space, *Astrophys. J.* 795 (2014) 40. doi:10.1088/0004-637X/795/1/40.
- [4] R.D. Levine, *Molecular Reaction Dynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, 2005. doi:10.1017/CBO9780511614125.
- [5] I.M. Georgescu, S. Ashhab, F. Nori, Quantum simulation, *Rev. Mod. Phys.* 86 (2014). doi:10.1103/RevModPhys.86.153.
- [6] J.B. Foresman, Æ. Frisch, *Exploring Chemistry with electronic structure methods* (2nd ed.), Pittsburgh, PA Gaussian Inc. (1996) 266, 278–283.
- [7] V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, *Zeitschrift Für Phys.* 61 (1930) 126–148. doi:10.1007/BF01340294.
- [8] V. Fock, Selfconsistent field method with exchange for Sodium, *Zeitschrift Für Phys.* 62 (1930) 795–805. doi:10.1007/BF01330439.
- [9] J.C. Slater, Note on Hartree's Method, *Phys. Rev.* 35 (1930) 210–211. doi:10.1103/PhysRev.35.210.2.
- [10] D.R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a non-Coulomb Central Field. Part III. Term Values and Intensities in Series in Optical Spectra, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24 (1928) 426. doi:10.1017/S0305004100015954.
- [11] H.J. Werner, P.J. Knowles, G. Knizia, F.R. Manby, M. Schütz, Molpro: A general-purpose quantum chemistry program package, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 2 (2012) 242–253. doi:10.1002/wcms.82.
- [12] T.B. Adler, G. Knizia, H.-J. Werner, A simple and efficient CCSD(T)-F12 approximation, *J. Chem. Phys.* 127 (2007) 221106. doi:10.1063/1.2817618.
- [13] G. Knizia, T.B. Adler, H.-J. Werner, Simplified CCSD(T)-F12 methods: Theory and benchmarks, *J. Chem. Phys.* 130 (2009) 54104. doi:10.1063/1.3054300.
- [14] J.G. Hill, K.A. Peterson, Correlation consistent basis sets for explicitly correlated wavefunctions: Pseudopotential-based basis sets for the post-d main group elements Ga–Rn, *J. Chem. Phys.* 141 (2014) 94106. doi:10.1063/1.4893989.
- [15] S.F. Boys, F. Bernardi, The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors, *Mol. Phys.* 19 (1970) 553–566. doi:10.1080/00268977000101561.
- [16] P. Soldán, E.P.F. Lee, T.G. Wright, The intermolecular potential energy surface of

- the He·NO⁺ cationic complex, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 2395–2399. doi:10.1063/1.1433507.
- [17] L.A. Viehland, A.S. Dickinson, R.G.A.R. MacLagan, Transport coefficients for NO⁺ ions in helium gas: A test of the NO⁺-He interaction potential, *Chem. Phys.* 211 (1996) 1–15.
 - [18] E.P.F. Lee, P. Soldán, T.G. Wright, Geometries and binding energies of Rg·NO⁺ cationic complexes (Rg = He, Ne, Ar, Kr, and Xe), *J. Phys. Chem. A* 102 (1998).
 - [19] M. Takahashi, Two-color (2+1') multiphoton ionization threshold photoelectron study of the Ar–NO van der Waals complex: Observation of intermolecular vibrational progressions of the Ar–NO⁺ cation, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 2594–2599. doi:10.1063/1.462010.
 - [20] P. Halvick, T. Stoecklin, F. Lique, M. Hochlaf, Explicitly correlated treatment of the Ar–NO⁺ cation, *J. Chem. Phys.* 135 (2011) 44312. doi:10.1063/1.3614502.
 - [21] A.M. Bush, T.G. Wright, V. Špirko, M. Juřek, The intermolecular potential energy surface of the Ar·NO⁺ cationic complex, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 4531–4535. doi:10.1063/1.473496.
 - [22] T.G. Wright, geometric structure of Ar-NO⁺: revisited. a failure of density functional theory, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 7579. doi:10.1063/1.472597.
 - [23] C. Orek, J. Kłos, F. Lique, N. Bulut, Ab initio studies of the Rg-NO⁺(X¹Σ⁺) van der Waals complexes (Rg = He, Ne, Ar, Kr, and Xe), *J. Chem. Phys.* 144 (2016). doi:10.1063/1.4950813.

ÖZGEÇMİŞ

1985 tarihinde Elazığ' ın Baskil ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Elazığ'da tamamladı. 2007 yılında İnönü Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü'nde lisans öğrenimini tamamladı.

2012 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde tezli yüksek lisans programından, *bazı aril-alkil diaminofosfinik asit türevlerinin sentezi ve karakterizasyonu* başlıklı tezi ile yüksek lisans eğitimini tamamladı. 2018 yılının bahar döneminde Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Organik Kimya programından, *triazol ve siklobütan halkası içeren sülfanil bileşiklerinin sentezi, deneysel ve teorik karakterizasyonu* başlıklı doktora tezi ile mezun oldu. 2014 yılında Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Atom ve Molekül Fiziği programında yüksek lisans programına başladı. Mart 2015 ten beri Kastamonu Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarında öğretim görevlisi olarak görev yapmaktadır.