



**ATOM-İKİ ATOM VE İKİ ATOM-İKİ ATOM ETKİLEŞMELERİNİN
ELEKTRONİK VE DİNAMİK ÖZELLİKLERİ**

**DOKTORA TEZİ
Fatih ÖZKALAYCI**

**Anabilim Dalı: Fizik
Programı: Atom ve Molekül Fiziği**

Danışman: Prof. Dr. Niyazi BULUT

EYLÜL-2018

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

**ATOM-İKİ ATOM VE İKİ ATOM-İKİ ATOM ETKİLEŞMELERİNİN
ELEKTRONİK VE DİNAMİK ÖZELLİKLERİ**

DOKTORA TEZİ

Fatih ÖZKALAYCI

(121114202)

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 24.07.2018
Tezin Savunulduğu Tarih : 07.09.2018**

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Niyazi BULUT
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Sinan AKPINAR
Prof. Dr. Sefa KAZANÇ
Doç. Dr. Bayram GÜNDÜZ
Dr. Öğr. Üyesi Bilgin ZENGİN

EYLÜL-2018

ÖNSÖZ

Doktora eğitimim boyunca bilgi ve tecrübeleri ile beni yönlendiren, desteklerini esirgememiş olan danışman hocam Prof. Dr. Niyazi BULUT'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Maddi ve manevi destekleriyle hayatımın her anında, her kararında arkamda olduklarını bilmekten huzur bulduğum ailem başta olmak üzere çalışmalarımızda birbirimize desteklerimizi esirgemediğimiz arkadaşlarıma ve özellikle Hanifi KEBİROĞLU ve Cahit ÖREK'e teşekkür ederim.

Ayrıca eğitim hayatım boyunca karşılaştığım, çalışmalarından etkilendiğim ayrıca desteklerini esirgemeyen bütün bilim insanlarına ve ailelerine ayrı ayrı teşekkür etmek isterim.

Fatih ÖZKALAYCI
ELAZIĞ – 2018

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	IV
SUMMARY	V
ŞEKİLLER LİSTESİ	VI
TABLolar LİSTESİ	VII
SEMBOLLER LİSTESİ	VIII
1. GİRİŞ	1
2. ELEKTRONİK SCHRÖDİNGER DENKLEMİNİN ÇÖZÜMÜ	4
2.1. Zamandan Bağımsız Kuantum Metodu	4
2.2. Kuantum Kimyasal Metotlar.....	5
2.2.1. Tek Referans Metotlar ve Yaklaşımları	6
2.2.1.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	7
2.2.1.2. Hartree Metodu	8
2.2.1.3. Hartree-Fock Metodu	9
2.2.2. Çoklu Referans Metotları.....	10
2.2.2.1. Konfigürasyon Etkileşimi	11
2.2.2.2. Çoklu Referans Konfigürasyon Etkileşimi (MRCI)	12
2.2.2.3. Çiftleşmiş Kümeler	13
3. DİNAMİK HESAPLAMALAR.....	17
3.1. Tesir Kesitleri.....	18
3.2. Hız Sabiti	19
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	21
4.1 AB-CD Elektronik Yapısı.....	34
5. KAYNAKLAR	39
ÖZGEÇMİŞ.....	45

ÖZET

ATOM-İKİ ATOM VE İKİ ATOM-İKİ ATOM ETKİLEŞMELERİNİN ELEKTRONİK VE DİNAMİK ÖZELLİKLERİ

Bu tez çalışmasında atom-iki atom etkileşmesi olan Rg-NO⁺ (X¹Σ⁺) etkileşmeleri (Rg ayrı ayrı He, Ne, Ar, Kr, Xe elementlerini ifade eder) için taban durum denge geometri değerleri CCSD(T)-F12 kuantum mekanik metodu ile hesaplanıp sistemin potansiyel enerji değerleri belirlendi. Bu potansiyel enerjiler kullanılarak sistemi tanımlayan potansiyel enerji yüzeyinin elde edilmesinden sonra, bu enerjiler zamandan bağımsız Schrödinger denkleminde toplam Hamiltonyen ifadesinde yerine yazılmak suretiyle sadece çekirdeklerin hareketleri için nümerik çözümler yapıp enerji öz değerleri elde edildi. Bu enerji özdeğerlerinden faydalanarak reaksiyon ihtimaliyetleri ve çarpışma hız sabitleri gibi dinamiksel büyüklükler hesaplandı.

İkinci kısmında ise, H₂-NO⁺ iki atom-iki atom etkileşmesi için potansiyel enerji yüzeyinin elde edilmesinin ardından, elde edilen enerji değerleri fit edilerek hesaplanan potansiyel enerji yüzeyi dinamik hesaplamaların yapılması için uygun hale getirildi. Sonrasında sistem, elektronik özellikler açısından incelendi.

Yapılan hesaplamalar neticesinde bulunan değerlerin literatür ile uyumlu olduğu görüldü. Bu çalışma, hem orta-bağ fonksiyonlarını hem de uzun mesafe etkileşimleri dikkate almış olmasından dolayı önemli bir çalışmadır.

Anahtar Kelimeler: *Ab initio* hesaplamaları, Potansiyel enerji yüzeyi, İntegral tesir kesiti, Hız sabiti.

SUMMARY

ELECTRONIC AND DYNAMIC PROPERTIES OF ATOM-DIATOM AND DIATOM-DIATOM INTERACTIONS

In this thesis, after calculating equilibrium geometry values of ground states of the Rg-NO⁺ ($X^1\Sigma^+$) (Rg separately identifies He, Ne, Ar, Kr and Xe), which is an atom-molecule interaction, potential energy values of the systems were calculated using CCSD(T)-F12 quantum mechanical method. Potential energy surfaces of the system were drawn. Eigenvalues of energies were obtained after substituting the potential energy values into time independent Schrödinger equation by taking into account only the movements of the nuclei. Dynamic parameters as integral cross sections and rate constants were calculated using these eigenvalues.

In the second part, after getting potential energy surfaces of H₂-NO⁺ diatom-diatom molecular interaction, potential energy values were corrected by fitting them in order to calculate the dynamical properties. After that, system were investigated in terms of electronic features.

It is seen that the outcomes is in very well agreement with the literature. The study is so important that both mid-bond functions and long range interactions are considered in the study.

Keywords: *Ab initio* calculations, Potential energy surface, Integral cross section, Rate coefficient.

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Jacobi koordinat sistemi.....	5
Şekil 2. Rg-NO ⁺ kompleksinin Jacobi koordinat sistemi.....	22
Şekil 3. He+NO ⁺ (v=0, j=0,1) → He+NO ⁺ (j') etkileşmesi için toplam tesir kesitleri.....	29
Şekil 4. Ne+NO ⁺ (v=0, j=0,1) → Ne+NO ⁺ (j') etkileşmesi için toplam tesir kesitleri.....	30
Şekil 5. Ar+NO ⁺ (v=0, j=0,1) → Ar+NO ⁺ (j') etkileşmesi için toplam tesir kesitleri.....	31
Şekil 6. He+NO ⁺ (v=0, j=5) → He+NO ⁺ (v'=0, j') etkileşmesi için çarpışma hız sabitleri.....	32
Şekil 7. Ne+NO ⁺ (v=0, j=5) → Ne+NO ⁺ (v'=0, j') etkileşmesi için çarpışma hız sabitleri.....	33
Şekil 8. Ar+NO ⁺ (v=0, j=5) → Ar+NO ⁺ (v'=0, j') etkileşmesi için çarpışma hız sabitleri.....	34
Şekil 9. Cisim merkezli Jacobi koordinat sisteminde H ₂ -NO ⁺ etkileşmesi.....	35
Şekil 10. H ₂ -NO ⁺ molekülünün doğrusal etkileşme geometrisi.....	35
Şekil 11. H ₂ -NO ⁺ molekülünün doğrusal etkileşme potansiyeli eğrisi.....	36
Şekil 12. H ₂ -NO ⁺ için θ=110°, φ=90° için kontur eğrileri.....	37

TABLULAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1. Metotlar-baz set türleri ile tam çözüm arasındaki göreceli ilişki	7
Tablo 2. Rg-NO+ kompleksleri için üç boyutta veri özetleri. Harmonik bükülme (ω_1), gerilme (ω_2) ve NO+ moleküller arası gerilme (ω_3) frekansları, denge geometrileri ve ayrışma enerjileri.....	24
Tablo 3. Harmonik ve harmonik olmayan hesaplamalardan elde edilen ayrışma enerjileri ve sıfır nokta enerjileri.	26
Tablo 4. Üç boyutta hesaplanmış titreşim enerji seviyeleri ve literatürdeki teorik ve deneysel sonuçlar ile karşılaştırma tablosu.	27

SEMBOLLER LİSTESİ

a₀	: Bohr yarıçapı
\hat{a}_a^+ veya \hat{a}_i	: Arttırma operatörü
\hat{a}_i	: Alçaltma operatörü
e	: Elektronun yükü
E	: Enerji özdeğeri
H	: Hamiltonyen operatörü
h	: İndirgenmiş Planck sabiti
m_e	: Elektronun kütlesi
r_e	: Denge bağ mesafesi
R	: Mesafe
r_i	: i Nolu elektronun konumu
R_i	: i Nolu Çekirdeğin Konumu
T_e	: Kinetik enerji operatörü
V_{ee}	: Elektron-elektron etkileşim potansiyeli
V_{en}	: Elektron-çekirdek etkileşim potansiyeli
V_n	: Çekirdek potansiyeli
φ	: Atomik dalga fonksiyonu
φ_i	: i nolu atomik dalga fonksiyonu
ψ₀	: i Nolu parçacığın moleküler dalga fonksiyonu
ψ_i	: i Nolu parçacığın moleküler dalga fonksiyonu
Ψ	: Toplam moleküler dalga fonksiyonu
π	: Pi sabiti
ε	: Boşluğun elektrik geçirgenliği
Z₁	: 1 nolu parçacığın atom numarası
χ	: İyon dalga fonksiyonu
c₀, c_s, c_a	: Sabitler
c_a^r, c_{ab}^{rs}	: Sabitler
σ	: Tesir kesiti
k_{vj}	: v ve j modları için hız sabiti
k_B	: Boltzmann sabiti
E_k	: Çarpışma enerjisi
μ	: Birleşik kütle
ε_j	: j dönme seviyesinin enerjisi
T	: Sıcaklık
X¹Σ⁺	: NO ⁺ molekülünün taban durumu
E_I	: BSSE için düzeltilmiş etkileşme enerjisi
E_{NO⁺}	: NO ⁺ molekülünün enerjisi
E_{Rg-NO⁺}	: Asal gaz ile NO ⁺ molekülünün birleşik enerjisi
E_{Rg}	: Asal gazın enerjisi
D_e	: Ayrışma enerjisi
D₀	: Sıfır nokta ayrışma enerjisi

ZPE : Sıfır nokta enerjisi
E₀ : Minimum enerji
k_j : j seviyesinin dalga sayısı



1. GİRİŞ

Hesaplamalı fizik, bilgisayar yardımıyla insanlara problemleri anlamaya yardımcı olan ve kişiye atomların, moleküllerin ve katıların özelliklerini ve moleküler yapılarını araştırmalarına olanak sağlayan bir araçtır. Bu araçlardan bir tanesi de Latince’de “başlangıçtan gelen” anlamını taşıyan *ab initio* hesaplamalarıdır [1-3].

Serbest radikallerde olduğu gibi bazı kimyasal reaksiyonlar laboratuvar ortamında gözlemlenmeyecek kadar kısa sürede (femtosaniye mertebesinde) meydana gelmektedir. Bu nedenle, bu etkileşmeler süresince meydana gelen fiziksel olayların deneysel olarak gözlenmesi ve bir takım fiziksel büyüklüklerin ölçülmesi laboratuvar ortamında oldukça zordur. Etkileşim süresi 10^{-15} - 10^{-13} s gibi çok kısa süreler olan kimyasal reaksiyonların denge geometrileri, bireysel kuantum seviyeleri arasındaki geçiş ihtimaliyetleri, geçiş durumu özellikleri, reaksiyon tesir kesitleri ve termal hız sabitleri gibi kuantum mekaniksel özelliklerini deneysel olarak belirlemek oldukça zordur. Bu sebeple, reaksiyon kinetiğinin bu konularını incelemek için teorik metotlara ihtiyaç duyulmaktadır. Başlangıçta bu amaç için klasik [4-5] ve yarı-klasik [6-7] metotlar geliştirilmişse de temelde kuantum mekaniksel olan bu olaylar için günümüzde hem zamana bağlı hem de zamandan bağımsız kuantum mekaniksel metotlar geliştirilmiştir [8]. Geliştirilen yaklaşımların neredeyse tamamı en temel sistem olan $H+H_2$ etkileşimine uygulanmıştır [9-14]. Doğrusal (koliner) olmayan durumlar içinse, hiper-küresel koordinatların kullanımını temel alan ve sadece güçlü etkileşme bölgesindeki kuantum mekanik olayların incelendiği metotlar geliştirilmiştir [15]. İntegral denklem metodu geliştirilmiş ve üç boyutta basit atom-iki atom sistemine uygulanmıştır [16]. Kapalı bağlaşım metodu ile de üç boyutta $H+H_2$ reaksiyonu araştırılmıştır [17]. Atom-iki atom etkileşmelerine dayanan birçok çalışma 1950’li yıllarda tesir kesitlerinin hesaplanması için yapılmıştır. Genelde, yarı-deneysel potansiyellerin kullanıldığı ve zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüne dayanan bu çalışmaların çoğunda doğrusal dizilim dikkate alınmıştır.

Son yıllarda, atom-iki atom etkileşmeleri için zamana bağlı ve zamandan bağımsız gerçek kuantum mekaniksel hesaplamalar yapılabilmektedir. Bu hesaplamalar sonucunda reaksiyon toplam tesir kesitleri, hız sabitleri gibi kuantum mekaniksel büyüklükler elde edilebilmektedir. Hatta bazı iki atom-iki atomlu molekül etkileşmeleri için de yaklaşık hesaplamalar yapılabilmektedir.

Bu tez çalışmasının ilk bölümünde, astro fizikte önemli olan Rg-NO⁺ (X¹Σ⁺) etkileşmeleri (Rg, ayrı ayrı He, Ne, Ar, Kr ve Xe elementlerini ifade eder.) için taban durum denge geometri değerleri (CCSD(T)-F12) kuantum mekanik metodu ile hesaplandı. Elde edilen enerji ve konum değerleri kullanılarak sistemin potansiyel enerji değerleri belirlendi. Bu potansiyel enerjilerden potansiyel enerji yüzeyinin elde edilmesinden sonra, bu enerjiler zamandan bağımsız Schrödinger denkleminde toplam Hamiltonyen ifadesinde yerine yazılmak suretiyle sadece çekirdeklerin hareketleri için nümerik çözümler yapıp enerji öz değerleri elde edildi. Bu enerji özdeğerlerinden faydalanarak reaksiyon ihtimaliyetleri ve çarpışma hız sabitleri gibi dinamiksel büyüklükler hesaplandı.

