



T.C.

TOKAT GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

ATOM VE MOLEKÜLER FİZİK DOKTORA PROGRAMI

**GAUSSİAN TİPİ ORBİTALLER BAZINDA AB-İNİTİO
YAKLAŞIMI KULLANILARAK VİRİAL KATSAYILARINDAKİ
MOLEKÜLLER ARASI POTANSİYEL PARAMETRELERİNİN
BELİRLENMESİ VE UYGULAMALARI**

DOKTORA TEZİ

Ebru KARATAŞ

Birinci Danışman: Prof. Dr. Bahtiyar MEHMETOĞLU

İkinci Danışman: Doç. Dr. Elif SOMUNCU

TOKAT - 2024

Her Hakkı Saklıdır

Prof. Dr. Bahtiyar MEHMETOĞLU ve Doç. Dr. Elif SOMUNCU danışmalığında, Ebru KARATAŞ tarafından hazırlanan bu çalışma .../.../2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Fizik Anabilim Dalı'nda Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Metin ORBAY

İmza:

Üye : Prof. Dr. Bahtiyar MEHMETOĞLU

İmza:

Üye : Prof. Dr. Naim ÇAĞMAN

İmza:

Üye : Prof. Dr. İbrahim YİĞİTOĞLU

İmza:

Üye : Doç. Dr. Selçuk DEMİREZEN

İmza:

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Doç. Dr. Yusuf TEMUR

Enstitü Müdürü

.../.../2024

TEZ BEYANI

Bu tezin Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Ebru KARATAŞ



ÖZET

GAUSSİAN TİPİ ORBİTALLER BAZINDA AB-İNİTİO YAKLAŞIMI KULLANILARAK VİRİAL KATSAYILARINDAKİ MOLEKÜLLER ARASI POTANSİYEL PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ VE UYGULAMALARI

KARATAŞ, Ebru

Doktora Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Bahtiyar MEHMETOĞLU

İkinci Danışman: Doç. Dr. Elif SOMUNCU

Ağustos 2024, 73 sayfa

Moleküller arası etkileşim potansiyellerinin belirlenmesi atom ve moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesinde son derece önemli bir yere sahiptir. Fakat bu etkileşim potansiyellerine dahil olan parametrelerin belirlenmesi hem deneysel hem de teorik olarak incelemek oldukça zordur. Bu çalışmada, moleküller arası etkileşim potansiyellerine dahil olan parametrelerin belirlenmesi için gelişmiş kuantum mekaniksel yaklaşımlar kullanılarak yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Fizikte, atom ve moleküler bir sisteme ait termofiziksel ve termokimyasal özelliklerin belirlenmesinde pek çok durum denklemi önerilmiştir. Bu durum denklemlerinden biri de virial durum denklemidir. Bu denklemde bulunan virial katsayıları kullanılarak moleküller sistemlere ait fiziksel ve kimyasal özellikler belirlenebilir. Virial katsayıları hesaplanırken çeşitli molekül veya atomların yapısal özelliklerine göre moleküller arası etkileşim potansiyelleri kullanılmaktadır. Virial katsayılarının hesaplanabilmesi için moleküller arası etkileşim potansiyellerine ait parametrelerin bilinmesi gerekir. Bu nedenle virial katsayılarının hesaplanabilmesi için moleküllerarası etkileşim potansiyeline dahil olan parametrelerin hassas hesaplanması çok önemlidir. Dolayısıyla, bu tez çalışmasında, ilk defa, kuantum mekaniksel bir yöntem olan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) yöntemi kullanılarak elde edilen moleküller arası etkileşim enerjisi verilerinden moleküller arası potansiyel parametrelerinin belirlenmesi için yeni bir yaklaşım geliştirilmiş ve sunulmuştur. Bu çalışmada önerilen yöntem, atom ve moleküllerin farklı moleküller arası etkileşim potansiyel parametrelerinin belirlenmesine olanak sağlamaktadır. Genel olarak, bu yaklaşım atom ve moleküllerin her türlü potansiyel parametrelerinin belirlenmesi için büyük avantajlara sahiptir. Bir uygulama olarak, $Ga(CH_3)_3$ molekülün Lennard-Jones

(12-6) ve Morse potansiyel parametreleri ilk olarak DFT yöntemi B3LYP fonksiyonunda 6-31G temel seti kullanılarak belirlenmiştir. Belirlenen potansiyel parametrelerin doğru ve hassaslığını göstermek için bazı termodinamik özelliklere uygulamaları yapılmıştır. Uygulama olarak $Ga(CH_3)_3$ molekülünün bazı sıcaklık ve basınç aralıklarında ses hızı ve ısı kapasiteleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçların literatürdeki verilerle iyi bir uyum içinde olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Yoğunluk Fonksiyonel Teori; Lennard-Jones (12-6) potansiyeli; moleküller arası potansiyel parametre; Morse potansiyeli; ses hızı; virial durum denklemi



ABSTRACT

DETERMINATION OF INTERMOLECULAR POTENTIAL PARAMETERS IN VIRIAL COEFFICIENTS USING AB-INITIO APPROACH BASED ON GAUSSIAN TYPE ORBITALS AND APPLICATIONS

KARATAŞ, Ebru

Ph. D. Thesis, Gaziosmanpaşa University, Natural and Applied Science Department of Physics Science

Advisor: Prof.Dr. Bahtiyar MEHMETOĞLU

Second Advisor: Assoc.Prof.Dr. Elif SOMUNCU

August 2024, 73 pages

The determination of intermolecular interaction potentials has an extremely important place in the study of the physical and chemical properties of atoms and molecules. However, it is very difficult to determine the parameters involved in these interaction potentials both experimentally and theoretically. In this study, a new method for the determination of the parameters involved in intermolecular interaction potentials has been developed using advanced quantum mechanical approaches. In physics, many equations of state have been proposed to determine the thermophysical and thermochemical properties of an atomic and molecular system. One of these equations of state is the virial equation of state. By using the virial coefficients in this equation, the physical and chemical properties of molecular systems can be determined. While calculating the virial coefficients, intermolecular interaction potentials are used according to the structural properties of various molecules or atoms. In order to calculate the virial coefficients, the parameters of the intermolecular interaction potentials must be known. Therefore, precise calculation of the parameters involved in the intermolecular interaction potential is very important for the calculation of virial coefficients. Therefore, in this thesis, for the first time, a new approach for the determination of the intermolecular potential parameters from the intermolecular interaction energy data obtained using the Density Functional Theory (DFT) method, a quantum mechanical method, has been developed and presented. The method proposed in this study allows the determination of different intermolecular interaction potential parameters of atoms and molecules. In general, this approach has great advantages for the determination of all kinds of potential parameters of atoms and molecules. As an application, the Lennard-Jones (12-6) and Morse potential parameters

of the molecule were first determined using the 6-31G basis set in the DFT method B3LYP function. In order to demonstrate the accuracy and precision of the determined potential parameters, some thermodynamic properties were applied. As an application, the speed of sound and heat capacities of the molecule in some temperature and pressure ranges were calculated. The results obtained were found to be in good agreement with the data in the literature.