NO⁺ (nitrozonyum ya da nitrik oksit katyonu) iyonu atmosferin üst kısmında 30 yıl öncesinden bulunduğu gözlenmiş olmasına rağmen [18], bu iyonunun yıldızlar arası bölgede keşfi çok yenidir [19]. Bu iyonun Bernard 1-b'nin soğuk yoğun çekirdeğindeki keşfinin, N ve O atomlarını içeren moleküllerin yıldızlararası kimyasını anlamada bilhassa azot taşıyan organik türlerin oluşumunu çalışmada ve yaşama dair kimya için önemli bir rolü vardır [20].

Rg-NO⁺ etkileşmesi için literatürde bazı çalışmalar mevcuttur. Rg-NO⁺ van der Waals kompleksleri arasında en çok çalışılan Ar-NO⁺'dır. 1984'de Sato vd. [21] bu etkileşmeyi ilk olarak deneysel incelemişlerdir. Takahashi [22], Ar-NO⁺ kompleksini çoklu foton iyonizasyon eşik fotoelektron spektrometresi kullanarak adiyabatik iyonizasyon enerjisini ölçmüş ve Ar-NO⁺ taban durum yapısını, titreşim frekanslarını ve ayrışma enerjisini belirlemişlerdir [23].

He-NO⁺ sistemi için iki boyutta katı (rigid)-dönme potansiyel enerji yüzeyinin geliştirilmesiyle He-NO⁺ bağlı durumları hesaplandı [24]. Daha yakın zamanda, He atomu ile çarpışan NO⁺'nın titreşim gevşemesini çalışmak için NO⁺'nın titreşimini de barındıran üç boyutlu potansiyel enerji yüzeyi geliştirildi ve titreşim sönüm (quenching) hız sabitleri hesaplandı [25].

Aynı zamanda Ar-NO⁺ sisteminin denge geometrileri, bağlanma enerjisi ve titreşim ve dönme yapıları Wright vd. [26-28] tarafından MP2, 4'üncü derece tek, çift ve dört katlı uyarılmalara sahip Moller-Plesset pertürbasyon teorisi (MP4(SDQ)), tek ve çift uyarılmalara sahip 4 katlı konfigürasyon etkileşimi (QCISD), tek, çift ve üçlü etkileşimli

konfigürasyon etkileşimli (QCISD(T)) içeren birçok ileri Hartree-Fock metotlarıyla ve 6-31G*, cc-pVDZ ve cc-pVTZ baz (temel) setleri ile çalışılmıştır [23].

Klos vd. [29] tarafından Rg-NO⁺ sistemlerinin taban durum etkileşimleri için tek, çift ve yinelemeli (iteratif) olmayan üçlü etkileşimli çiftleşmiş kümelerin belirgin korelasyon değişkenli (CCSD(T)-F12) metodu ile van der Waals komplekslerinin iki boyutlu potansiyel enerji yüzeyleri oluşturulup, cc-pVTZ-F12 atomik baz setleri ve ek olarak orta-bağ fonksiyonlu baz setlerini kullanarak ayrışma enerjilerini hesapladılar. Bunun yanı sıra sistemlerin bağlanma enerjileri ile bükülme ve gerilme titreşim frekanslarını da hesapladılar [29].

Bu tez çalışmasında, Rg-NO⁺ sistemlerinin taban durumları için tek, çift ve yinelemeli olmayan üçlü etkileşimli çiftleşmiş kümelerin belirgin korelasyon değişkenli (CCSD(T)-F12) metodu ile van der Waals komplekslerinin iki boyutlu potansiyel enerji yüzeyleri oluşturuldu. Bu potansiyel enerji yüzeyleri oluşturulurken orta-bağ fonksiyonlu cc-pVTZ-F12 atomik baz setleri kullanarak ayrışma enerjilerini hesaplandı. Sistemlerin bağlanma enerjilerinin hesaplanmasının yanı sıra asimptotik bölge (uzun mesafe) etkileşimleri de hesaba katılarak dinamik hesaplamalar yapıldı.

Ayrıca bu tez çalışmasının ikinci kısmında ise, H₂-NO⁺ iki atom-iki atomlu molekül etkileşmesi için öncelikle potansiyel enerji yüzeyi elde edildi. Elde edilen enerji değerleri fit edilerek hesaplanan potansiyel enerji yüzeyi dinamik hesaplamaların yapılması için uygun hale getirildi. Burada elde edilen potansiyel enerji, global bir potansiyel enerji olmayıp, sistemi biraz daha basit ele alarak her bir molekül arasındaki bağ sabit kabul edilmiştir. Aksi takdirde, potansiyel enerji çok sayıda parametrenin fonksiyonu olacağı için hesaplama zorluğu açısından problemler ile karşılaşma olasılığı artmış olacaktı. Burada sistem sadece elektronik özellikler açısından incelenmiştir.

Ayrıca Molpro paket programı kullanılarak moleküllerin Hartree-Fock (HF) ve Çiftleşmiş Kümeler Tek, Çift ve İteratif Olmayan Üçlü Uyarılmalar (CCSD(T)-F12) metodu ile etkileşimlerini (Morse potansiyellerini), bu potansiyelden faydalanarak ayrışma enerjilerini ve denge bağ mesafeleri (r_e) de harmonik ve harmonik olmayan hareketler göz önüne alınarak hesaplanıp literatürdeki deneysel ve mevcut diğer teorik sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

2.ELEKTRONİK SCHRÖDİNGER DENKLEMİNİN ÇÖZÜMÜ

Kuantum dinamiğinde temel amaç potansiyel enerji yüzeyleri ile bu yüzeyler üzerinde meydana gelen dinamik olaylar arasındaki ilişkiyi kurmaktır. 1926 yılında Schrödinger tarafından türetilen iki bilinmeyenli denklemin çözülmesiyle sistemi temsil eden dalga fonksiyonu elde edilir. Dalga fonksiyonu boyutsuz olmasına rağmen temsil ettiği sistemle ilgili bütün bilgileri bünyesinde barındırır. Schrödinger denklemi zamandan bağımsız ve zamana bağlı olmak üzere iki kısma ayrılır. Zamandan bağımsız Schrödinger denklemi bir sınır değer problemidir. Bu denklem geliştirilen iki teknikle çözüme ulaştırılır. Bu iki tekniğe Bölüm 2.1’de değinilmiştir.

Zamana bağlı Schrödinger denklemi bir başlangıç değer problemidir. Denklemin çözümü için bilinmesi yeter olan tek şey başlangıç dalga fonksiyonudur [30]. Zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü için birçok yayılım tekniği geliştirilmiştir. Bunlardan Aşkar ve Çakmak [31] tarafından geliştirilen ikinci mertebeden diferansiyel alma metodu, Feit vd. [32] tarafından geliştirilen operatör ayırma metodu ve Kosloff ve Tal-Ezer [33] tarafından geliştirilen kompleks Chebychev polinomları cinsinden açılım metotlarıdır. Ayrıca Kosloff ve Tal-Ezer zamana bağlı Schrödinger denklemini çözmek için kompleks Chebehev polinomlarının kullanılmasına dayanan bir çözüm metodu geliştirmişlerdir [33-34]. Bu yöntem zamana bağlı Schrödinger denklemi çözümünde uzun yıllar kullanılmıştır. Fakat, kompleks Chebychev polinomları cinsinden açılım metodunun ağır atomları veya üçten fazla atom içeren sistemler için uygulanması pratikte oldukça zordur. Çok uzun hesaplama zamanı ve çok büyük bilgisayar hafızası gereksinimi bu zorluğu oluşturan temel faktörler olarak gelir.

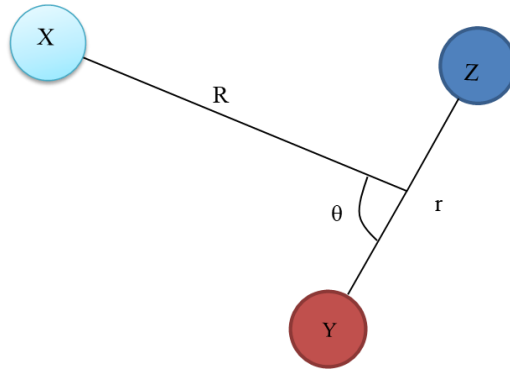
2.1. Zamandan Bağımsız Kuantum Metodu

Bir sınır değer problemi olan zamandan bağımsız Schrödinger denklemin birçok sistem için tam çözümü mevcuttur [35-36]. Bu sınır değer problemi geliştirilen iki teknikle çözüme ulaştırılır. Birincisi, varyasyon prensibine dayanan ve matrislerin köşegen hale getirilmesini gerektiren metottur. Bu metotta, sistemin hareketini ifade eden dalga fonksiyonu bir baz seti cinsinden seriye açılır ve bu açılım özdeğer denkleminde yerine

yazılarak seküler denklemi elde edilir. Hamiltonyen matrisinin köşegen hale getirilmesiyle enerji özdeğerleri elde edilir ve bu özdeğerler seküler matrisinde kullanılarak açılım katsayıları belirlenir. Açılım katsayıları cinsinden ifade edilen dalga fonksiyonunun asimptotik davranışından saçılma genlikleri ve bu genliklerin mutlak karelerinden kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon olasılıkları hesaplanır. Ancak bu metot, reaksiyona giren atomların kütleleri, sayıları ve etkileşme enerjileri arttıkça daha çok baz vektörlerinin kullanılmasını gerektirir. Böylece denklemin çözümünde ortaya çıkan bütün matrislerin boyutları artar. Zamandan bağımsız kuantum metodunda ikinci çözüm ise, tekrarlanan integrasyondur. Zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin birçok sistem için tam çözümü mevcuttur [35]. Bu metodun en belirgin dezavantajı, çarpışma enerjisinin her bir farklı değeri için Schrödinger denkleminin ayrı çözümünü gerektirmesi iken en büyük avantajı ise deneysel sonuçlarla doğrudan karşılaştırma olanağı sağlamasıdır [30].

2.2. Kuantum Kimyasal Metotlar

X (gelen) atomu ile YZ (hedef) molekülü arasındaki etkileşmenin Jacobi koordinatları cinsinden gösterimi Şekil 1'deki gibidir.



Şekil 1. Jacobi koordinat sistemi.

Bu etkileşim ile ilgili olarak kuantum mekaniksel denklemleri çözmek için Schrödinger Denklemi en genel haliyle

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

olarak yazılır. Bu denklem daha açık şekliyle;

$$\hat{H}\Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (2.2)$$

yazılır. Denklem (2.2)'de Ψ sistemin dalga fonksiyonunu, r_i elektronların konumlarını, R_i çekirdeklerin konumlarını, \hat{H} hamiltonyen operatörünü simgeler. M tane çekirdek ve n tane elektrondan oluşan sistemin hamiltonyeni [37];

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} - \sum_{i=1}^n \sum_{l=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Z_l e^2}{|r_i - R_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{l=1}^M \frac{\hbar^2 \nabla_l^2}{2m_l} + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^M \sum_{j=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Z_l Z_j e^2}{|R_l - R_j|} \quad (2.3)$$

şeklinde yazılabilir. Burada birinci terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim elektron-çekirdek etkileşmelerini, üçüncü terim elektron-elektron etkileşmelerini, dördüncü terim çekirdeklerin kinetik enerjisini ve sonuncu terim çekirdek-çekirdek etkileşmesini temsil etmektedir. Bir molekülün 1 cm^3 'lük hacmi içinde yaklaşık olarak 10^{22-23} tane atom bulunduğu dikkate alınırsa Denklem (2.3)'ün çözülmesi bazı yaklaşımlar yapılmaksızın ve bu yaklaşımlarla birlikte gelişmiş bilgisayarlar kullanılmaksızın imkansız olduğu bilinmelidir. Bu nedenle bu tip denklemlerin çözülmesi süper bilgisayarların hesaplama güç ve kapasiteleri kullanılarak ve bazı yaklaşık metotlar uygulanarak yapılabilir [37].

2.2.1. Tek Referans Metotlar ve Yaklaşımları

Kuantum kimyasal metotlar genel olarak göreceli daha basit ya da temel diyebileceğimiz metotlar ve daha karmaşık etkileşimleri de dikkate alan çoklu referans metotlar olarak 2 ana başlık altında incelenebilir. Aşağıda da görüleceği gibi temel metotlar bazı yaklaşımlar yapar ve gerçekte olan bazı olayları hiç olmuyormuş gibi dikkate alır. Haliyle bu varsayımlar sonucunda çıktılar reel değerlerden biraz farklı olabilir. Çoklu

referans metotlarında ise elektronların bulunduğu yörünge etkileşimleri dahi dikkate alınır. Mesela CI (konfigürasyon etkileşimi) metodunda a ve b yörüngelerindeki elektronların sırasıyla r ve s yörüngelerine uyarılmaları dikkate alınıp yapılan bir çalışma ile tüm elektronların uyarılmasını dikkate alan Tam Konfigürasyon Etkileşimi (FCI) (tam konfigürasyon etkileşimi) metodu arasında sonuçlar itibariyle fark vardır. Tablo 1’de gerçek çözüme götüren ve gerçek çözümle arasındaki göreceli yerlerini gösteren metotlar ile dikkate alınan etkiler arasındaki ilişki görülmektedir. Bütün etki ve metotlar incelenmek istenen sistem için kullanılamayacağına göre, burada asıl amaç moleküler sistem için hesaplama açısından yapılabilir olan en doğru hesaplamanın belirlenmesi olmalıdır [38].

Tablo 1. Metotlar-baz set türleri ile tam çözüm arasındaki göreceli ilişki

Baz seti türü	HF	MP2	CCSD	CCSD(T)	CCSDT	...	Full CI
Asgari						...	
Valans yarılmış						...	
Kutuplanmış						...	
Dağımk						...	
Yüksek açısall momentumlu						...	
...
∞						...	Tam çözüm

Bu tez çalışmasında ele alınan sistemlerin çalışılması için kullandığımız bazı metotlar ile ilgili genel bilgiler bu bölümde verilmiştir.

2.2.1.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Bu yaklaşım çekirdek ve elektron arasındaki kütle farkından yola çıkılarak Max Born ve J. Robert Oppenheimer tarafından 1927 yılında geliştirilen bir yaklaşımdır. Bu yaklaşıma göre elektronun kütlesinin çekirdeğin kütlesine oranı $1/1836$ olduğundan, çekirdekler elektronlara göre daha yavaş hareket etmektedirler. Bu yaklaşım sonucunda

Denklem (2.2)'de birer değişken olan çekirdeklerin konum vektörleri artık denklemde bir parametre olarak kalır. Sistemin dalga fonksiyonu yeniden yazılırsa [37] ;

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) = \Psi(r_1, r_2, \dots; R_1, R_2, \dots) \chi(R_1, R_2, \dots) \quad (2.4)$$

elde edilir. Burada Ψ elektronların, χ ise iyonların dalga fonksiyonlarını temsil eder. Bu yaklaşımın sonucunda sistemin hamiltonyeni şu şekilde yazılabilir [37]:

$$H = T_e + V_{ee} + V_{en} + V_n \quad (2.5)$$

V_n sabit çekirdek diziliminin oluşturduğu potansiyel enerjisini, V_{ee} elektronlar arası Coulomb etkileşme potansiyel enerjisini, V_{en} elektron-çekirdek etkileşme potansiyel enerjisini ve T_e elektronların kinetik enerjilerini temsil etmektedir [37].