Keywords: Density Functional Theory; Lennard-Jones (12-6) potential; intermolecular potential parameters; Morse potential; speed of sound; virial equation of state



ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜRLER

Doktora tezimin her aşamasında bana destek olan, bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren, her yönüyle kendime örnek aldığım, kendisini tanımaktan büyük onur duyduğum değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Bahtiyar MEHMETOĞLU' na yürekten teşekkür ederim.

Bilgi ve tecrübeleri ile doktora eğitimimde değerli zamanını ayırarak desteğini hiç eksik etmeyen, meslek hayatımın tüm aşamalarında bana yardımcı olan, fikirleri ile beni aydınlatan, değerli hocam ve II. Danışmanım Sayın Doç. Dr. Elif SOMUNCU' ya teşekkür ederim.

Çalışmamda kullandığım programda destek veren Dr. Öğr. Üyesi Abdurrahman ATALAY'a her konuda yardımlarını ve desteğini hissettiğim Doç. Dr. Nihat KARAKUŞ ve Doç. Dr. Gonca SERDAROĞLU hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Bu süreçte manevi açıdan beni hiç yalnız bırakmayan ve desteğini hiç eksik etmeyen sevgili meslektaşım Öğr. Gör. Yamaç YILDIZLAR' a ve Uzm. Klinik Psikolog Buğra GÜVENER'e teşekkürü bir borç bilirim.

Tüm hayatım boyunca maddi ve manevi açıdan her zaman yanımda olan, yaşadığım zorlu süreçlerde aramızda bulunan mesafelere rağmen sevgi ve ilgilerini hissettirerek bana destek olan aileme sonsuz teşekkür ederim.

Ebru KARATAŞ

İÇİNDEKİLER	SAYFA
TEZ BEYANI.....	iii
ÖZET	i
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜRLER	v
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ.....	viii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Elektronik Yapı Teorisi.....	5
2.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	6
2.3. Ab Initio Kuantum Kimyası	8
2.3.1. Temel setler ve LCAO yaklaşımı	8
2.4. Hartree-Fock Teorisi	11
2.5. Konfigürasyon Etkileşim Teorisi	13
2.6. BİRLEŞTİRİLMİŞ KÜME TEORİSİ (CC)	14
2.7. PERTÜRBASYON TEORİSİ.....	15
2.8. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ (DENSITY FUNCTIONAL THEORY, DFT)	17
2.8.1. B3LYP.....	20
2.8.1.2. Temel (Basis) Set.....	23
2.9. Moleküllerarası Etkileşim Enerjisi.....	27
3. YARI-DENEYSEL POTANSİYEL MODELLERİ.....	30
3.1. Katı-Küre Potansiyel Modeli	30
3.2. Lennard-Jones (12-6) Potansiyeli.....	32
3.3. Lennard-Jones Potansiyelinin Modifikasyonları	33
3.3.1. (12-6-4) Potansiyeli	33
3.3.2. (m-6-8) potansiyeli	34
3.4. Kihara Potansiyeli.....	35
3.5. Buckingham Potansiyeli	36
3.6. İKİ ATOMLU MOLEKÜLLERİN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİ TANIMLAYAN POTANSİYELLER.....	37
3.6.1. Morse Potansiyeli	37
3.6.2. Rydberg Potansiyeli	39
3.7. Açıya Bağlı Potansiyeller.....	41
3.7.1. Keesom potential	41
3.7.2. Stockmayer Potansiyeli	41

4. VİRİAL KATSAYILARI	43
4.1 Virial Durum Denklemi.....	43
5. MATERYAL VE YÖNTEM	46
5.1. Teorik Yöntem	46
5.1.1. DFT yöntemi kullanılarak etkileşim potansiyel parametrelerin belirlenmesi	46
5.1.2. Mathematica software 7 yazılım dilinde fitting yöntemi kullanılarak potansiyel parametrelerin belirlenmesi	54
6. TARTISMA VE SONUÇ	66
KAYANKLAR	68
ÖZGEÇMİŞ	73



KISALTMALAR ve SİMGELER LİSTESİ

Simgeler	Açıklamalar
P	Basınç
V	Hacim
T	Sıcaklık
N_A	Avagadro Sayısı
k_B	Boltzmann sabiti
ρ	Yoğunluk
α	Ekspansiyon İtici
σ	Yarıçap
r_m	Minimum Uzaklık
ε	Potansiyel Enerji Çukuru Derinliği
μ	Dipol Moment
Z_N	Konfigürasyon İntegrali
$B_2(T)$	İkinci Virial Katsayısı
$C(T)$	Üçüncü Virial Katsayısı
$B_4(T)$	Dördüncü Virial Katsayısı
T_B	Boyle Sıcaklığı
$u(r)$	Moleküler Arası Etkileşim Potansiyeli
f_{ij}	Mayer Fonksiyonu

Kısaltmalar	Açıklamalar
β_j	Öbek İntegrali
BWR	Benedict-Webb-Rubin
LJ	Lennard-Jones
atm	Atmosfer (Birim)
HF	Hartree-Fock
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
CCSD	Kesilmiş birleşik küme teorisi
MPn	Moller-Plesset T
ρ	Elektron yoğunluğu
SCF	Self consistent Field
E_T	Kinetik Enerji
E_V	Elektron-çekirdek etkileşmesi
E_C	Coulomb itmesi
E_{XC}	Değiş-tokuş enerjisi
ρ_α	Elektron spin $\uparrow$
ρ_β	Elektron spin $\downarrow$
s,p,d,f	Atomik orbitaller
RSPT	Rayleigh-Schrödinger Pertürbasyon Teorisi
ATM	Üç cisimli dispersiyon
TS	Tkatchenco-Scheffler Van der Waals >Yöntemi

Kısaltmalar	Açıklamalar
MBD	Çok cisim dağılımı
PES	Potansiyel Enerji Yüzeyi
H	Hamiltonyen operatörü
ψ	Dalga fonksiyonu
z	Nükleusun yükü
MO	Moleküler Orbital
LCAO	Atomik Orbitalerin Lineer Kombinasyonu
N	Baş kuantum sayısı
l	Azimutal kuantum sayısı
m	Manyetik kuantum sayısı
N	Normalizasyon sabiti
GTO	Gaussian Tipi orbital
STO	Slater Tipi Orbital
$X_i(j)$	Spin orbitali
FCI	Full Konfigürasyon Etkileşimi
CI	Konfigürasyon Etkileşimi
CC	Birleştirilmiş Küme Teorisi
$\hat{T}$	Toplam küme operatörü
$\bar{I}_i$	Difüzyon için deneysel verilerden elde edilen moleküllerin ortalama çapı
ρ_0	Potansiyel Enerji eğrisinin derinliği