2.2.1.2. Hartree Metodu

Hartree, sistemin dalga fonksiyonunu sistemdeki her bir elektronun dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazmıştır ve her bir elektron geriye kalan tüm elektronların oluşturduğu ortalama bir potansiyel içinde hareket eder. Sistemin dalga fonksiyonu tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak [37]:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \psi(1)(r_1) \psi(2)(r_2) \dots \psi(n)(r_n) \quad (2.6)$$

şeklinde yazılır. Her bir elektronun dalga fonksiyonu $\psi_i(r_i)$ ile temsil edilir. Sistemin taban durum enerjisi, her hangi bir Ψ dalga fonksiyonuna karşılık gelen enerjiden küçük olacağı için;

$$\frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0 \quad (2.7)$$

eşitsizliği yazılabilir. Denklem (2.3)'ün varyasyonu alınarak Hartree denklemi elde edilir [37].

Atomik birimleri ($\hbar = m_e = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$) kullanarak Hartree denklemi;

$$\left[-\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_l \frac{Z_l}{|r_i - R_l|} + \sum_{j \neq i} \int \psi_j^*(r_j) \frac{1}{|r_i - r_j|} \psi(r_j) dr_j \right] \psi_j(r_i) = \epsilon \psi_i(r_i) \quad (2.8)$$

olur. Bu denklemdeki birinci terim bir elektronun kinetik enerjisini, ikinci terim bir elektronun diğer bütün iyonlar ile etkileşme potansiyel enerjisini ve son terim bir elektronun geriye kalan bütün elektronların oluşturduğu yük bulutu ile etkileşmesi sonucu sahip olduğu potansiyel enerjisini temsil etmektedir [37].

Hartree yaklaşımında her bir elektron diğerlerinden bağımsız olarak ele alınır fakat potansiyel hesaplanırken geriye kalan bütün elektronların dalga fonksiyonları üzerinden integral alınır. Böylelikle çok parçacıklı sistemimiz artık tek parçacıklı bir sistem olur ve sistemin toplam enerjisi tüm parçacıkların enerjilerinin toplamı şeklinde ifade edilebilir [37].

2.2.1.3. Hartree-Fock Metodu

Hartree yaklaşımında dalga fonksiyonu antisimetrik olmak zorundadır [37].

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_j, \dots, r_k, \dots, r_n) = -\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_k, \dots, r_j, \dots, r_n) \quad (2.9)$$

Sistemin dalga fonksiyonunun antisimetrik olma özelliğini Hartree yaklaşımına eklememiz için, sistemin dalga fonksiyonunu dalga fonksiyonlarının birbirleri ile çarpımı yerine Slater determinantını kullanarak yazmamız gerekir. Slater determinantı;

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \dots & \psi_n(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_n(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_n) & \psi_2(r_n) & \dots & \psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (2.10)$$

şeklinde yazılır. Sistemin yeni dalga fonksiyonunu Denklem (2.3)'de yerine yazılıp varyasyonu alınırsa Hartree-Fock denklemi elde edilir [37].

$$\left[-\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_l \frac{Z_l}{|r_i - R_l|} + \sum_j \int \psi_j^*(r_j) \frac{1}{|r_i - r_j|} \psi_j(r_j) dr_j \right] \psi_i(r_i) - \sum_j \left[\int \psi_j^*(r_j) \frac{1}{|r_i - r_j|} \psi_i(r_j) dr_j \right] \psi_j(r_i) = \varepsilon \psi_i(r_i) \quad (2.11)$$

Hartree-Fock denkleminde, Hartree denkleminden farklı olarak bulunan ikinci köşeli parantez içindeki terim değiş-tokuş potansiyeli olarak adlandırılır [37].

HF hesabı, genellikle yarı deneysel yöntemler kullanılarak orbital katsayıları için bir tahminde bulunulmasıyla başlar. Bu fonksiyon yeni bir orbital katsayısı dizisi ve enerjisinin hesaplanması için kullanılır ve bu işlem, enerji ve orbital katsayıları sabit kalana kadar yinelenir [39].

2.2.2. Çoklu Referans Metotları

Bir çok durumda, elektron korelasyon etkileri tamamen dinamik tip etkilerdir ki bu bağlamda Hartree-Fock yaklaşımı iyi bir sıfıncı mertebe yaklaşımdır ve böyle durumlarda, tek referans metotları korelasyon enerjilerini ve korele edilmiş dalga fonksiyonlarını elde etmede verimli ve doğru sonuçlar verir. Ancak, moleküller arası

bağların kırılmasında ve birçok uyarılmış durum için Hartree-Fock determinantı yeterli olmaz ve HF determinantı bazen birçok önemli elektronik konfigürasyondan sadece bir tanesi bile olabilmektedir. Tek referans metotları genellikle geçerlilikleri için pertürbasyona bağlıdır ve bu durumda tek referans metodu uygun olmayan bir metot olarak görülür. Bu durumu aşmak için araştırmacı sistemi Hartree-Fock metodundan daha iyi tanımlayacak bir metoda ihtiyaç duyar.

Çoklu referans metotları, kısaca kavramsal basitliği korurken Hartree-Fock metodunun yetersizliğini ortadan kaldırmak için başvurulan metotlardır. Bu genişletilmiş metot gerçek kimyasal süreçleri anlamada daha doğru sonuçlar vermektedir.

2.2.2.1. Konfigürasyon Etkileşimi

Konfigürasyon etkileşimi (CI) metodu, ikinci uyarılmaları temel alan yaygın çok parçacıklı tekniklerin kavramsal olarak en basit ve CI'ın gerçek çözüme yakınsaması ve diğer çoklu referans metotları FCI metoduna yakın sonuçlar vermesi bağlamında en doğru sonuçlar verenidir. CI metodunun amacı HF metodunun yaptığından daha iyi bir elektron korelasyonu yapmasıdır. Konfigürasyon etkileşimi metodu [40-41] elektronların dolu kabuktan spin orbitallerinin üst kabuğuna uyarılmasını temsil edecek HF dalga fonksiyonu terimlerini ekleyerek kişinin HF dalga fonksiyonunu (böylece enerjii) geliştireceği basit temele dayanır. Bu metot esnektir ve elektron korelasyonlu küçük kapalı ve açık kabuk sistemler için oldukça yüksek doğrulukla dalga fonksiyonları verir. CI metodunun temel eksikliği büyük moleküller için uygulanabilirliği büyük sistemler için korelasyon enerjisinin belirgin kısmının düzeltilmesine ihtiyaç duyulan konfigürasyonun sayısındaki hızlı artıştan dolayı zordur [42].

Eğer elektronlar sadece N kadar en düşük enerji seviyesine hapsedilmez ve diğer bazı enerji seviyelerine de dağıtılabilsen CI uygulanmış olur. Bu, determinantların lineer kombinasyonu ya da konfigürasyon durum fonksiyonları olarak oluşturulmuş deneme bir HF dalga fonksiyonunu iyileştirerek mümkündür:

$$|\Psi\rangle = c_0 |\psi\rangle_0 + \sum_s c_s |\psi_s\rangle = c_0 |\psi\rangle_0 + \sum_{ar} c_a^r |\psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (2.12)$$

Dolu orbitallerin indisleri a, b, c, \dots vs., üst kabuk orbitallerin indisleri r, s, t, \dots vs. şeklinde, belirtilecektir. $|\psi\rangle_0$ Hartree Fock determinantıdır ve $|\psi_a^r\rangle, |\psi_{ab}^{rs}\rangle, |\psi_{abc}^{rst}\rangle$, vs. elektronların üst kabuk orbitallerine uyarılmalarına karşılık gelen determinantlardır. HF determinantındaki dolu spin orbitallerini üst kabuk orbitalleri ile değiştirerek bir sürü determinant serisi üretilebilir [42].

2.2.2.2. Çoklu Referans Konfigürasyon Etkileşimi (MRCI)

Kuantum kimyasında çoklu referans konfigürasyon etkileşimi metodu, Slater determinantları setleri şeklindeki yazılan taban durum elektronik konfigürasyonun ve bazı uyarılmış durumların uyarılmalarına karşılık gelen elektronik moleküler hamiltonyen öz durumlarının konfigürasyon etkileşimi genişlemesini içerir. Uyarılmaları elde ettiren Slater determinantları referans determinantları olarak anılır [43].

Taban durum için birden çok referans konfigürasyonu kullanarak daha iyi korelasyon ve böylece daha düşük bir enerji elde edilir. MRCI hesaplamasının bir sonucu olarak kişi taban durumun ve uyarılmış durumların daha düzgün bir korelasyonunu elde eder. Daha iyi nicelik enerji farkları (uyarılmış enerjiler) için araştırmacı referansları seçmede dikkatli olmak zorundadır. Uyarılmış bir durumun baskın konfigürasyonu referans uzayında dikkate alınarak uyarılmış durumların korele edilmiş (daha düşük) enerjisine ulaşılır [43].

Bir CI dalga fonksiyonu HF dalga fonksiyonu yerine MCSCF hesabıyla başlanarak da kurulabilir. Bu başlangıç dalga fonksiyonuna referans durum, hesaplamaya da çok referanslı konfigürasyon etkileşimi hesabı denir [44].

2.2.2.3. Çiftleşmiş Kümeler

Çoklu referans metotları elektron korelasyonunu temsil etmede çok kabiliyetli metotlardır. Ancak, eğer teoride mümkünse elektron sayıları fazla olan sistemler için belli bir değerin üstünde hassasiyetle sonuç vermeleri bile oldukça meşakkatlidir. CCSD (tek ve çift uyarımlı çiftleşmiş kümeler), CCSD(T) (tek, çift ve iteratif olmayan üçlü uyarılmaları içeren çiftleşmiş kümeler) metotları gibi metotlar yüksek derece dinamik korelasyonu doğru bir şekilde hesaplayabilmekte ve bu programlar çoğu kuantum kimya paketlerinde mevcuttur [45].

Çiftleşmiş kümeler çok parçacıklı sistemleri tanımlamada kullanılan post Hartree-Fock *ab initio* yöntemlerden biridir. Bu aslında temel Hartree-Fock moleküler orbital yöntemine üstel küme operatörünü kullanarak çok elektron dalga fonksiyonlarını elektron korelasyonunu hesaba katarak oluşturur. Küçük ve orta ölçekli moleküller için en doğru hesaplamaları yapmak için bu metot kullanılır [46].

Çiftleşmiş kümeler teorisi genişçe olan kavramı basitleştirir; üstel dalga fonksiyonu tahmin yürüterek hesaplaması. Dalga operatörünün referans fonksiyonu ψ_0 üzerine uygulanmasıyla dalga fonksiyonu Ψ oluşturulur. Referans determinanı ψ_0 dan başlayarak N -elektron dalga fonksiyonu için denklem genişletilir:

$$|\Psi\rangle = e^T |\psi_0\rangle \quad (2.13)$$

ki burada $T = \sum_i t_i \tau_i$ dir ve t_i ifadesi genlikleri, τ_i ifadesi ise uyarma operatörleridir. Üstel tahmin yürüterek hesaplama, lineer olmayan terimlerden gelen (birbiriyle ilişkisiz dörtlüler (quadruples) gibi) etkileşmeyen sistemleri ilişkisiz kümeler olarak doğru bir şekilde ayıran dalga fonksiyonlarını direkt olarak kullanır. Uyarılmaların seviyesine bağlı olarak kümeleri sınıflandıran bir özelliği barındırır [45].

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots = \sum_i^N T_i \quad (2.14)$$

Burada T , Ψ_0 üzerine etki eden referans dalga fonksiyonundan uyarılmış determinantların lineer kombinasyonunu üreten küme operatörüdür. T_1 bütün tek uyarılma operatörü, T_2 bütün çift uyarılma operatörü ve silsile böyle devam eder. İkinci kuantumlama formalizminde bu uyarılma operatörleri;

$$T_1 = \sum_i \sum_a t_a^i \hat{a}^a a_i \quad (2.15)$$

$$T_2 = \frac{1}{4} \sum_{i,j} \sum_{a,b} t_{ab}^{ij} \hat{a}^a \hat{a}^b a_j \hat{a}_i \quad (2.16)$$

ve genel n katlı küme operatörü

$$T_n = \frac{1}{(n!)^2} \sum_{i_1, i_2, \dots, i_n} \sum_{a_1, a_2, \dots, a_n} t_{a_1, a_2, \dots, a_n}^{i_1, i_2, \dots, i_n} \hat{a}^{a_1} \hat{a}^{a_2} \dots \hat{a}^{a_n} a_{i_n} \dots \hat{a}_{i_2} \hat{a}_{i_1} \quad (2.17)$$

şeklinde gösterilir. Yukarıdaki denklemlerde (\hat{a}_a^+) yani \hat{a}^a ve \hat{a}_i sırasıyla arttırma ve alçaltma operatörleridir. i, j dolu orbitali gösterirken a, b boş orbitali gösterir. Alçaltma ve arttırma operatörleri kanonik formda yazılmıştır. Üstel küme operatörü dalga fonksiyonuna etki ederken, sonuçta görünecek olan T_1 ve T_2 'nin çeşitli kuvvetlerinden dolayı araştırmacı çift uyarılmış determinantlardan daha fazlasını üretmelidir [46].

Üstel operatör e^T Taylor serisine açılabilir ve T 'nin küme operatörlerinin sadece T_1 ve T_2 küme operatörleri dikkate alınır;

$$e^T = 1 + T + \frac{1}{2!} T^2 + \dots = 1 + T_1 + T_2 + \frac{1}{2} T_1^2 + T_1 T_2 + \frac{1}{2} T_2^2 + \dots \quad (2.18)$$

olur. Uygulamada dolu moleküler orbitallerin sayısının sonlu olması dolayı bu seri sonludur. Paralel çalışan bilgisayarların yetersizliği ve baz setlerinin küçük olmasından dolayı seri sonlu alınır. Çiftleşen kümelere gelen bütün katkılar dikkate alınmak istendiğinde sadece T_1 ve T_2 'nin dikkate alınması yeterli olmaz. Yukarıdaki denklemde görüldüğü gibi sıklıkla tek ve çift uyarılma operatörleri dikkate alınır [46].

$$H|\Psi_0\rangle = He^T|\psi_0\rangle = Ee^T|\psi_0\rangle \quad (2.19)$$

şeklinde yazılır. Ki bu denklemi çözmek için bu denklemde q katsayılarının (t genliklerinin) bir toplamı vardır. q denklemlerini elde etmek için ilk olarak denklem sol taraftan e^{-T} ile çarpılmalıdır ve daha sonra m katlı uyarılmış determinantlar setine yansıtılmalıdır ki m burada T 'nin içinde yer alan en yüksek dereceli uyarımı gösteren katsayıdır. $|\psi_i^a\rangle$ i orbitalinde bulunan elektronun a orbitaline tek uyarıldığını gösterirken, $|\psi_{ij}^{ab}\rangle$ i orbitalindeki elektronun a orbitaline ve j orbitalindeki elektronun b orbitaline çift uyarıldığını gösterir ve bu böyle genelleştirilir. Bu davranışta t genliklerini belirlemek için çiftleşmiş enerji bağımsız lineer olmayan matematik denklemler setine ihtiyaç duyarız [46].

$$\langle\psi_0|e^{-T}He^T|\psi_0\rangle = \langle\psi_0|\psi_0\rangle = E \quad (2.20)$$

$$\langle\psi^*|e^{-T}He^T|\psi_0\rangle = E\langle\psi^*|\psi_0\rangle = 0 \quad (2.21)$$

Burada $e^{-T}e^T = 1$ birim operatör olduğunu ve ortanormal orbitaller kullandığımızı varsayarsanız ki bu uygulamada bu şekilde olmak zorunluluğu yoktur.