Kısaltmalar	Açıklamalar
ω_0	Titreşim frekansı
D	Kuyu Derinliği
VEOS	Virial Durum Denklemi
Z	Sıkıştırılabilirlik faktörü
R	Evrensel Gaz sabiti
M	Moleküler Ağırlık
γ	Isı kapasitesi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.3.1 Slater Tipi Orbitalin (STO), tek bir Gauss Tipi Orbitalin ve Gauss tipi orbitallerin (STO-AG) çeşitli doğrusal kombinasyonlarının davranışı.	10
Şekil 3.1. 1.Katı Küre Potansiyeli.....	31
Şekil 3.2.1. Lennard- Jones Potansiyeli.....	33
Şekil 3.5. 1. Buckingham Potansiyeli.....	37
Şekil 3.6.1.1. Morse Potansiyeli	38
Şekil 3.6.2. 1. O ₂ molekülünün $^3\Sigma_u^-$ durumunun potansiyel eğrileri (1- Rydberg potansiyelidir; 2- Mors potansiyelidir;[26]).....	40
Şekil 4.1.1. a) İkinci ve üçüncü virial katsayılarının integrandı b) dördüncü virial katsayısının integrandı	45
Şekil 5.1.1. 1. Ga(CH ₃) ₃ molekülünün optimize yapısı.....	47
Şekil 5.1.1. 2. Dimer Ga(CH ₃) ₃ molekülünün geometrik optimize yapısı adımları	49
Şekil 5.1.1. 3. Ga(CH ₃) ₃ molekülünün potansiyel enerji eğrisi.....	52
Şekil 5.1.2. 1. DFT/B3LYP/6-31G'de (Yeşil çizgi) elde edilen moleküller arası potansiyel enerji etkileşimleri Lennard-Jones (12-6) potansiyeli (Mavi çizgi) ile uyarlanmıştır.....	55
Şekil 5.1.2. 2. İkinci virial katsayısının sıcaklığa bağımlılığı ve bunun hard-core Lennard-Jones model verileriyle karşılaştırılması.....	60
Şekil 5.1.2. 3. Ses hızının sıcaklığa ve basınca bağımlılığı.....	63
Şekil 5.1.2.4. Sabit basınçta ısı kapasitesinin sıcaklık ve basınca bağımlılığı.....	64
Şekil 5.1.2. 5. Sabit hacimde ısı kapasitesinin sıcaklık ve basınca bağımlılığı	65

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 5.1.1.1. Ga(CH₃)₃ molekülünün farklı basis setler için ab initio yöntemler kullanılarak elde edilen atomlar arası mesafelerin optimizasyon değerleri	48
Tablo 5.1.1.2. B3LYP/6-31G basis seti kullanılarak elde edilen moleküller arası minimum enerji değerleri	53
Tablo 5.1.1. 3. TMGa molekülünün DFT/ B3LYP/ 6-31G yöntemi kullanılarak elde edilen moleküllerarası potansiyel enerji değerleri.....	53
Tablo 5.1.2. 1. Mathematica 7 yazılım dilinde fitting yöntemi kullanılarak elde edilen moleküllerarası etkileşim potansiyel parametreleri	54
Tablo 5.1.2. 2. TMGa molekülünün DFT/ B3LYP/ 6-31G yöntemi ve fit yöntemi kullanılarak L-J (12-6) ve Morse potansiyelleri için elde edilen moleküllerarası potansiyel enerji değerleri	56
Tablo 5.1.2. 3. TMGa molekülü için indirgenmiş ikinci virial katsayısı.....	59
Tablo 5.1.2. 4. TMGa molekülü için ses hızı.....	61
Tablo 5.1.2. 5 TMGa molekülü için ısı kapasitesi	62

1. GİRİŞ

Bilimsel ve teknolojik araştırmalar, atom ve moleküllerin fiziksel ve kimyasal özellikleri doğru ve hassas belirlenerek ilerlemektedir. Bilim ve teknoloji çalışmalarında atom ve moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bilinmesi oldukça önemli bir yere sahiptir. Moleküler sistemlere ait termodinamik özelliklerin bilinmesi sistemin durumunu karakterize etmemize yardımcı olmaktadır. Geleneksel olarak deneysel çalışan araştırmacılar, sistemin nasıl davrandığını daha iyi anlamak için termodinamik özellikleri ölçmek üzere deneyler tasarlamaya çalışmışlardır. Fakat yapılan deneyler zaman ve kaynak açısından yeterince elverişli olmamıştır. Gelişen bilgisayar teknolojisiyle birlikte bilim insanları moleküler sistemlerin nasıl davrandığını ve sistemlerin termodinamik özellikleri gibi birçok özelliklerini araştırabilmek için yeni yöntem arayışına girmişlerdir. Bilgisayar simülasyonu İlk olarak, 1950'li yıllarda MANIAC (Mathematical Analyzer Numerical Integrator and Automatic Computer Model) bilgisayarının Los Alamos Ulusal Laboratuvarı'ndaki bilim insanları tarafından kullanılmıştır. Araştırmacılar, termodinamik özellikleri geniş parametre aralıklarında ölçmek için temeli ab-initio yöntemlere dayanan çeşitli hesaplamalı moleküler modelleme programları kullanarak simülasyonlar yapmaya başlamışlardır. Bu modelleme programlarına Gaussian 09., SIESTA, ABINIT, VASP ve Wien2k gibi paket programlar örnek olarak verilebilir (Soler ve ark., 2002; Gonze ve ark., 2002; Kresse, 1996; Schwars, 2002). Bu simülasyonlar aracılığıyla yapılan çalışmalar deneysel olarak yapılan çalışmalarla kıyaslandığında simülasyon çalışmalarının büyük bir hız artışına neden olduğu görülmüştür. Yine de moleküler simülasyonlar kullanarak sistemin tüm davranışı hakkında bir bilgi sahibi olabilmek için, deneysel çalışmalarda olduğu gibi, moleküler simülasyonların da farklı koşullarda gerçekleştirilmesi gerekmektedir.

Tüm simülasyon teknikleri, moleküler sistemleri atomistik düzeyde incelemektedir. Moleküler modelleme programları, en küçük moleküllerden (iki atomlu) çok atomlu karmaşık moleküler sistemlere kadar tüm yapılara uygulanabilmektedir. Moleküler modelleme yöntemleri ile yapılan hesaplamalar, hem organik hem de inorganik sistemlerin yapısı, davranışları fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında ayrıntılı bilgi vermektedir. Ayrıca hesaplamalı moleküler modelleme yöntemleri yeni bir

ilaç geliştirileceği zaman yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Böylece gereksiz para ve zaman kaybının da önüne geçilmektedir. Deneysel olarak bir sistemin elektronik özelliklerini gözlemlemek oldukça zordur. Fakat hesaplamalı moleküler modelleme yöntemleri kullanılarak bu bilgilere de kolaylıkla ulaşılabilmektedir. Bu tez çalışmasında Gaussian 09 (Tomberg, 2013) ve Wolfram Mathematica 7 paket programları kullanılmıştır.

Gaussian paket programı araştırmacılar tarafından kuantum kimyasal hesaplamalarda yaygın olarak tercih edilen hesaplamalı kuantum kimya programlarından biridir. Moleküler sistemlerin termokimyasal ve termofiziksel özelliklerini, titreşim frekanslarını, atomik yüklerini, elektron yoğunluklarını, atomlararası ve moleküllerarası etkileşim enerjilerini, geçiş durum enerjilerini hesaplayabilmektedir.

Gaussian paket programı ilk olarak John Pople ve ark. (1970) tarafından, Carnegie Mellon üniversitesinde Gaussian 7.0 ismiyle açık kaynak kodlu yazılım olarak geliştirilmiş ve araştırmacılara ücretsiz olarak sunulmuştur. Günümüzde, Amerika’da bulunan bir araştırma ekibi tarafından her geçen gün yeni özellikler ilave edilerek sırasıyla Gaussian 09 ve Gaussian 16 isimleriyle kapalı kaynak kodlu yazılım şeklinde lisanslı olarak araştırmacılara satılmaktadır.

Moleküler sistemlerin termodinamik özellikleri hakkında bilgi sahibi olabilmek için kullanılan bir başka yaklaşım da termodinamik modellerdir. İdeal gaz denklemi olarak bilinen, $P = VnRT$ eşitliği gazların çok düşük yoğunluklarda ve yüksek sıcaklıklardaki davranışını tanımlayan en basit modellerden biridir. Literatürde gerçek gaz denklemini tanımlayan pek çok teorik model önerilmiştir. Geniş sıcaklık ve basınç aralıklarında gerçek gazları tanımlayan modellerden biri de virial durum denklemidir. Bu durum denklemleri, uygulanabilir olduğunda, birçok termodinamik özellik hakkında bilgi vermektedir. Bu modellerin matematiksel doğasından (örneğin virial durum denklemi yüksek yoğunluklarda farklılaşmaktadır) ve bu modellerin bileşenlerinin hassas bir şekilde ölçülmesiyle ilgili hesaplama maliyetlerinden (örneğin; asimetrik boyutlarda sert küre karışımları için üçüncü virial katsayısının hassas bir şekilde hesaplanması gerekir) kaynaklanan zorluk, bu modellerin uygulanabilirlik alanından kaynaklanmaktadır.

Son zamanlarda ön plana çıkmaya başlayan üçüncü bir yaklaşım ise bu termodinamik özellikleri hesaplayabilmek için verilerden türetilmiş modellerin kullanılmasıdır. İstatistiksel mekanik bize sistemdeki moleküler etkileşimler arasında bir

eşleşme ve gözlemlenebilir makroskopik özellikler olduğunu söylemektedir. Verilerden türetilen bu modelleri kullanmanın ardındaki fikir, ilgilenilen sistemi karakterize eden çok sayıda veriyi analiz ederek bu önemli eşlemeyi ortaya çıkarmaktır. Dolayısıyla istatistik mekaniğin en önemli eşitliklerinden biri olan virial denklemi doğrudan moleküller arası etkileşim potansiyelleri ile bağlantılıdır.

Atom ve moleküler sistemlerin virial katsayıları, moleküller arası etkileşim potansiyelleri kullanılarak da hesaplanabilmektedir. (Kihara, 1953; Ragab & ark., 1998; Meng & Duan, 2006; Hutem & Boonchui, 2012). Bundan dolayı, moleküller arası etkileşim potansiyellerinin gerçeğe uygunluğu ve seçilen moleküller arası etkileşim potansiyel fonksiyonunun deneysel ve teorik olarak uyumlu olması oldukça önemlidir. Bu potansiyellere Katı Küre Potansiyeli, Buckingham Potansiyeli, Morse Potansiyeli Lennard-Jones Potansiyeli, Stockmayer Potansiyeli ve Sutherland potansiyelleri vs. örnek olarak gösterilebilir.

Atom ve moleküllerin farklı moleküller arası etkileşim potansiyel parametrelerinin belirlenmesi hala literatürde eksik bir çalışma alanıdır. Moleküller arası etkileşim potansiyel parametrelerin doğru ve hassas belirlenebilmesi atom ve moleküllerin termodinamik ve taşıma özelliklerinin belirlenmesine olanak sağlamaktadır. Ayrıca moleküller arası etkileşim potansiyel parametreleri gerçek durum denklemlerinden biri olan virial durum denkleminde de dikkate alınarak atom veya moleküllerin termodinamik özelliklerinin hesaplanmasına olanak sağlamaktadır. Bahsedilen özelliklerin hesaplanabilmesi için potansiyel parametrelerin belirlenmesinde önerilen yöntemlerden biri de bilgisayar paket programlarıdır. Bilgisayar teknolojisinde gerçekleşen ilerlemelerle birlikte molekül modellemeleri yapılarak elde edilen moleküller arası etkileşim enerjileri değerlerinde etkileşim potansiyel parametreleri türetilir. Bu şekilde elde edilen etkileşim enerjileri genellikle kuantum mekaniksel yöntemlerle hesaplanmaktadır.

Bu tezin amacı, atom ve moleküller arasındaki etkileşim enerjisini kullanarak farklı etkileşim potansiyel parametreleri türetmek, bu parametreleri kullanarak virial katsayılarını ve termodinamik özellikleri hesaplamaktır. Bu çalışmanın ilk aşamasında, dimer $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ moleküle Gaussian 09 programı kullanılarak geometrik optimizasyon işlemi yapılmıştır. Optimize edilen dimer $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ molekülü üzerinden DFT/ 6-311G basis seti kullanılarak moleküller arası mesafe kademeli olarak artırılarak Potansiyel

Enerji Yüzeyleri (PES) elde edilmiştir. Elde edilen PES verileri kullanılarak molekülün her bir mesafesi için etkileşim enerji değerleri hesaplanmıştır.

Bu çalışmanın ikinci aşamasında, elde edilen moleküller arası etkileşim enerji değerleri Mathematica 7.0 programlama dilinde fitting yöntemi kullanılarak Lennard-Jones $(12-6)$ ve Morse potansiyeli için etkileşim potansiyel parametreleri türetilmiştir.

Bu çalışmanın üçüncü aşamasında ise $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ molekülü için elde edilen etkileşim potansiyel parametrelerinin doğruluğunun gösterilmesi için Lennard-Jones $(12-6)$ potansiyeli ve Morse Potansiyeli ikinci virial katsayısında dikkate alınarak farklı sıcaklıklarda hesaplamalar yapılmıştır. Ayrıca elde edilen potansiyel parametrelerin doğruluğunun ve hassaslığının termodinamik özelliklerde de uygun olduğunun görülmesi için $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ molekülünün ses hızı ve ısı kapasitesi hesaplanarak elde edilen hesaplama sonuçları literatürle karşılaştırılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

Bu çalışma, elektronik yapı teorisinin kimyasal problemlere uygulanması temeline dayanmaktadır. Bu nedenle kuantum kimyası hakkında bazı temel bilgilere ihtiyaç vardır. Kuantum kimyasının temel fiziki Hartree-Fock Teorisi, Konfigürasyon Etkileşim Teorisi, Çift Küme Teorisi, Çok Cisim Pertürbasyon Teorisi ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin teorik temelleri ile tanıtılmaktadır. Bu yöntemlerin her biri ile çalışmak, yüksek hesaplama maliyetinden dolayı oldukça zordur. Bu nedenle Ab initio yöntemler hesaplama maliyetlerini azaltmanın olası bir yolu olarak kullanılan kuantum mekaniksel yöntemlerdir.