Temel CCSD yöntemini dikkate alırsak;

$$\langle\psi_0|e^{-(T_1+T_2)}He^{(T_1+T_2)}|\psi_0\rangle = E \quad (2.22)$$

$$\langle\psi_i^a|e^{-(T_1+T_2)}He^{(T_1+T_2)}|\psi_0\rangle = 0 \quad (2.23)$$

$$\langle \psi_{ij}^{ab} | e^{-(T_1+T_2)} H e^{(T_1+T_2)} | \psi_0 \rangle = 0 \quad (2.24)$$

ki burada hamiltonyen Hadamard savı olarak da anılan Lie matematiğindeki Hadamard denklemi kullanılarak yazılabilir [46].

$$H = e^{-T} H e^T = H + [H, T] + \left(\frac{1}{2}\right) [[H, T], T] + \dots = (H e^T)_c \quad (2.25)$$

Buradaki alt indis c operatör ifadesine denk gelen parçayı göstermek için kullanılmıştır. Hamiltonyene aktarılan bu sonuç benzerliği non-hermityendir, ilgilenilen aynı durum için sol ve sağ el vektörleri (dalga fonksiyonları) ile sonuçlanan bir durumdur. Bu elde edilen denklemler, iteratif olarak çözülen lineer olmayan denklemlerin setleridirler [46].

Geleneksel çiftleşmiş kümeler metodunun sınıflandırması, T 'nin tanımdaki en yüksek derecedeki uyarımın sayısı baz alınarak yapılır. S tek uyarımlar, D çift uyarımlar, T üçlü uyarımlar ve Q dördü uyarımlar için kullanılır. Bu gösterimi örneklendirmek gerekirse CCSDT formundaki T operatörü

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + T_4 \quad (2.26)$$

şeklinde yazılır [46].

3. DİNAMİK HESAPLAMALAR

Atom-molekül ya da molekül-molekül etkileşmeleri için kullanılan çok sayıda yöntem ve metot mevcuttur. Bu metotların bazıları zamana bağlı, bir kısmı ise zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüne dayanır. Zamandan bağımsız metotlar ile elde edilen sonuçların deneysel veriler ile doğrudan karşılaştırma imkanı vardır. Bu bağlamda, bu tez çalışmasında zamandan bağımsız kuantum metoduna dayanan ve Fortran programlama kodları ile yazılmış fakat tarafımızdan geliştirilen ve çalıştığımız sistemlere uyarlanan MOLSCAT (MOlecular SCATtering) [47] programı dinamik hesaplamalar için kullanıldı. Bu programın en büyük avantajlarından biri (tüm zamandan bağımsız programlar gibi), çok düşük çarpışma enerjilerinde gerçek kuantum mekaniksel verileri elde etmede doğru sonuçlar vermesidir. Çok düşük çarpışma enerji değerleri, mikrodalga ve kızılötesi astronomik gözlemleri anlamada ihtiyaç duyulan yıldızlar arası bölgedeki gazlardaki moleküller için çarpışma ya da reaksiyon hız sabitlerini elde etmek için önemlidir [48].

Moleküler çarpışmaların kuantum mekaniksel olarak incelenmesi ve kuantum mekaniksel büyüklüklerin elde edilmesi için saçılma matrisi elde edilir. Bu saçılma matrisinden tüm kuantum mekaniksel bilgiler amaca bağlı olarak elde edilebilir. Reaktif olmayan çarpışmalar için zamandan bağımsız Schrödinger denklemini çözmede standart hesaplama tekniği, çarpışan türler (atom-molekül ya da molekül-molekül)'ün (dönme-titreşme) baz setlerinde toplam dalga fonksiyonu genişlemesi ve çarpışma koordinatının açısalsal kısmı için bir kısmi dalga (küresel harmonik) genişlemesini içerir. Saçılma S-matrisi, bir etkileşme potansiyeli yokluğunda elde edilen büyük mesafelerdeki radyal fonksiyonların sonuçlarını fit ederek elde edilir. Asimptotik baz setini toplam açısalsal momentum gösterimine dönüştürmek genellikle avantajlıdır. Molscat, çiftleşmiş denklemleri ilgilenilen çarpışma problemine uygun yapıya getirir ve S matrislerini elde etmek için bu denklemleri çözer. Varsayılan olarak S-matrisleri bir kuantum durumundan diğer kuantum durumuna olan integral tesir kesitlerini elde etmek için hafızaya alınır. Bu matrisler, diğer tüm çarpışmalar için de bir data seti olarak da tercihen bilgisayarlarda kaydedilebilir [49].

Bu tez çalışmasında zamandan bağımsız kuantum metodu kullanıldığı için, başlangıç şartlarının problemi çözmeden önce ve hesaplamalara başlamadan önce belirlenmiş olması

gerekir ya da test edilmesi gerekir. Bu bağlamda ele alınan sistem çarpışması hakkında programa gerekli bilgilerin girilmesi şarttır. Özellikle, etkileşmeye girecek molekül çiftlerinin yapısı (örneğin; lineer katı döner, titreşen iki-atom moleküller, asimptotik üst döner miller) ve toplam dalga fonksiyonu genişlemesinde her birinin hangi dönme seviyeleri olduğu belirtmelidir. Çarpışacak atom ya da molekül çiftleri arasındaki moleküller arası kuvvetlerin ve ayrıca çarpışma enerjilerinin belirtilmesi zorunludur. Diğer girdi parametreleri hesaplamanın ince ayarlarını sağlamak için kullanılabilir [49].

3.1. Tesir Kesitleri

Elde edilen saçılma matrisinden faydalanılarak Molscat programı ile sistemlerin toplam tesir kesitleri elde edildi. Rg-NO⁺ etkileşmesi reaksiyon ile sonuçlanmayıp, çarpışma enerjisine bağlı olarak sadece çarpışma sonucunda hedef molekülün titreşim ve dönme seviyeleri arasında uyarılma gerçekleştiği için sadece inelastik davranışı incelendi. Bunun için, başlangıç molekülünün j başlangıç dönme durumu için çarpışma enerjisinin bir fonksiyonu olan integral tesir kesiti, $\sigma_j(E_k)$, reaksiyon ihtimaliyetlerinin toplam açısıl momentum kuantum sayısının bütün değerleri üzerinden toplamı ile verilir. İlk dönme durumu j den ürün molekülün dönme durumu j' ye olan her bir kinetik enerji değeri için inelastik tesir kesitleri [50];

$$\sigma_{j \rightarrow j'}(E_k) = \frac{\pi}{(2j+1)k_j^2} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \sum_{l=|J-j|}^{|J+j|} \sum_{l'=|J-j'|}^{|J+j'|} |\delta_{jj'} \delta_{ll'} - S_{j'l';jl}^J(E)|^2 \quad (3.1)$$

J ve l sırasıyla toplam açısıl momentum kuantum sayısı ve orbital açısıl momentum kuantum sayısı olup, E ise toplam enerjidir ve

$$E_k = \frac{\hbar^2 k_j^2}{2\mu} = E - \varepsilon_j \quad (3.2)$$

şeklinde tanımlanır. Burada ε_j ilk j durumunun dönme enerji seviyesi ve μ indirgenmiş kütedir.

3.2 Hız Sabiti

Genel anlamda hız sabiti, etkileşime giren parçacıkların ya da etkileşim sonucu oluşan parçacıkların konsantrasyonundaki değişim olarak tanımlanır. $X + YZ \rightarrow XY + Z$ reaksiyonu için termal hız sabiti [51];

$$-\frac{d[n_X]}{dt} = -\frac{d[n_{YZ}]}{dt} = k(T)[n_X][n_{YZ}] \quad (3.3)$$

ile verilir. Kuantum mekaniksel olarak $X + YZ(v, j) \rightarrow XY(v', j') + Z$ şeklinde ferdi kuantum durumları dikkate alınır;

$$-\frac{d[n_X]}{dt} = -\frac{d[n_{YZ}(v, j)]}{dt} = \sum_{v'j'} k_{vj',v'j'}(T)[n_X][n_{YZ}(v, j)] = k_{vj}(T)[n_X][n_{YZ}(v, j)] \quad (3.4)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $k_{vj}(T)$, v ve j kuantum durumu için reaksiyon hız sabitidir. Bu nedenle, özellikle serbest radikalleri içeren reaksiyonlar için deneysel olarak saptanması zordur. Termal hız sabiti Maxwell-Boltzman dağılımına göre, tüm enerjiler (veya hız vektörleri) üzerinden toplam tesir kesitlerinin integre edilmesi ile elde edilir.

$$k(T) = \int E \sigma(E) f(E, T) dE \quad (3.5)$$

Burada $f(E, T)$, Maxwell-Boltzman dağılımı fonksiyonudur. T sıcaklığında dönme uyarılma hız sabiti dönme uyarılma tesir kesiti $\sigma_{j \rightarrow j'}(E_k)$ 'den tesir kesitlerinin Boltzmann termal ortalaması alınarak;

$$k_{j \rightarrow j'}(T) = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{(k_B T)^2} \int_0^{\infty} \sigma_{j \rightarrow j'}(E_k) \exp(-E_k / k_B T) E_k dE_k \quad (3.6)$$

elde edilir. Burada k_B Boltzmann sabiti, E_k çarpışma enerjisidir [20].



4. BULGULAR ve TARTIŞMA

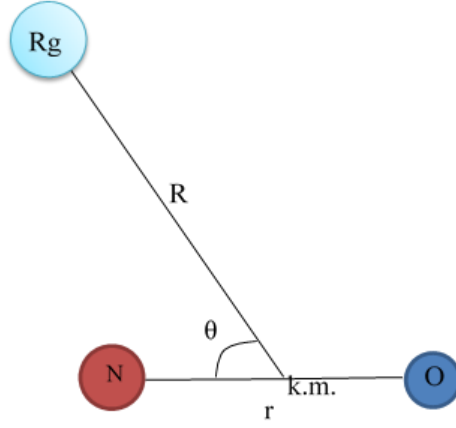
Yukarıda verilen metotlar kullanılarak üç boyutta Rg-NO⁺ saçılması için elektronik Schrödinger denklemi çözülmek suretiyle elektronik enerjiler hesaplanıp bu hesaplamalardan potansiyel enerji yüzeyi elde edildi.

İlgilendiğimiz asal gazların NO radikali ile olan van der Waals kompleksleri, asal gazların açık-kabuk türleri için etkileşimleri, bu etkileşimlerin teorik ve deneysel ulaşılabilirliğinden dolayı prototip sistemlerdir [52-53]. Son zamanlarda, asal gazlarla etkileşen NO'nun uyarılmış Rydberg durumlarının spektroskopik çalışmalarına, NO⁺ ($X^1\Sigma^+$) katyonunun oluşumuna götüren elektron ayrışmasına kadar, ilgi oldukça artmıştır [54-56]. Sonuç olarak, asal gazın NO⁺ ile etkileşimi birçok teorik ve deneysel çalışmalara konu olmuştur. Önceki deneysel ve teorik çalışmalarda Rg-NO⁺ komplekslerinin denge geometrileri, titreşim frekansları ile iyonlaşma ve ayrışma enerjileri çalışılmıştır [22-24,26-28,57-60].

Rg-NO⁺ komplekslerinin (Kr ve Xe asal gazlar dahil) kompleks denge geometrileri, bağlanma enerjileri ve harmonik titreşim frekanslarının sistematik araştırması Lee vd. tarafından yapılmıştır [28].

Bu çalışmada, Rg atomun NO⁺ katyonu ile etkileşiminde belirgin korelasyon çiftleşmiş kümeler metodunu uygulamayı hedefledik. Belirgin korelasyon çiftleşmiş kümeler metodu ile cc-pVTZ-PP-F12 baz setlerini kullanarak potansiyel enerji yüzeyleri, harmonik frekans hesaplamaları yapıldı ve elde edilen bulgular, mevcut deneysel verilerle ve teorik hesaplamalarla Tablo 2'de verildiği gibi kıyaslandı.

Çalıştığımız sistemlerin potansiyel enerji yüzeylerini hesaplamak için model olarak kullandığımız Jacobi koordinat sistemi Şekil 2'deki gibidir.



Şekil 2. Rg-NO⁺ kompleksinin Jacobi koordinat sistemi.

Koordinat sisteminin orijini NO⁺ molekülünün kütle merkezidir ve R, NO⁺ katyonunun kütle merkezi ile Rg atomu arasındaki mesafedir. θ açısı ise NO⁺ katyon vektörü ile Rg- NO⁺ vektörü arasındaki açıdır ($\theta = 0^\circ$ ise Rg atomu N atomuna yakındır, $\theta = 180^\circ$ ise Rg atomu O atomuna yakındır).

Rg-NO⁺ hesaplamalarında cc-pVTZ-PP-F12 [61] baz seti kullanıldı. PP baz seti Kr için 10-elektron rölatif psödopotansiyeli ve Xe için 28-elektron rölatif psödopotansiyeli kullanıldı. Daha sonra baz seti, etkileşimin dispersiyon bileşeninin tanımlanmasını iyileştirmek için NO⁺ kütle merkezi ile Rg atomu arasında orta-bağ fonksiyonlarının (3s3p2d1f1g) [62] bir seti ile zenginleştirildi.

Öncelikle, Rg-NO⁺ kompleksleri, orta-bağ fonksiyon olmaksızın CCSD(T)-F12/cc-pTVZ-F12 seviyelerindeki komplekslerin denge geometrilerinin optimize edilmesiyle karakterize edildi. NO⁺ katyonu da dahil bütün etkileşim mesafeleri optimize edildi. Kompleksin moleküller arası bükülme ve gerilme modları için ve NO⁺ molekül içi gerilim için harmonik ve harmonik olmayan titreşim frekansları hesaplandı.

Etkileşim enerjisi hesaplamaları 3.5 a₀'dan 100 a₀'a kadar 48 mesafe için, açı değerleri ise 0° ile 180° arasında 19 adet açı değerinde yapıldı. Ayrıca molekül arasındaki mesafe farklı 7 değer için alınarak toplamda 19x48x7 boyutunda 6384 elemanlı bir matris ele alınarak üç boyutta hesaplamalar yapıldı. Baz seti süperpozisyon hatası (BSSE)'ni barındıran etkileşim enerjisi bütün geometriler için Boys ve Bernardi'nin [63] denkleştirme prosedürü;

$$E_I(R, \theta) = E_{Rg-NO^+}(R, \theta) - E_{NO^+}(R, \theta) - E_{Rg}(R, \theta) \quad (4.1)$$

hesaplandı. Hesaplanmış potansiyeller, asimptotik değer ($R=100a_0$)'e karşılık gelen potansiyeli sıfıra getirmeye zorlamak için düzgün bir biçimde kaydırıldı. Boyutsal tutarlılıktaki bozulmanın kaynağı pertürbe üçlü uyarılmaların MP2-F12 ölçeklendirmesindedir. $R=100a_0$ 'da boyut tutarlılığı düzeltmesinin gözlenebilir açılal bağıllığı yoktur.

$Rg-NO^+$ komplekslerinin hesaplanmış etkileşim enerjileri CN-He sistemi için olan, Werner vd. [64] tarafından tanımlanan prosedür kullanılarak fit edildi. Potansiyel kuyu bölgesindeki rölatif hata Xe- NO^+ için %0.1-%0.2 civarındadır ki bu rölatif hata mutlak hatada $2-3 \text{ cm}^{-1}$ 'e karşılık gelir. Uzak mesafede ve itici kuvvet bölgesinde rölatif hata %1 mertebesindedir. Fit noktaları ve *ab initio* noktaları arasındaki en büyük sapma temelde potansiyel enerji yüzeyinin itici kuvvet bölgesindedir.

Son olarak, $Rg-NO^+$ komplekslerinin ayrışma enerjilerinin kapalı bağlaşım hesaplamaları BOUND [65] programı ile yapıldı. Çiftleşmiş denklemler Manolopoulos'un log-türev metodu ile çözüldü [66]. Bağlı durumları yakınsamak için üretici adım $0.005 a_0$ seçildi. Kr ve Xe için NO^+ molekülünün dönmesini tanımlayan baz 50 ve 60 olarak seçildi. Maksimum mesafesi $80 a_0$ olarak belirlendi [29]. Hesapladığımız tüm sistemler ile ilgili olarak potansiyel enerji yüzeyi ile ilgili olarak elde edilen kuyu derinliği ve diğer tüm denge geometrileri Tablo 2'de verilmiştir. Tablo 2'ye bakıldığında He- NO^+ için elde edilen denge bağ mesafesi literatürdeki değeri ile tam uyuşmakta olup Ne, Ar için hesaplanan değer $0.1 a_0$ 'a kadar bir sapma gözlenmiştir. Bu değer Xe da $0.2 a_0$ 'a kadar çıkmış olup aradaki $0.2 a_0$ 'lik fark dinamiksel sonuçları etkileyecek kadar büyük olmayıp kabul edilebilir bir sapmayı göstermektedir. Yine Tablo 2'de verilen denge bağ açısı ve eğilme ve bükülme frekans değerleri literatür ile oldukça uyumlu olarak elde edilmiştir. Elde edilen tüm değerler üç boyutta elde edilen potansiyel enerji yüzeyi kullanılarak hesaplanmıştır. Sonuçların literatürdeki teorik ve deneysel veriler ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Kr- NO^+ ve Xe- NO^+ komplekslerinin bükülme ve gerilme modları için harmonik frekansları hesaplandı.

Tablo 2. Rg-NO⁺ kompleksleri için üç boyutta veri özetleri. Harmonik bükülme (ω_1), gerilme (ω_2) ve NO⁺ moleküller arası gerilme (ω_3) frekansları, denge geometrileri ve ayrışma enerjileri.

Sistem	Referans	re(NO ⁺) (a ₀)	Re (a ₀)	θ (°)	ω_1 (cm ⁻¹)	ω_2 (cm ⁻¹)	ω_3 (cm ⁻¹)	De (cm ⁻¹)
He-NO ⁺	Bu çalışma	2.013	5.25	79.71	39.42	107.84	2373	196.55
	Ref. [29]	2.013	5.28	80.2	41	110	2372	196.0
	Ref. [24]	2.009	5.27	79.3	-	-	-	193
	Ref. [28]	2.009	5.27	84.3	29	107	2422	192
Ne-NO ⁺	Bu çalışma	2.013	5.37	76.78	50	81.5	2371.77	364.38
	Ref. [29]	2.014	5.28	80.02	48	79	2368	360.0
	Ref. [28]	2.035	5.27	83.9	41	82	2390	-
	Ref. [28]	2.045	5.28	91.3	40	83	2157	-
	Ref. [28]	2.009	5.31	90.8	-	-	-	345
Ar-NO ⁺	Bu çalışma	2.014	5.87	66.74	86.48	119.13	2364.15	1044.95
	Ref. [29]	2.015	5.80	70	85	117	2359	1024.0
	Ref. [28], Ref. [59]	2.0125	5.65	75.9	77	111	2407	950
	Ref. [23]	2.014	5.86	66.2	86	118	2366	981
	Ref. [22]	-	-	-	80.3	99.6	-	-
Kr-NO ⁺	Bu çalışma	2.016	6.026	62.87	89.44	150.39	2348.69	1433.26
	Ref. [29]	2.017	6.02	60.2	89	150	2348	1434.0
	Ref. [28]	2.014	5.80	71.4	81	138	2396	1310
	Ref. [28]	2.014	5.73	71.4	87	146	2395	-
Xe-NO ⁺	Bu çalışma	2.023	6.18	58.81	100.86	215.40	2289.97	2159.17
	Ref. [29]	2.025	6.25	60.2	100	216	2289	2141.0
	Ref. [28]	2.058	5.72	66.7	98	207	2081	-
	Ref. [28]	2.018	5.90	66.5	90	185	2395	1980

Tablo 2'ye ek olarak, Stoecklin vd. [20] He-NO⁺ kompleksinin kuyu derinliğini $D_e=195.42 \text{ cm}^{-1}$ (24.23 meV) $r=2.0092a_0$, $R=5.26a_0$ ve $\theta=80.42^\circ$ olarak buldular. Halvick vd. [23] Ar-NO⁺ sisteminin üç boyutlu potansiyel enerji yüzeyinden hesaplanan denge geometrisi $r=r_e=2,01$ bohr, $R=5,86$ bohr, ve $\theta=66,8^\circ$ ki bu değerler Wright vd.'nin bulduklarına yakındır ve ayrışma enerjisini $D_e=980,4 \text{ cm}^{-1}$ bulmuştur. Üç boyutlu model ile basit katı rotor modeli kullanılarak hesaplanmış değerler arasındaki rölatif farklar %1 civarındadır. Ar-NO⁺ sistemi için hesaplanmış taban durum enerjisi 1278 cm^{-1} , NO⁺ molekülü için 1182 cm^{-1} 'dir.

Tablo 3'de teorik olarak hesapladığımız harmonik ve harmonik olmayan terimlerin katkısı ile birlikte elde edilen ayrışma enerjileri ve sıfır nokta enerjileri verilmiştir.

Buradaki harmonik olmayan hesaplamalardan gelen sıfır-nokta enerjisi düzeltilmiş ayrışma enerjileri, potansiyellerin analitik formu kullanılarak BOUND [65] programı hesaplanmıştır. Elde ettiğimiz kuantum mekaniksel sonuçlar literatür değerleri ile karşılaştırılmıştır. Tablo 2’de görüldüğü gibi He için hesaplanan değer literatürdeki değere daha yakın olarak elde edilmiştir. Ama genel olarak sonuçlarımız literatür ile uyumlu olmakla birlikte bazı farklarda mevcuttur. Bunun başlıca birkaç sebebi olabilir. Bu sebeplerden en önemlisi hesaplamalar için kullandığımız potansiyelin literatürdeki potansiyelden farklı olmasıdır. Bu çalışmada kullanılan potansiyel enerji yüzeyi tarafımızdan hesaplanmış ve literatürdeki en yeni ve en kapsamlı olarak hesaplanan potansiyel enerji yüzeyidir. Potansiyelin farklı olması sonuçlarımızın literatürden farklı olmasına sebep olmuştur.

Tablo 2 ve Tablo 3’te verilen hesaplamalarda elde ettiğimiz potansiyel enerji yüzeyini test etme ve doğruluğunu görme açısından önemli olup literatür ile yapılan kıyaslamalardan sonra doğruluğundan emin olduktan sonra dinamik hesaplamalara geçilmesi gerekir. Dinamik hesaplamalar için ise öncelikle molekülün titreşim enerji seviye ve değerlerinin hesaplanması ve varsa literatür ile karşılaştırılması gerekir. Bu tür bir karşılaştırma Tablo 4’te verilmiştir.

Tablo 3. Harmonik ve harmonik olmayan hesaplamalardan elde edilen ayrışma enerjileri ve sıfır nokta enerjileri.

Sistem	ZPE (Sıfır nokta enerjisi) (cm^{-1})	ΔZPE ($ZPE_{\text{Rg-NO}^+} - ZPE_{\text{NO}^+}$) (cm^{-1})	D_e (cm^{-1})	D_0 ($D_e - \Delta ZPE$)(cm^{-1})	D_0 (BOUND) (cm^{-1})	Literatür (D_0) (cm^{-1})
He-NO⁺	1240.42	53.53	196.546	143.016	131.5	137 ^b
	1241.51 ^a	54.56 ^a	196 ^a	142 ^a	132 ^a	
Ne-NO⁺	1251.64	64.75	364.383	299.633	303.7	266 ^b
	1223.91 ^a	36.96 ^a	360 ^a	323 ^a	300 ^a	
Ar-NO⁺	1284.88	97.95	1044.948	946.998	951.0	919 ^b
	1281.18 ^a	94.23 ^a	1024 ^a	930 ^a	927 ^a	951 ^c
			1018 ^d			
Kr-NO⁺	1294.26	107.33	1433.263	1325.933	1328.6	1258 ^b
	1294.05 ^a	107.1 ^a	1434 ^a	1327 ^a	1320 ^a	
Xe-NO⁺	1303.11	116.17	2159.167	2042.997	2043.9	
	1303.24 ^a	116.29 ^a	2141 ^a	2025 ^a	1994 ^a	
NO⁺	1186.95 ^a					

^a Referans [29]

^b Referans [54]

^c Referans[22]

^d Referans [23]

Literatürde Ar-NO⁺ için hem teorik hem de deneysel titreşim enerji değerleri verileri mevcuttur. Burada dikkat etmemiz gereken noktalardan biri, literatürdeki teorik sonuçlar farklı bir potansiyel kullanılarak elde edilmiştir. Tablo 4'te görüldüğü üzere bu tez çalışması için hesaplanan titreşim frekanslarının deneysel sonuçlar ile çok daha uyumlu olduğu görülmektedir.

Tablo 4. Üç boyutta hesaplanmış titreşim enerji seviyeleri ve literatürdeki teorik ve deneysel sonuçlar ile karşılaştırma tablosu.

No.	Bu çalışma (cm ⁻¹)					Teorik ^a (cm ⁻¹)	Deneysel ^a (cm ⁻¹)
	He-NO ⁺	Ne-NO ⁺	Ar-NO ⁺	Kr-NO ⁺	Xe-NO ⁺	Ar-NO ⁺	Ar-NO ⁺
1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2	26.9	38.9	79.5	85.4	97.5	78.5	79±2
3	45.7	60.0	96.7	128.9	192.6	96.8	94±2
4	60.2	81.9	153.6	167.6	194.5	152.3	155±2
6	77.1	107.5	180.1	232.9	287.4	179.6	178±2
9	103.3	130.5	236.7	306.9	387.1	234.6	230±2
10	113.8	143.1	257.3	311.3	460.4	255.5	256±2
16	-	182.7	333.1	394.1	553.3	328.8	328±2
23	-	219.2	403.6	481.0	708.1	397.4	391±2
29	-	243.9	451.7	531.1	770.9	441.0	440±2
30	-	250.1	457.1	537.8	785.9	446.6	451±2

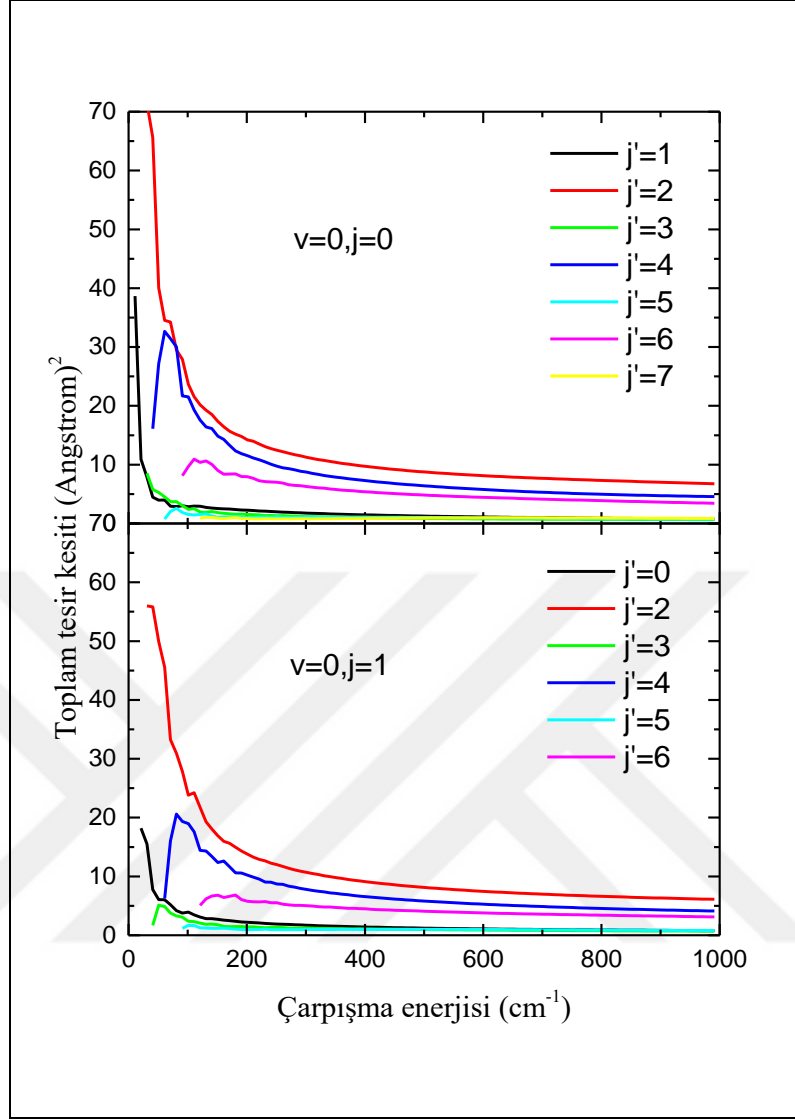
^aReferans [67]

Çarpışma tesir kesitleri ve hız sabitleri gibi dinamiksel büyüklüklerin hesaplanması için *ab initio* yöntemlerle elde edilen potansiyel enerji yüzeyleri zamandan bağımsız Schrödinger denkleminde kullanılarak, denklemin çözülmesi suretiyle ve Denklem (3.1) ve Denklem (3.6)'yı kullanarak Rg-NO⁺ sistemleri için çarpışma tesir kesitleri ve hız sabitleri hesaplandı.