2.1. Elektronik Yapı Teorisi

200 yıl önce Isaac Newton tarafından önerilen hareket yasalarından özellikle ikinci yasanın, 20. yüzyılın başlarında, çeşitli deneyler sonucunda yanlış olduğu görülmüştür.

$$\vec{F} = m \cdot \vec{a} \quad (2.1.1)$$

İkinci yasanın hatası, matematiksel olarak sürekli olmasından kaynaklanmaktadır. $\vec{F}$ 'nin büyüklüğü üzerinde herhangi bir kısıtlama olmadığından, $\vec{a}$ 'nın büyüklüğü üzerinde de herhangi bir kısıtlama yoktur. Fiziksel olarak, ikinci yasa, herhangi bir parçacığın herhangi bir zamanda herhangi bir enerjiye sahip olabileceği bir süreklilik evreni tanımlamaktadır. Dolayısıyla ikinci yasaya uyan bir parçacık için mevcut enerji durumlarının sayısı sayılamayacak kadar sonsuzdur; herhangi bir parçacığa sonsuz küçüklükte bir kuvvet uygulanabilir ve buna bağlı olarak sonsuz küçüklükte bir ivmeye neden olabilir (Anderson ve ark., 2005).

Bu süreklilik yaklaşımı makroskopik evreni oldukça iyi tanımlıyor gibi görünse de atomik düzeyde durum değişmektedir. Bir atomun içindeki parçacıklar fiziksel olarak süreklilik arz eden bir evrende var olmazlar. Bunun yerine, bağlı durumdaki bir atom altı parçacığın (örneğin bir elektronun) hem kütlesi hem de enerjisi kuantize edilmiştir. Örneğin bir elektron mümkün olan en düşük enerji durumunda ya da ikinci en düşük

enerji durumunda olabilir ama asla bu ikisinin arasında olamaz. Dolayısıyla kuantum evreninde bağılı durumdaki bir parçacık için mevcut enerji durumlarının sayısı, sayılabilir şekilde sonsuzdur; enerjide buna karşılık gelen küçük ama ayırık değişiklikleri etkileyen küçük ama ayırık kuvvet artışları vardır.

Zamanla kuantum evreni, adına kuantum mekaniği yasaları denilen yeni bir dizi matematiksel yasayla tanımlanmaya başlanmıştır: Bu yasa, temelde Newton'un geçerliliğini yitirmiş ikinci yasasının benzeri olan Schrödinger denklemidir.

$$\vec{H}\psi = \vec{E}\psi \quad (2.1.2)$$

Burada $\vec{E}$ bir parçacığının enerjisini, enerjinin çeşitli bileşenlerini tanımlayan bir Hamilton operatörü H ile ψ parçacığını tanımlayan bir dalga fonksiyonu üzerinde çalışarak elde edilen bir öz değer olarak tanımlanmaktadır. Kimyasal sistemlerde moleküler Hamiltonyen operatörü aşağıdaki forma sahiptir:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^M \frac{1}{m_a} \nabla_a^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{z_a}{r_{ia}} + \sum_{a=1}^{M-1} \sum_{b>a}^M \frac{z_a z_b}{r_{ab}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.1.3)$$

Burada N elektronların numarası, M nükleon numarası, m çekirdeğin kütlesi, z_a a çekirdeğinin yükü ve r_{ab} a ve b parçacıkları arasındaki mesafedir. Hamiltonyen operatöründeki her bir terim, molekülün toplam enerjisinin tek bir bileşenine karşılık gelir. Sırasıyla ilk iki terim elektronların ve çekirdeklerin kinetik enerjisini, son üç terim ise sırasıyla çekirdekler ve elektronlar arasındaki çekici potansiyel, çekirdekler arasındaki itici potansiyel ve elektronlar arasındaki itici potansiyel terimlerini temsil etmektedir.

2.2.Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılarak Hamiltonyen operatörü basitleştirilebilir. Herhangi bir ikili çekici sistemde, her iki parçacık da sistemin kütle merkezi etrafında hareket etmektedir. Bir elektron ve bir çekirdek arasındaki etkileşimde, sistemin kütle merkezi çekirdeğe son derece yakındır. Bu nedenle, çekirdeğin hareketi elektronun hareketine kıyasla çok küçük bir büyüklüğe sahiptir. Born-Oppenheimer yaklaşımında, her bir çekirdeğin hareketinin analitik olarak sıfır olduğu varsayılmaktadır.

Born-Oppenheimer yaklaşımı bu nedenle "sonsuz ağır çekirdek" veya "sabit çekirdek" yaklaşımı olarak da düşünülebilir. Her iki durumda da sonuç aynıdır yani çekirdekler birbirlerine göre hareket etmezler.

Sonuç olarak Born-Oppenheimer yaklaşımında, hem Hamilton operatörü hem de dalga fonksiyonunun kendisi çekirdeklerin koordinatlarına yalnızca parametrik olarak bağlıdır. Bu parametrik bağımlılık, bilinen potansiyel enerji yüzeyi kavramını ortaya çıkarmaktadır. Verilen herhangi bir nükleer koordinat kümesi için farklı bir elektronik enerji belirlenebilir. Dolayısıyla, tüm nükleer koordinatları sistematik olarak değiştirmek ve her noktadaki elektronik enerjiyi hesaplamak varsayımsal olarak mümkündür. Bu enerji noktaları birlikte ele alındığında, elektronik potansiyel enerjinin bir yüzeyini oluşturmaktadır.

Potansiyel enerji yüzeyinin (PES) şeklinin fiziksel ve kimyasal olarak oldukça önemli sonuçları vardır. Potansiyel enerji yüzeyindeki yerel minimumlar gözlemlenebilir denge yapılarına karşılık gelmektedir. Birden fazla boyutta minimum olan ancak tek bir boyutta maksimum olan noktalar, minimumlar arasındaki geçiş durumlarına karşılık gelir. Bu geçiş durumları, kimyasal reaksiyon yollarının ve aktivasyon enerjilerinin incelenmesinde son derece önemlidir. Bununla birlikte, bu geçiş durumları deneysel olarak gözlemlenemezler, yani bir geçiş durumu yapısı hayali özelliklere sahiptir ve kuantum mekaniğinin temel ilkelerine göre fiziksel olarak gözlemlenebilir bir durum değildir. Sonuç olarak, bu önemli yapıların doğrudan incelenmesi sadece kuantum kimyasal teknikler kullanılarak teorik olarak gerçekleştirilebilir.

Potansiyel enerji yüzeyleri üzerindeki bu geçiş durumları son derece önemli noktalardır ve enerjinin nükleer koordinatlara göre ilk türevi hesaplanarak kolayca belirlenebilirler. Bu noktalarda türevin sıfıra yakın olduğu noktalar "durağan noktalardır", yani her boyutta ya minimum ya da maksimumdurlar. Daha sonra durağan bir noktada yüzeyin eğriliğini belirlemek için ikinci bir türev hesaplanabilir. Harmonik titreşim frekanslarını belirlemedeki önemleri nedeni ile genellikle "frekans" hesaplamaları olarak tanımlanan bu ikinci türev hesaplamaları, potansiyel enerji yüzeylerindeki minimum enerji yapıları, geçiş durumları ve daha yüksek dereceli eyer noktaları arasında ayırım yapmak için kullanılmaktadır.

Born-Oppenheimer yaklaşımında Hamilton operatörü basitleştirilmiştir. Çekirdekler hareket etmediği için kinetik enerjileri yoktur. Böylece nükleer kinetik enerji

terimi Hamiltonyen'den kaybolur. Ayrıca, itici çekirdek içi potansiyel enerji, Coulomb Yasası ile belirlenen bir sabit haline gelir. Çekirdekler ve elektronlar arasındaki çekici potansiyelin biçimi de basitleştirilir, çünkü her bir çekirdeğin koordinatları sabit hale getirilir. Böylece Hamiltonyen'de üç terim kalır. Bunlar sırasıyla elektronların kinetik enerjisi; çekirdekler ve elektronlar arasındaki (basitleştirilmiş) çekici potansiyel ve elektronlar arasındaki itici potansiyeldir.

2.3. Ab Initio Kuantum Kimyası

Ab initio kuantum kimyası, moleküler Hamiltonyene yönelik Born-Oppenheimer yaklaşımı dışında başka herhangi bir basitleştirme veya yaklaşımda bulunmaz. Fakat her bir elektron çifti arasındaki potansiyel, sürekli hareket eden elektronlar arasındaki mesafeye bağlı olduğundan dolayı pratikte elektronlar arası potansiyellerin hesaplanması oldukça zordur. Sonuç olarak, elektronların koordinatları ayrılmadığı için n-elektronlu Schrödinger denkleminin bilinen bir analitik çözümü yoktur. Bu problem, moleküler dalga fonksiyonunda yaklaşıklık yapılarak çözülmektedir. Bu dalga fonksiyonu, atomik ve moleküler orbitaller yönteminin (LCAO-MO) doğrusal kombinasyonu ile elde edilir.

2.3.1. Temel setler ve LCAO yaklaşımı

Kuantum sistemlerde atom ve moleküllerin fiziksel ve kimyasal özellikleri dalga fonksiyonu ile tanımlanmaktadır. Bu tek n-elektronlu fonksiyona, moleküler orbital denir. Tek elektronlu moleküler orbitallerin her biri ise atomik orbitallerin lineer bir kombinasyonundan oluşmaktadır. Temel gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonları ise atomik orbitalleri oluşturur. Burada tam bir n-elektronlu dalga fonksiyonu oluşturmak için gereken iki temel şey vardır:

1. Geniş bir atomik yörünge seti (temel set olarak adlandırılır)
2. Bu fonksiyonları bir dalga fonksiyonu halinde bir araya getirecek matematiksel bir teknik (teorik yöntem olarak adlandırılır).

Günümüzde sadece tek elektronlu bir atomu (örneğin H veya He+) tanımlayan dalga fonksiyonunun tam biçimi bilinmektedir. Çözümün radyal kısmı Slater tipi bir fonksiyonla, açısal kısmı ise küresel harmonik fonksiyonla verilir:

$$\psi_{1\bar{e}} = Nr^{(n-1)}e^{-\zeta r}Y_m^l(\theta, \varnothing) \quad (2.3.1.1)$$

Burada n, l ve m sırasıyla baş kuantum sayısı, azimutal kuantum sayısı ve manyetik kuantum sayısıdır. ζ Eşitlik (2.3.1.1)'de optimize edilmiş bir parametredir ve ψ için normalizasyon sabiti N olup aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır.

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \psi^*(r, \theta, \varnothing) \psi(r, \theta, \varnothing) r^2 \sin \theta dr d\theta d\varnothing = 1 \quad (2.3.1.2)$$

Normalizasyon sabiti için fiziksel motivasyon basittir: tek elektronun popülasyon yoğunluğu tüm uzay üzerinden alınmalıdır. Ne yazık ki, Eşitlik (2.3.1.1)'in radyal kısmında olduğu gibi Slater tipi fonksiyonların da integralini almak oldukça zordur. Gauss tipi bir fonksiyon, aşağıdaki şekilde verilmektedir.

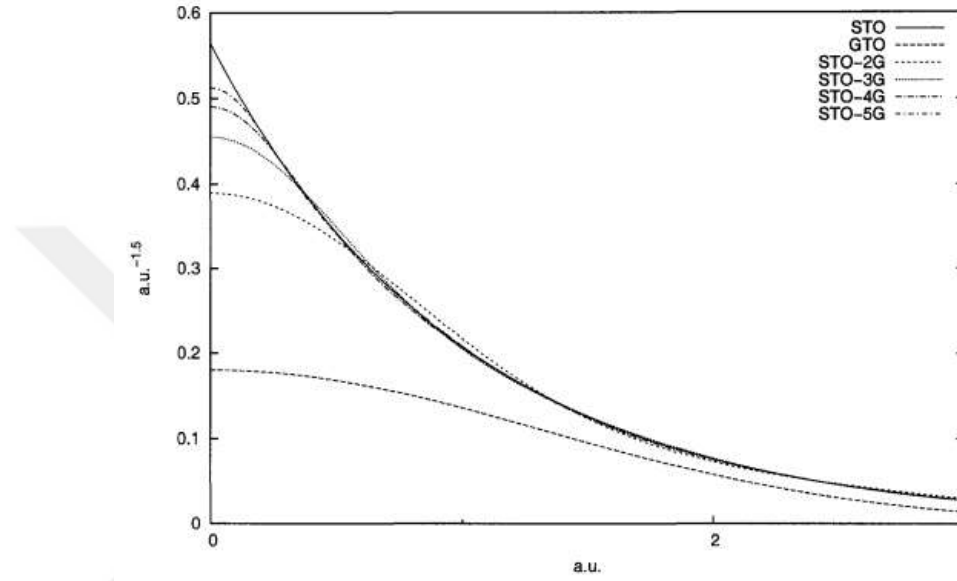
$$\psi_{1\bar{e}} = Nr^{(n-1)}e^{-\alpha r^2}Y_m^l(\theta, \varnothing) \quad (2.3.1.3)$$

Burada optimize parametresi ζ yerine α olarak belirtilmiştir. Bu durumda entegrasyon çok daha kolay olmaktadır. Ancak Gauss tipi fonksiyon tek elektronlu atoma göre yanlıştır. Hem Gauss fonksiyonunun minimum noktası (burada r büyüktür) hem de maximum noktası (burada r küçüktür) hatalı davrandığından ve Slater fonksiyonundan önemli ölçüde sapmaktadır.

Spesifik olarak, Gauss fonksiyonu $r = 0$ 'da sıfır eğime sahipken, Slater fonksiyonu $r = 0$ 'da sıfırdan farklı bir eğime sahiptir. Ayrıca r, 2 Å'e arttığında Gauss fonksiyonu Slater fonksiyonundan daha hızlı düşmektedir. Gauss fonksiyonlarının bu eksikliklerini gidermek için, birkaç Gauss fonksiyonunun lineer kombinasyonu ile tek bir Slater tipi yörüngeyi modellemek yaygın olarak kullanılan bir yaklaşımdır. Bu yaklaşımın avantajları Şekil 2.3.1.1'de açıkça görülmektedir. Şekildeki düz çizgi, tek bir Slater fonksiyonuyla tanımlanan Hidrojen atomunun 1s yörüngesinin radyal kısmını

göstermektedir. Şekildeki diğer çizgiler Gauss fonksiyonlarının lineer kombinasyonlarının farklı optimizelerinin radyal kısmını göstermektedir.