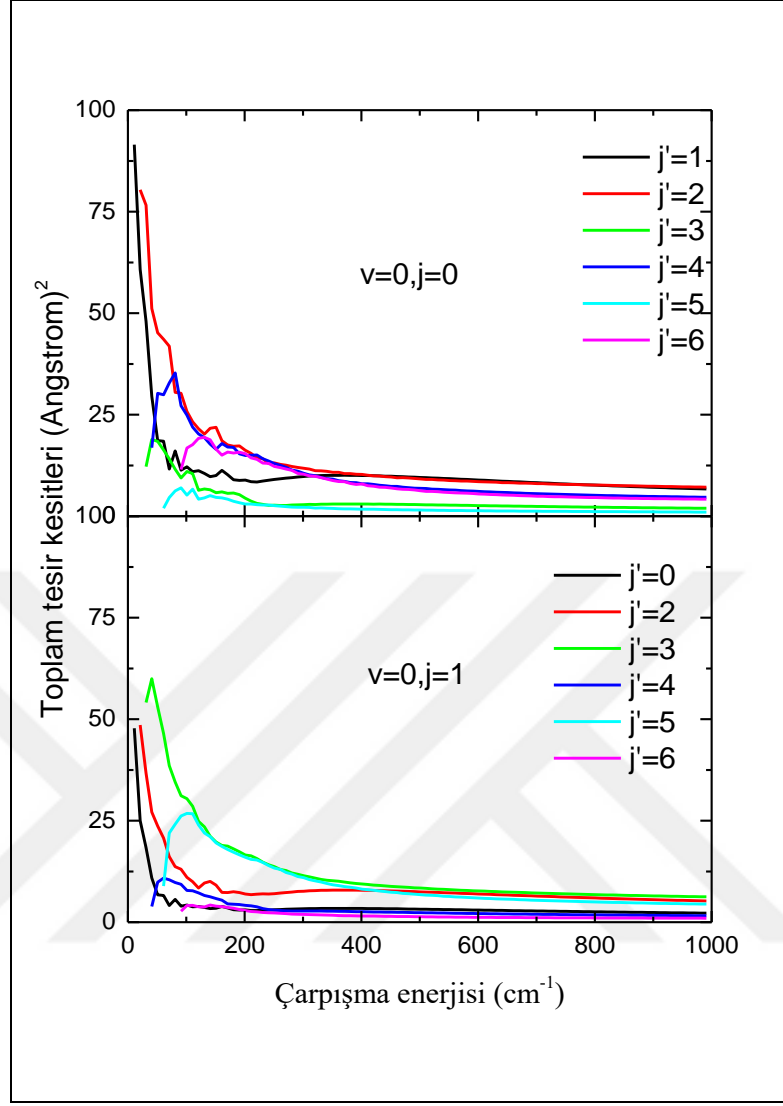
Şekil 3'de He+NO⁺(v=0, j=0,1) → He+NO⁺(v'=0, j') çarpışması için toplam inelastik tesir kesitleri verilmiştir. Hem v=0, j=0 hem de v=0, j=1 için elde edilen tesir kesitleri düşük enerji değerlerinde büyük bir çarpışma tesir kesitlerine sahiptir ve eğrilerin davranışı ekzotermik bir reaksiyondaki gibi düşük enerji bölgelerinde yüksek, enerjinin artması ile birlikte tesir kesitleri üstel olarak azalma gösterip, belli bir değerden sonra hemen hemen sabit kalmaktadır. v=0, j=0 için hesaplanan tesir kesitlerinin v=0, j=1 başlangıç kuantum durumu için hesaplanan tesir kesitinden büyük olduğu görülmektedir. Yine, Şekil 3'de göze çarpan en önemli davranışlardan biri de, ürün molekülünün çift dönme kuantum durumları için elde edilen toplam tesir kesitlerinin tek sayılı durumlara göre büyük olmasıdır. Ürün molekülünün dönme kuantum sayısı j'=7 için bir eşik davranışı gösterdiği görülmektedir. Bu kuantum durumu için dönme enerji seviyesinin ürün molekülünün

dönme enerji durumuna denk geldiği anlamını taşır. Ürün molekülünün dönme kuantum sayılarına bağlı olarak elde edilen bu tesir kesitleri, incelediğimiz sistemin astrofiziksel olarak modellenmesinde oldukça önemli bir yer almaktadır. Bu toplam tesir kesitleri kullanılarak çarpışma hız sabitleri aynı kuantum durumları için sıcaklığa bağlı olarak hesaplandı.

Şekil 4'de $\text{Ne}+\text{NO}^+(v=0, j=0,1) \rightarrow \text{Ne}+\text{NO}^+(v'=0, j')$ etkileşmesi için toplam tesir kesitlerinin çarpışma enerjisine bağlı olarak değişimi görülmektedir. Burada da artan çarpışma enerjisine bağlı olarak toplam tesir kesitlerinin azaldığı ve belli bir enerji (yaklaşık 600 cm^{-1}) değerinden sonra sabit kaldığı görülmektedir. Burada da tıpkı He sisteminde olduğu gibi ürün molekülünün dönme kuantum sayılarının çift olması durumunda toplam tesir kesitlerinin, ürün molekülünün tek kuantum sayılı durumlarına göre daha büyük olduğu görülmektedir. Bu durumda hem He hem de Ne sistemi için çarpışma enerjisine bağlı olarak özellikle düşük enerji bölgesinde ürün moleküllerinin çift kuantum durumlarının uyarılmaya daha hassas olduğu ve daha fazla enerji taşıdıkları sonucuna varılabilir. Yine, Şekil 3 ile Şekil 4 karşılaştırıldığında, Ne için elde edilen toplam tesir kesitlerinin He için elde edilen toplam tesir kesitlerine göre daha büyük olduğu rahatlıkla görülebilir. Bunun başlıca sebebi olarak Ne atomunun He atomuna göre daha fazla bir kütleyle sahip olmasının yanı sıra sahip olduğu dönme kuantum sayılarının daha fazla olması ve Ne için elde edilen potansiyel enerji yüzeyinin dinamiksel hesaplamalarda etkili olduğu söylenebilir.



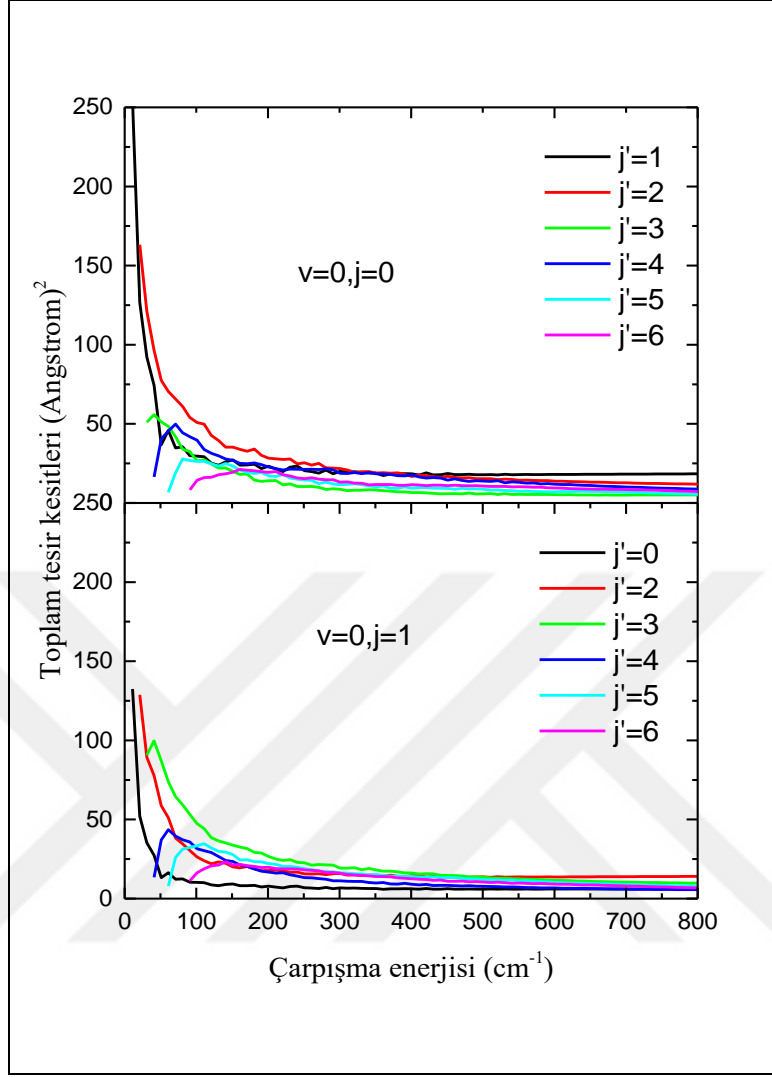
Şekil 3. $\text{He} + \text{NO}^+(v=0, j=0,1) \rightarrow \text{He} + \text{NO}^+(j')$ etkileşmesi için toplam tesir kesitleri.



Şekil 4. $\text{Ne}+\text{NO}^+(v=0, j=0,1) \rightarrow \text{Ne}+\text{NO}^+(j')$ etkileşmesi için toplam tesir kesitleri.

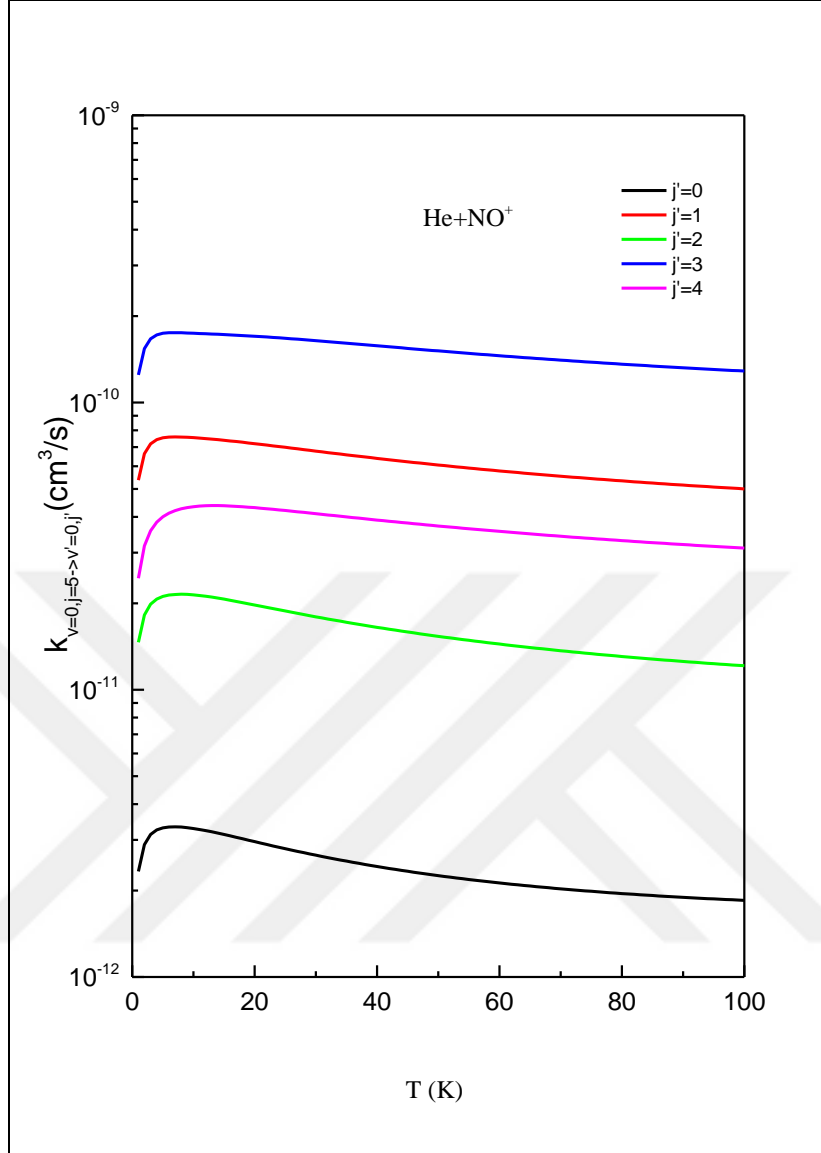
Şekil 5’de ise Ar sistemi için toplam tesir kesitlerinin çarpışma enerjisine göre değişim grafikleri verilmiştir. Bu grafikte de toplam tesir kesitleri artan enerji değerlerine bağlı olarak üstel olarak azalmakta ve belli bir değerden sonra sabit kalmaktadır.

Şekil 5’teki toplam tesir kesitleri tek-çift parite seçim kuralına uygun olarak davranmaktadırlar. Yani $v=0, j=0$ başlangıç kuantum durumu için elde edilen tesir kesitleri, $v=0, j=1$ başlangıç kuantum durumu için elde edilen tesir kesitleri ve ürün molekülünün çift kuantum sayıları için ise elde edilen tesir kesitleri ürün molekülünün tek kuantum durumlarındaki tesir kesitlerinden daha büyük olarak çıkmıştır. Ar sistemi için elde edilen toplam tesir kesitleri Ne ve He sistemleri için elde edilen tesir kesitlerinden daha büyüktür. Bu durum çarpışma hız sabitlerinde de kendini göstereceği beklenir.



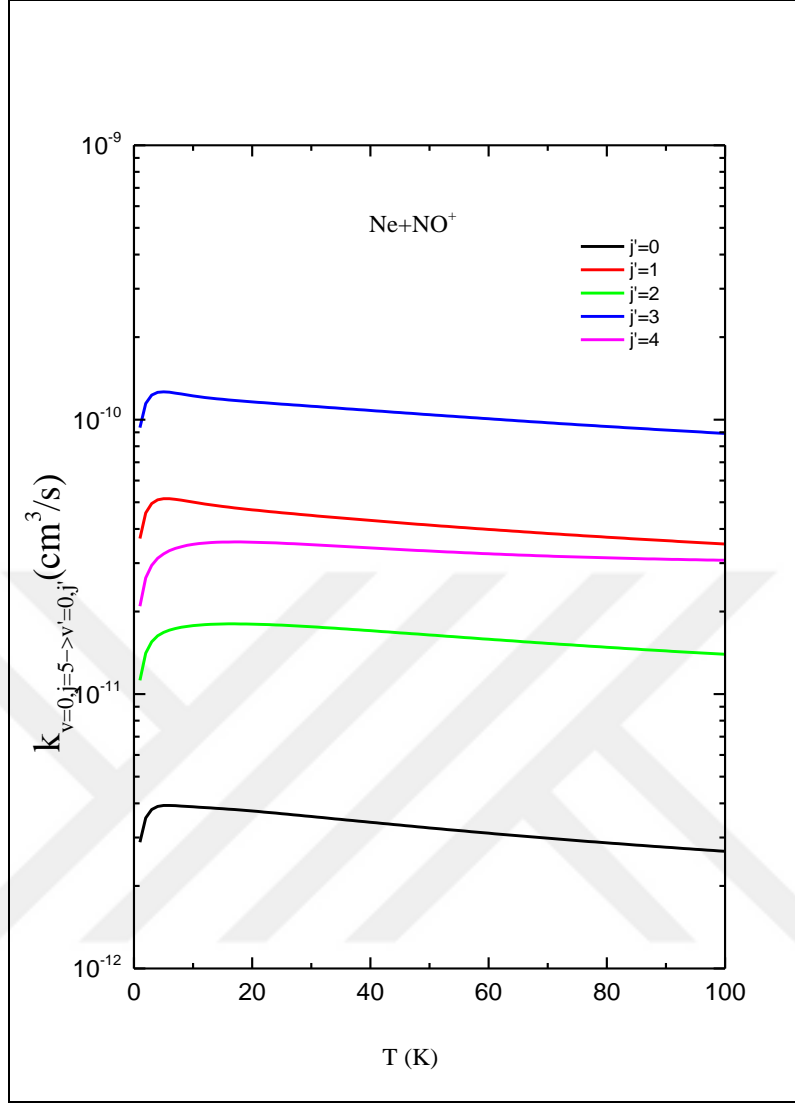
Şekil 5. $\text{Ar}+\text{NO}^+(v=0, j=0,1) \rightarrow \text{Ar}+\text{NO}^+(j')$ etkileşmesi için toplam tesir kesitleri.