Tek Gauss fonksiyonunun (GTO) istenilen davranışı vermediği fakat Gauss fonksiyonlarının lineer kombinasyonlarında, daha fazla Gauss fonksiyonunu içerecek şekilde taklit ettiği şekilde görülmektedir (Slater, J.C., 1930)



Şekil 2.3.1 Slater Tipi Orbitalin (STO), tek bir Gauss Tipi Orbitalin ve Gauss tipi orbitallerin (STO-AG) çeşitli doğrusal kombinasyonlarının davranışı (Hopkins, 2006).

Ayrıca dalga fonksiyonunun maksimum noktasını tanımlamak minimum noktasını tanımlamaktan daha zordur. İki Gauss fonksiyonunun lineer bir kombinasyonu, Slater fonksiyonunun minimum davranışını oldukça iyi taklit ederken, beş Gauss fonksiyonunun lineer bir kombinasyonu Slater fonksiyonunun maksimum (tepe) noktasından önemli ölçüde sapmaktadır. Bu davranış, kuantum kimyasında yaygın olarak kullanılan temel kümelerin yapısını doğrudan ilgilendirmektedir. Bu temel setler atoma özgüdür ve boyutları çok az sayıda atomik orbitalden (STO-3G temel seti H için yalnızca tek bir 1s tipi fonksiyon ve ilk sıra atomları Li-Ne için yalnızca 1s, 2s ve tek bir 2p tipi fonksiyon seti içerir) çok sayıda atomik orbitale (aug-pV7Z temeli her bir ilk sıra atomunda toplam 204 fonksiyon içerir) kadar değişmektedir. Bu temel setlerinin her birinde, her bir atomik orbital Gauss fonksiyonlarının lineer bir kombinasyonu ile tanımlanmaktadır. Bir fonksiyon çekirdeğe ne kadar yakınsa (örneğin, 1s benzeri bir fonksiyon), onu tanımlamak için daha fazla ilkel Gauss fonksiyonları kullanılmaktadır.

Radyal olarak daha dağınık fonksiyonlar ise daha az ilkel Gauss fonksiyonu ile tanımlanmaktadır; birçok temel setteki en dağınık fonksiyonlar ise tek bir ilkel Gauss fonksiyonu ile tanımlanmaktadır.

Kuantum kimyasal hesaplamalar, her atom için atomik orbitallerden oluşan standart bir temel set ile başlamaktadır. Bu temel setler, temel set teorisi uzmanları tarafından oluşturulmuş ve bir dizi kimyasal özelliğin hesaplanmasında mümkün olan en iyi performansı sağlamak için titizlikle optimize edilmiştir. Temel set içindeki atomik orbitaller daha sonra moleküler orbitalleri oluşturmak için kullanılmaktadır. Moleküler orbitaller basitçe atomik orbitallerin lineer kombinasyonlarıdır. Bu moleküler orbitaller daha sonra tüm molekül için gerçek bir n-elektronlu dalga fonksiyonunun bir yaklaşımı olarak bir araya getirilmişlerdir.

2.4. Hartree-Fock Teorisi

Ab initio kuantum kimyasal hesaplamalarının neredeyse tamamı Hartree-Fock teorisine dayanmaktadır. Hartree-Fock teorisi, n-elektronlu dalga fonksiyonlarını oluşturmak için Slater determinantlarını kullanmaktadır. Bir Slater determinanı, n-elektronlu dalga fonksiyonu olan ψ ile ifade edilmektedir. Burada ψ , tek-elektronlu X spin fonksiyonları ile tanımlanan bir elektron fonksiyonları matrisidir.

$$\psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} X_1(1) & X_2(1) & \dots & X_n(1) \\ X_1(2) & X_2(2) & \dots & X_n(2) \\ & & \ddots & \\ X_1(n) & X_2(n) & \dots & X_n(n) \end{vmatrix} \quad (2.4.1)$$

Slater determinantındaki her bir $X_i(j)$ terimi, bir j elektronunun koordinatlarının bir fonksiyonu olarak bir X_i spin orbitalini temsil etmektedir. Pauli dışlama ilkesine göre, Slater determinanı herhangi iki elektronun değişimine göre anti simetriktir; yani, her iki elektronunun değişimi dalga fonksiyonunun işaretinin değişmesine neden olmaktadır. Bundan dolayı Slater determinanı, tek elektronlu moleküler orbitallerin anti simetrik bir çarpımı olarak düşünülebilir.

Eşitlik (2.4.1)' de gösterilen her bir spin orbitali $X_i(j)$ 'nin kesin formunu belirlemek oldukça zordur. Bu fonksiyonların her biri, atomik orbitallerin lineer bir kombinasyonundan oluşan birer moleküler orbitallerdir. Minimal baz setine sahip homonükleer iki atomlu molekül gibi basit durumlar için moleküler orbitallerin biçimi de basittir. Ancak farklı yüklere sahip düzinelerce çekirdeği merkez alan, yüzlerce temel fonksiyonun olabileceği daha büyük moleküller için ise her bir moleküler orbitalin biçimi daha da karmaşık hale gelmektedir. Her moleküler orbital, her atomik orbitalin lineer bir kombinasyonudur ve bu kombinasyondaki atomik orbitallere atanan katsayılar kümesi ile tanımlanabilir. Ancak bu katsayıların değerleri bilinmemektedir.

Hartree-Fock teorisinin temel zorluğu bu katsayıların ve bunu yaparken de dalga fonksiyonunun tamamını oluşturan spin orbitallerinin kesin biçiminin belirlenmesinde yatmaktadır. Hartree-Fock Teorisinin fiziği, her elektronun diğer elektronlar tarafından yaratılan ortalama bir potansiyel alan boyunca hareket etmesine dayanmaktadır. Bu potansiyel alanlar ve elektronların dağılımını tanımlayan spin orbitalleri birbirine bağlıdır. Bu zorluk yinelemeli olarak ele alınır; öyle ki önce spin orbitallerinin formu tahmin edilir daha sonra bu tahmin edilen spin orbitallerin formu her bir elektron için potansiyel alanları belirlemek için kullanılır. Bu potansiyel alanlar daha sonra yeni bir spin orbitalleri kümesi oluşturmak için ve bu spin orbital kümesi de yeni bir potansiyel kümesi belirlemek için kullanılmaktadır. Bu süreç öz tutarlılığa ulaşılan kadar devam eder; yani bir spin orbitalleri kümesi bir potansiyeller kümesi üretene ve bu da neredeyse aynı spin orbitalleri kümesini üretene kadar devam eder. Bu spin orbitalleri kümesi daha sonra bir Hartree-Fock dalga fonksiyonu oluşturmak ve molekülün Hartree-Fock enerjisini belirlemek için kullanılmaktadır.