Şekil 6'da $\text{He}+\text{NO}^+$ sistemi için hız sabitleri sonuçları görülmektedir. Hız sabitleri ürün molekülünün $v=0, j=5$ durumu için daha büyük olduğundan bu kuantum durumu için tüm sistemlerin (He, Ne, Ar) hız sabitleri verilmiştir. Hız sabitleri ifadesi her bir sistem için elde edilen tesir kesitleri kullanılarak hesaplandı. Bu nedenle tesir kesitlerinde görülen bu davranışların hız sabitlerinde de görülmesi beklenir. Şekil 6'daki tek-çift parite kavramı etkisi oldukça açık bir şekilde görülmektedir. Örneğin $v=0, j=5$ kuantum durumundan ürün molekülünün dönme kuantum durumları için hız sabiti $j'=3$ için en büyük olduğu ve $j'=0$ için ise en küçük olduğu görülmektedir. Bu durum Stoecklin vd. [20] tarafından yapılan çalışma ile uyum içindedir. Hız sabitleri artan sıcaklığa bağlı olarak, düşük sıcaklık değerlerinde bir miktar arttıktan sonra sabit kalmaktadır.



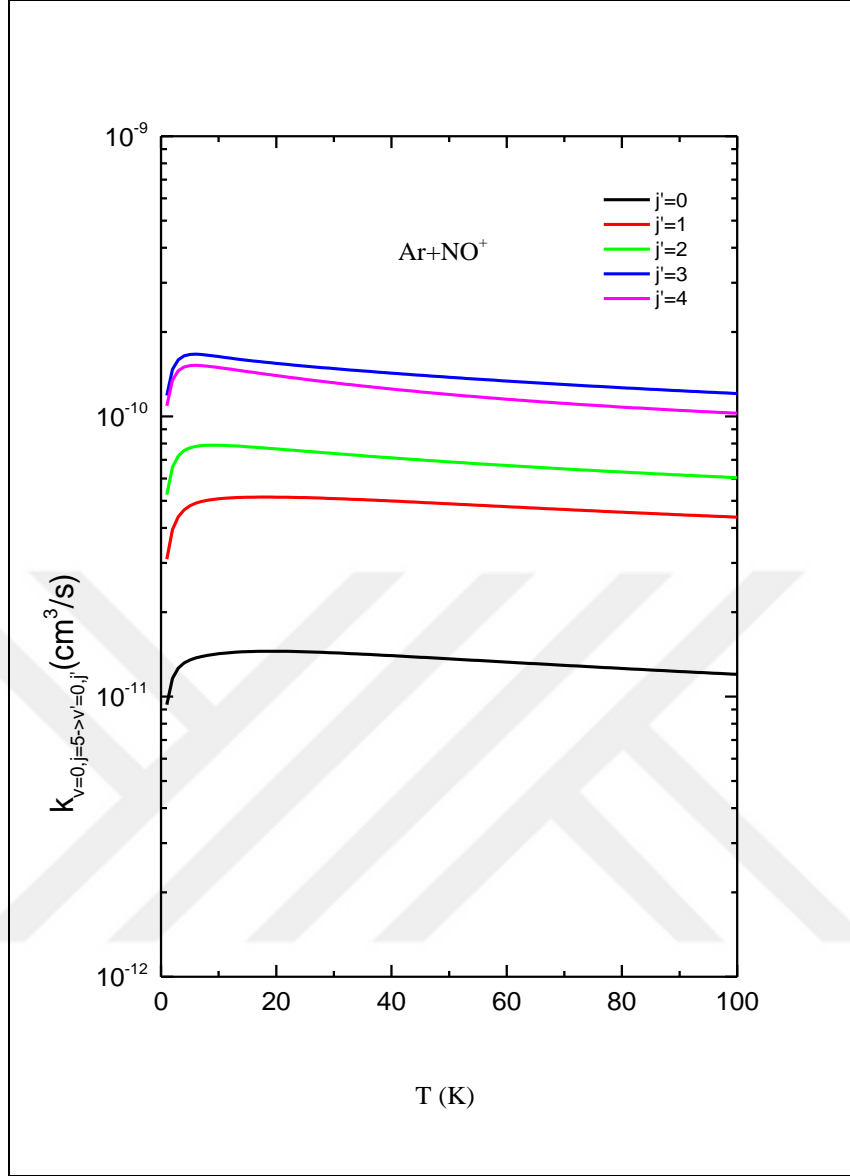
Şekil 6. $\text{He}+\text{NO}^+(v=0, j=5) \rightarrow \text{He}+\text{NO}^+(v'=0, j')$ etkileşmesi için çarpışma hız sabitleri.

Şekil 7'de ise Ne atomunun $\text{NO}^+(v=0, j=5)$ molekülü ile etkileşmesi için elde edilen hız sabitlerinin ürün molekülünün dönme kuantum durumlarına için sıcaklığın fonksiyonu olarak değişim grafiği görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi hız sabitleri sıcaklığın artması ile birlikte düşük değerlerde artmış ve daha sonra sabit bir eğilim göstermiştir. Bu davranış, He atomu için elde edilen tesir kesitlerindeki benzer bir davranıştır. Burada yine tek parite davranışından dolayı hız sabitleri ürün molekülünün tek kuantum sayılı durumları için daha büyük olarak hesaplanmıştır.



Şekil 7. $\text{Ne}+\text{NO}^+(v=0, j=5) \rightarrow \text{Ne}+\text{NO}^+(v'=0, j')$ etkileşmesi için çarpışma hız sabitleri.

Şekil 8'de $\text{Ar}+\text{NO}^+(v=0, j=5) \rightarrow \text{Ar}+\text{NO}^+(v'=0, j')$ etkileşmesi için hız sabitlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişim grafiği görülmektedir. Bu sistem için elde edilen hız sabitleri diğer iki sistem olan He ve Ne etkileşimlerine göre daha büyük bir hız sabiti değerleri elde edilmiştir. Bu durum, toplam tesir kesitleri için de elde edilmiş olup sistemin potansiyel enerji yüzeyi ve kütesinden kaynaklanmaktadır. Burada da hız sabitleri artan sıcaklıkla bir miktar artmakta daha sonra sabit bir eğilim içerisinde kalmıştır. Burada bir saniyede cm^3 başına gerçekleşen olayı ifade eden hız sabitleri değerleri, yüksek sıcaklıklardan etkilenmeyip neredeyse sıcaklıktan bağımsız olarak gerçekleşmektedir.



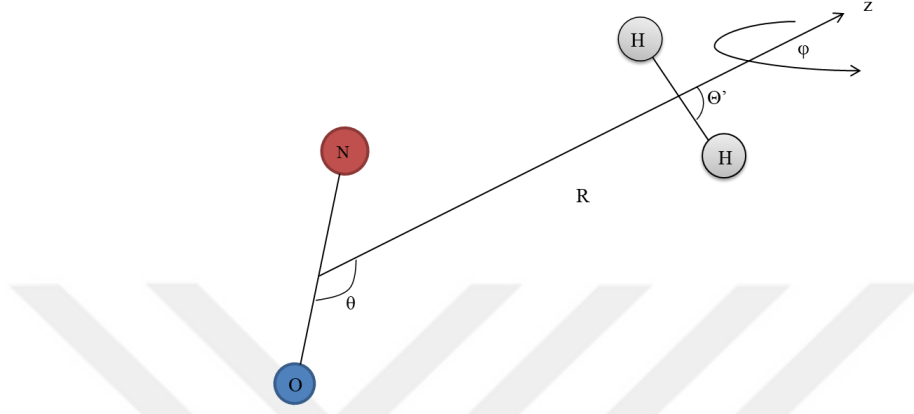
Şekil 8. $\text{Ar}+\text{NO}^+(v=0, j=5) \rightarrow \text{Ar}+\text{NO}^+(v'=0, j')$ etkileşmesi için çarpışma hız sabitleri.

Genel olarak bu üç hız sabiti-sıcaklık grafiğine bakarsak, hız sabitleri artan sıcaklığa bağlı olarak düşük sıcaklık değerlerinde bir miktar arttıktan sonra sabit kalmaktadır.

4.1 AB-CD Elektronik Yapısı

İki atom- iki atom etkileşmeleri için astrofizikte önemli olan $\text{H}_2\text{-NO}^+$ sistemi ele alınmıştır. Bu sistemin öncelikle elektronik Schrödinger denklemi çözülmek suretiyle

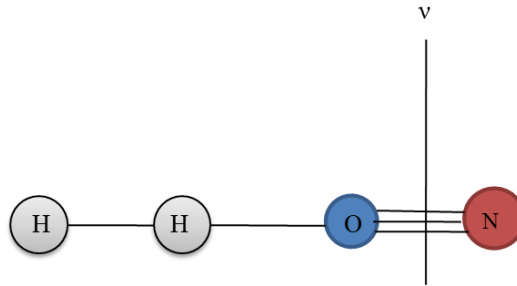
Molpro paket programı kullanılarak farklı geometriler için elektronik enerji değerleri hesaplandı. Bu sistem için kullandığımız geometri ve bu geometriye bağlı olarak hesaplamalarda kullanılan parametreler şu şekildedir.



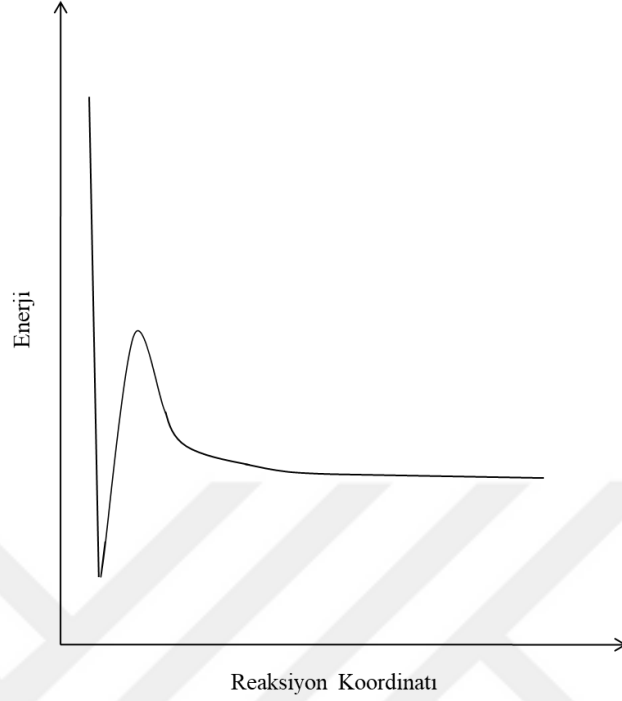
Şekil 9. Cisim merkezli Jacobi koordinat sisteminde H_2-NO^+ etkileşmesi.

Şekil 9’da θ açısı 0 dan 180 dereceye kadar 10° ’lık aralıklarla, θ' ise aynı aralıkta 15° ’lik bir tarama kullanılarak, ϕ ise 0 dan 90° ’ye kadar 30° ’adım ile, R mesafesi 3.5 den 100 a_0 ’a kadar 48 farklı nokta için ve $r(H-H)$ mesafesi ile $r(NO)$ mesafeleri sırasıyla 1.4 ve 2.012 a_0 mesafelerinde sabit tutulmak suretiyle elektronik enerjiler hesaplandı. Yapılan hesaplamalar sonucunda farklı geometriler için elde edilen etkileşme potansiyelleri sisteme ait bilgi vermektedir.

Şekil 10’da doğrusal olarak bir birlerine yaklaşan H_2 molekülü ile NO^+ molekülünün doğrusal dizilimi görülmektedir.



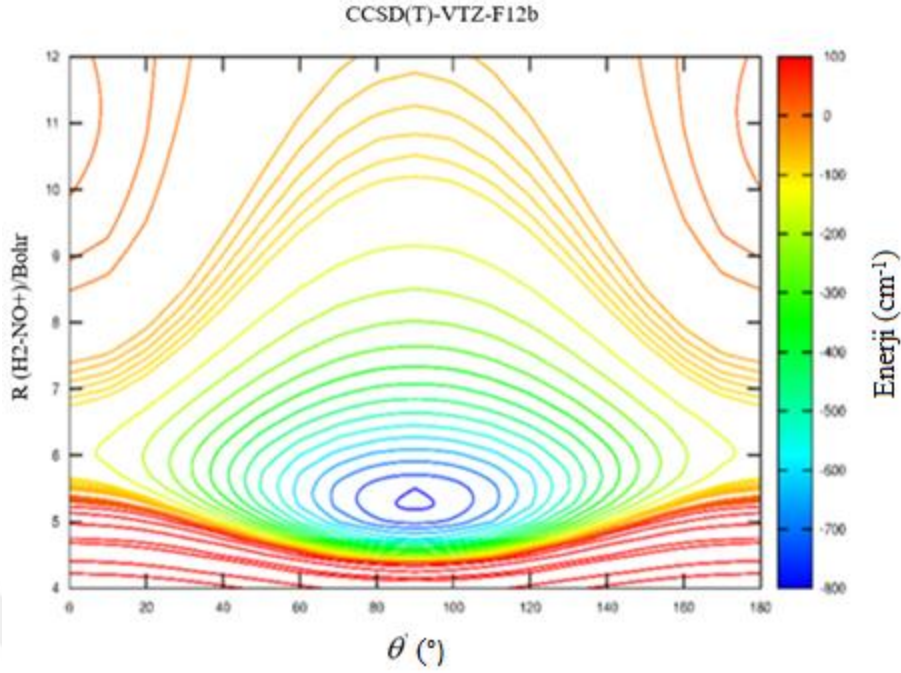
Şekil 10. H_2-NO^+ molekülünün doğrusal etkileşme geometrisi.



Şekil 11. H₂-NO⁺ molekülünün doğrusal etkileşme potansiyeli eğrisi.

Şekil 10 ve 11’de görüldüğü gibi R’nin büyük değerleri için herhangi bir etkileşme olmadığı R küçüldükçe yani bu iki molekül seti birbirlerine yaklaştıkça elektrostatik etkileşme meydana gelmekte, bir değerden sonra bir bariyer ve bariyerden sonra potansiyel kuyusu elde edildi. Bu kuyu iki molekülün birbirlerine yaklaşabileceği minimum mesafede olup bu değerden sonra potansiyelin itici bir hal aldığı görülmektedir.

Şekil 12’de ise sabit θ ve ϕ açı değerleri için etkileşme potansiyelinin iki boyutta kontur diyagramı görülmektedir.



Şekil 12. $\text{H}_2\text{-NO}^+$ için $\theta=110^\circ$, $\phi=90^\circ$ için kontur eğrileri.

Bu kontur gösterimde hangi açı değerinde potansiyel enerjinin minimum olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Bu sistem ile ilgili olarak literatürde henüz bir çalışma olmayıp ilk kez tarafımızdan elektronik enerji hesaplanmıştır. Hesaplanan bu enerji değerleri fit edilerek dinamiksel hesaplamalara elverişli hale getirilmesi amaçlanmakta olup, bu yöndeki çalışmalarımıza uluslararası işbirliği ile devam ettirmekteyiz. Elde ettiğimiz tüm enerji verileri fit edildikten sonra zamandan bağımsız bir kuantum metodu ile dinamiksel hesaplamaların yapılması hedeflenmektedir.

Sonuç olarak, özetle, tüm komplekslerin denge geometrileri incelendiğinde, Rg atomunun literatürdeki diğer çalışmalara benzer olarak 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.

Rg- NO^+ sistemlerinin harmonik titreşim frekansları hesaplanmış ve Rg atomunun boyutunun artması ile moleküller arası gerilme titreşiminin (ω_2) moleküller arası bükülme

titreşimi (ω_1)'den daha fazla arttığı, NO^+ molekül içi gerilme titreşiminin ise azaldığı saptanmıştır.

Ar- NO^+ etkileşmesi dikkate alındığında eğik T şekilli geometriye sahip olan sistemin ayrışma enerjisi (D_e) 1045 cm^{-1} , denge açısı (θ_e) 66.74° ve atom-molekül arasındaki mesafe (R_e) $5.87 a_0$ olarak bulunmuştur. Tablo 2 ve Tablo 3'den de görüleceği üzere Halvick vd. [23] tarafından yapılan benzer bir çalışmada (orta-bağ fonksiyonlarını kullanmamışlardır) ayrışma enerjisi (D_e) bizim çalışmamızdan yaklaşık olarak 27 cm^{-1} daha düşük, Klos vd. [29] tarafından yapılan çalışmadan 21 cm^{-1} daha düşük bulunmuştur. Orta-bağ fonksiyonu kullanılarak yapılan hesaplama sonuçları deneysel değerlere daha yakın çıkmıştır. Buradan da anlaşılacağı üzere orta-bağ fonksiyonu *ab initio* hesaplamalarının doğruluğunu arttırmaktadır. Sonuç olarak, bu çalışma hem orta-bağ fonksiyonlarını hem de uzun mesafe etkileşimleri dikkate almış olmasından ve sonuçlarının deneyselle daha yakın çıkmış olması açısından çok önemli bir çalışmadır.

5. KAYNAKLAR

- [1] Stone, A., 2013. The Theory of Intermolecular Forces, Oxford University Press, Oxford.
- [2] Moore, W., 1989. Schrödinger: Life and Thought, Cambridge University Press, Cambridge.
- [3] Schrödinger, E., 1926. Ann. Physik., 76, 361.
- [4] Rapp D. and Kassal T., "The Theory of Vibrational Energy Transfer Between Simple Molecules In Nonreactive Collisions," Chemical. Reviews., vol. 69, p.69-102, 1969.
- [5] Shin H. K., "Dynamics of Molecular Collisions," in Part A., New York: Plenum Press, 1976.
- [6] Duff J. W., Truhlar D. G., "Test of Semiclassical Treatments of Vibrational-Translational Energy Transfer In Collinear Collisions of Helium With Hydrogen Molecules," Chem. Phys., 1975.
- [7] Billing G. D., "Semi-Classical Calculations of Rotational/Vibrational Transitions In He-H₂," Chem. Phys., vol 9, 3, 1975.
- [8] Taylor J. R., The Quantum Theory of Nonrelativistic Collisions. New York: Wiley Press, 1972.
- [9] Rankin C. C., Light John C., Quantum solution of collinear reactive systems: H+Cl₂→HCl+Cl, J. Chem. Phys. Lett., vol. 51, p.1701-1719, 1969.
- [10] Kupperman A., "Electronic And Atomic Collisions", Potential Energy Surf. Chem., 1971.
- [11] Middleton P. B., Wyatt R. E., Broken Path Model of Reactive Collisions: Application to Collinear (H, H₂), J. Chem. Phys., vol. 56, 1972.
- [12] Schatz G C., Bowman J. M., and Kuppermann A., "Large Quantum Effects in the Collinear F+H₂-FH+H reaction" J. Chem. Phys., vol. 50, p. 4023, 1973.
- [13] Baer M., Kouri D. J., "Collinear quantum mechanical calculations of the He + H+2proton transfer reactions," Chem. Phys. Lett., vol. 24, 1974.

- [14] Pack R. T., Parker G. A., "Quantum Reactive Scattering in Three Dimensionals Using Hyperspherical (APH) Coordinates Theory," *J. Chem. Phys.*, vol. 87(7), pp. 3888–3921, 1987.
- [15] Kupperman A., Hipes P. G., "Three Dimensional Quantum Mechanical Reactive Scattering Using Symmetrized Hyperspherical Coordinates," *J. Chem. Phys.*, vol. 84, p. 5962, 1986.
- [16] Baer M., Kouri D. J., Exact quantum cross sections for a three dimensional angle dependent model for three body reactions, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 11, p. 238, 1971.
- [17] Elkowitz A. B. and Wyatt R. E., Quantum mechanical reaction cross sections for the tree-dimensional hydrogen exchange reaction, *J. Chem. Phys.*, vol. 62, p. 2504, 1975.
- [18] Nicholls R., "Transition Probability Data for Molecules of Astrophysical Interest," *ARA&A*, vol. 15, no. 197-234, 1977.
- [19] Agundez M., Cernicharo J, Guelin M., New molecules in IRC +10216: confirmation of C5S and tentative identification of MgCCH, NCCP, and SiH3CN, *Astronomy & Astrophysics*, vol. 570, 2014.
- [20] Denis-Alpizar T., Stoecklin O., "Rovibrational rate coefficients of NO⁺ in collision with He," *MNRAS*, vol. 451, pp. 2986–2990, 2015.
- [21] Sato K., Achiba Y., Kimura K., The Ar-NO van der Waals complex studied by resonant multiphoton ionization spectroscopy involving photoion and photoelectron measurements, *J. Chem. Phys.*, vol. 81, no. 57, 1984.
- [22] Takahashi M., Experimental measurement of dissociation energy, *J. Chem. Phys.*, vol. 96, 1992.
- [23] Halvick P., Stoecklin T., Lique F., Hochlaf M., "Explicitly correlated treatment of the Ar-NO⁺ cation," *J. Chem. Phys.*, vol. 135, no. 4, p. 044312, 2011.
- [24] Soldan P., Lee E., Wright T., The intermolecular potential energy surface of the He-NO⁺ cationic complex, *J. Chem. Phys.*, vol. 116, p. 2395, 2002.
- [25] Stoecklin T., Voronin A., Vibrational and rotational cooling of NO⁺ in collisions with He, *J. Chem. Phys.*, vol. 134, no. 204312, 2011.

- [26] Wright T., Spirko V., Hobza P., Ab initio calculations on Ar-NO⁺: Structure and vibrational frequencies, J. Chem. Phys., vol. 100, p. 5403-5410, 1994.
- [27] Bush A. M., Wright T. G., Spirko V., Jurek M., The intermolecular potential energy surface of the Ar·NO⁺ cationic complex, J. Chem. Phys., vol. 106, p. 4531, 1997.
- [28] Lee E, Soldan, P. ,Wright T. G., Geometries and Binding Energies of Rg·NO⁺ Cationic Complexes (Rg = He, Ne, Ar, Kr, and Xe), J. Phys Chem.A., vol. 102, 6858, 1998.
- [29] Orek C., Kłos J., Lique F., Bulut N., “Ab initio studies of the Rg–NO⁺ ($X^1\Sigma^+$) van der Waals complexes (Rg = He, Ne, Ar, Kr, and Xe),” J. Chem. Phys., vol. 144, no. 20, p. 204303, 2016.
- [30] Aslan, E.,2013.Atom Molekül Etkileşmelerinin Paralel Programlama Kullanılarak Dalga Paketi Metodu ile İncelenmesi, *Doktora Tezi*, Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- [31] Aşkar A.,Cakmak A. S., “Explicit Integration For The Time-Dependent Schrödinger Equation For Collision Problems,” J. Chem. Phys., vol. 68, pp. 2794-2798, 1978.
- [32] Feit M. D.,Fleck, J. A., Steiger A. Solution of The Schrödinger Equation By A Spectral Method, J. Comp. Phys., vol. 47, p. 412-433, 1982.
- [33] Tal-Ezer H., Kosloff R, “An Accurate And Efficient Scheme For Propagation The Time Dependent Schrödinger Equation,” J. Chem. Phys., vol. 81, p. 3967-3971, 1984.
- [34] Kosloff D. Kosloff, R., A Fourier Method Solutions For the Time Dependent Schrödinger Equations As A Tool In Molecular Dynamics, J. Comp. Phys., vol. 52, p. 35-53, 1983.
- [35] Gordon, R. G., “Quantum Scattering Using Piecewise Analytical Solutions,” Comp. Phys., pp. 81-109, 1971.
- [36] Baer M., 1985. The General Theory of Reactive Scattering: The Differential Equation Approach in Theory Chemical Reaction Dynamics, Crc Press Inc., Florida.
- [37] ÇEKİL H. C., 2013. Geçiş Metalleri ile Katkılı ZnO'nun Elektronik Özellikleri, *Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi, Adana.

- [38] <https://slideplayer.com/slide/5171824/> Model chemistry: theoretical model and basis set. 2016.
- [39] Young D. C., A Practical Guida for Aplying Techniques to Real-World Problems, Comput. Chem. A, p. 9, 2001.
- [40] Bartlett R. J., Stanton J. F., 1994. Reviews in Computational Chemistry, vol. 5 K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd, Eds., New York: VCH,.
- [41] Shavitt, I., "A Comprehensive Review of the Development of CI," Mol. Phys., 94, 3, p. 94, 1998.
- [42] Mahmoud S., 2014. Theoretical study of diatomic molecules BN, SiN and LaH, electronic structure and spectroscopy, Montpellier Universitesi, Fransa.
- [43] <http://en.wikipedia.org/wiki/MRCI> Çoklu reference konfigürasyon etkileşimi, 2016.
- [44] Szabo A., Ostlund N. S., Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, Journal of Chemical Theory and Computation, 1996.
- [45] Head P. P., 2017. Introduction to Many Body Methods, Rutgers University, New Jersey.
- [46] http://en.wikipedia.org/wiki/Coupled_cluster Coupled Cluster, 2014.
- [47] Hutson J. M., Green S. "MOLSCAT computer code, distributed by Colloborative Computational Project No. 6 of the Engineering and Physical Sciences Research Council." UK, 1994.
- [48] <http://adsabs.harvard.edu/abs/2012ascl.soft06004H> Molscat, 2017.
- [49] <https://www.giss.nasa.gov/tools/molscat/doc/Section1.html> Molscat Introduction, 2017.
- [50] Arthurs, A. M., Dalgarno A, The Theory of Scattering by a Rigid Rotator, Proc. Roy. Soc. A, 256, p. 540-551, 1960.
- [51] Hirst D. M., 1985. Potential Energy Surfaces: Molecular Structure and Reaction Dynamics. Taylor & Francis group, UK.
- [52] Alexander M. H., A new, fully ab initio investigation of the ArNO(X2II) system. II. Bound states of the Ar-NO complex, J. Chem. Phys., vol. 111, p. 7435, 1999.
- [53] Kim Y., Fleniken J., Meyer H., Alexander Millard H., Dagdigian Paul J., A joint

- theoretical–experimental investigation of the lower bound states of the NO($X^2\Pi$)–Ar complex, *J. Chem. Phys.*, vol. 113, p. 73, 2000.
- [54] Si-sheng W., Rui-hong K., Liu-si S., Li-qing H., Shi-kang Z., Zhen-ya W., ZPE from harmonic G2 model chemistry calculations, *Chinese J. Chem. Phys.*, 20, 113, 2007.
- [55] Chergui M., Schwentner N., Chandrasekharan V., Rydberg fluorescence of NO trapped in rare gas matrices, *J. Chem. Phys.*, vol. 89, p. 1277-1284, 1988.
- [56] Castro-Palacios J. C., Velazquez-Abad L., Rojas-Lorenzo G., Rubayo-Soneira J., NO in Kr and Xe solids: Molecular dynamics and normal mode analysis, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, vol. 730, p. 255-261, 2005.
- [57] Knizia G., Adler T. B., Werner H. J., Simplified CCSD(T)-F12 methods: Theory and benchmarks, *J. Chem. Phys.*, vol. 130, 2009.
- [58] Fourre I., Raoult M., Vibrational structure of the ArNO⁺ van de Waals cation, *Chem. Phys.*, vol. 199, p. 215-225, 1995.
- [59] Wright T. G., Geometric structure of Ar-NO⁺: Revisited. A failure of density functional theory, *J. Chem. Phys.*, vol. 105, p. 7579, 1996.
- [60] Lee E. P. F., Gamblin S. D., and Wright T. G., The interaction energies of the Rg.NO cationic complexes: Rn.NO, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 322, p. 377, 2000.
- [61] Hill J. G., Peterson K. A., Correlation consistent basis sets for explicitly correlated wavefunctions: Pseudopotential-based basis sets for the post- d main group elements Ga-Rn, *J. Chem. Phys.*, vol. 141, 2014.
- [62] Tao F. M., Pan Y. K., Moller-Plesset perturbation investigation of the He potential and the role of the midbond basis functions, *J. Chem. Phys.*, vol. 97, p. 4989-4995, 1992.
- [63] Boys S. F., Bernardi F., The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors, *Mol. Phys.* vol. 19, p. 553-556, 1970.
- [64] Werner H.-J., Follmeg B., Alexander M. H., Lemoine D., Quantum scattering studies of electronically inelastic collisions of CN ($X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$) with He, *J. Chem. Phys.*, vol. 91, p. 5425, 1989.

- [65] Hutson J. M., "BOUND computer code, distributed by Collaborative Computational Project No. 6 of the Engineering and Physical Sciences Research Council." UK, 1993.
- [66] Manolopoulos D. E., An improved log derivative method for inelastic scattering, *J. Chem. Phys.*, vol. 85, p. 6425-6429, 1986.
- [67] Papp D., Sarka J., Szidarovsky T., Csaszar A. G., Matyus E., Hochlaf M., Stoecklin T., Complex rovibrational dynamics of the Ar NO⁺ complex, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol.19, pp. 8152-8160, 2017.



ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Trabzon'da doğmuşum. İlk, orta ve lise öğrenimimi Trabzon'da tamamladım. 2003 yılında başladığım Karadeniz Teknik Üniversitesi Fizik Bölümünü 2008 yılında 2.'likle tamamladım. 2008 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalında yüksek lisans eğitimime başladım. 2009-2015 yılları arasında Bingöl Üniversitesi'nde Araştırma Görevlisi olarak hizmet ettim. 2010 yılında Yüksek Öğretim Kurumu bursu ile Amerika Birleşik Devletleri'nde 6 aylık araştırma fırsatıyla, 2011 yılında Yüksek Fizikçi ünvanıyla mezun oldum. 2012 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalında doktora eğitimime başladım. 2015 yılında atandığım Karadeniz Teknik Üniversitesi'nde halen Öğretim Görevlisi olarak görev yapmaktayım.