Hartree-Fock teorisi, herhangi bir molekülün elektronik enerjisinin yaklaşık %90'ını ortaya çıkarsada, neredeyse tüm kimyası son %10'a karşılık gelen enerjik bir pencerede gerçekleşmektedir. Bu kurtarılamayan enerji, elektronların hareketlerinin açıkça ilişkilendirilmesinden kaynaklandığı için korelasyon enerjisi olarak adlandırılmaktadır. Korelasyon enerjisi her zaman dengeleyicidir; yani herhangi bir molekülün Hartree-Fock enerjisi her zaman çok yüksektir (Szabo & Ostlund, 1989).

Kuantum kimyacılarının korelasyon enerjisini geri kazanmak için kullandıkları pek çok teknik bulunmaktadır. Bu teknikler çok çeşitlidir ve burada ayrıntılı olarak katagorize edilemeyecek kadar çoktur. Bu çalışmada, sadece yaygın olarak kullanılan korelasyon

yöntemlerinden birkaçı kullanılmıştır. Aşağıdaki bölümlerde bu çalışmada kullanılan yöntemler açıklamaktadır. (Szabo & Ostlund, 1989)

2.5. Konfigürasyon Etkileşim Teorisi

Konfigürasyon etkileşim yöntemi (CI), kavramsal olarak en basit elektronik yapı yöntemi olarak bilinmektedir. Bir CI dalga fonksiyonu, basitçe Hartree-Fock (HF) fonksiyonlarının lineer bir kombinasyonundan oluşmaktadır. Burada ki HF fonksiyonlarından her biri farklı bir elektronik yapı durumuna karşılık gelmektedir. Örneğin, CI hesaplamalarının çoğu, bir molekülün temel durumuyla başlar ve molekülün uyarılmış halleri üzerine eklenerek devam etmektedir. Böylece CI dalga fonksiyonu toplam olarak ifade edilebilir:

$$\psi_{CI} = c_0\psi_0 + c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots + c_n\psi_n \quad (2.5.1)$$

Eşitlik (2.5.1) den görüldüğü gibi tam bir CI dalga fonksiyonu ψ_{CI} , $c_i\psi_i$ teriminin toplamından oluşmaktadır; burada ψ , belirli bir elektronik durum için HF dalga fonksiyonu temsil etmektedir. Tipik olarak ψ_0 , temel elektronik durum için HF dalga fonksiyonudur ve sonraki $\psi_1 \dots \psi_n$ terimleri uyarılmış durumları temsil etmektedir. Bu uyarılmış durum dalga fonksiyonları, referans dalga fonksiyonu olan ψ_0 dalga fonksiyonları üzerindeki uyarma operatörlerinin etkisiyle üretilmektedir. Her bir ψ_i dalga fonksiyonunun ψ_{CI} 'ye olan katkısı, optimize edilmiş bir c_i katsayısı ile sağlanmaktadır. Kuantum sistemlerde atom ve moleküllerin fiziksel ve kimyasal özellikleri dalga fonksiyonu ile tanımlanmaktadır

Elektronik konfigürasyonları varsayımsal olarak incelendiğinde her bir elektronun kullandığı orbitaller kümesi tarafından yayılan ve tüm alan boyunca elektronların dağılımını tanımlayan olasılık fonksiyonlarının olduğu görülmektedir. Bu olasılık fonksiyonları kullanılarak tüm elektronların hareketleri matematiksel olarak açıkça ilişkilendirilmektedir. Burada kullanılan prensip dahilinde herhangi bir moleküle ait elektronik enerji tam olarak belirlenebilmektedir. Bir tam konfigürasyon etkileşim (FCI) hesaplamasının maliyeti, pratikte sistemin boyutu N ile $O(N!)$ olarak ölçeklendiği için, FCI hesaplamaları neredeyse her zaman caydırıcı derecede maliyetlidir. Bu nedenle, FCI

hesaplamaları yapılırken uyarılmış durumların yalnızca bir kısmının hesaba katılması yaygın olarak kullanılan bir yöntem haline gelmiştir. Yani, belirli uyarılmış durumlara ait tüm durumları dahil ederek bu hesaplamaların yapılması en olası yaklaşımdır. Örneğin, yaygın olarak kullanılan ve sadece belirli uyarılmış durumlar dahil edilerek yapılan bu CI hesaplamaları, temel durumu ve tüm tekli ve çiftli uyarılmış durumları (CISD) içerebilir. Bu hesaplamaların sonuçları yeterince tatmin edici değilse, hesaplamalara tüm üçlü uyarılmış durumları (CISDT), tüm dördü uyarılmış durumları (CISDTQ) vb. dahil ederek hesaplamalar iyileştirilebilir. Hesaplamaların maliyeti, dikkate alınan her ilave uyarım sınıfıyla birlikte önemli ölçüde artar ve FCI enerjisine yakınsama yavaş olduğundan, üçlü uyarılmalardan fazlasını içeren CI hesaplamaları nadiren yapılmaktadır.

2.6. Birleştirilmiş Küme Teorisi (CC)

CI teorisini anlamak kolay olsa da CI hesaplamalarının FCI limitine doğru yavaş yakınsaması oldukça önemli bir sorundur. Buna ek olarak, sadeleştirilmiş CI hesaplamalarının boyut tutarsızlığı gibi bir dezavantajı da vardır. Başka bir deyişle, bir sistemin enerjisi sistemin boyutuyla orantılı bir şekilde ölçeklenmez. Örneğin, fiziksel olarak 1000Å ile ayrılmış iki su molekülünün enerjisi, tek bir su molekülünün enerjisinin iki katına eşit olmalıdır. Fakat sadeleştirilmiş CI teorisinde durum böyle değildir.

Bu noktada birleştirilmiş küme (CC) teorisi, CI teorisine hem boyut olarak tutarlı hem de uyarım sınıfıyla daha hızlı yakınsayan bir alternatif sunmaktadır. CI dalga fonksiyonunun lineer olduğu durumlarda, birleşik küme denklemleri üstel olarak ifade edilmektedir.

$$\psi_{CC} = e^{\hat{T}} \Phi_0 \quad (2.6.1)$$

Burada birleşik küme dalga fonksiyonu olan ψ_{CC} , Hartree-Fock deneme dalga fonksiyonu Φ_0 , toplam küme operatörü ise $\hat{T}$ ile ifade edilmektedir. Eşitlik (2.6.1)'deki toplam küme operatörü $\hat{T}$, uyarım sınıfına karşılık gelen küme operatörlerinin lineer bir toplamıdır. Örneğin, tüm tekli ve çiftli uyarımları içeren bir birleşik küme dalga fonksiyonu;

$$\hat{T} \equiv \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_n \quad (2.6.2)$$

burada $\hat{T}_n$, tüm n'inci dereceden uyarımları kapsayan küme operatörüdür. $\hat{T}_n$ 'nin kesin biçimi ve Eşitlik (2.6.1)'in türetilmesi oldukça karmaşık ve zordur (Crawford & Schaefer, 2000). Tam birleşik küme açılımı, matematiksel ve fiziksel olarak tam konfigürasyon etkileşimi açılımına eşdeğerdir. FCI gibi, bir FCC hesaplaması da tüm korelasyon enerjisini içerir ve belirli bir prensip dahilinde bir sistemin tam olarak elektronik enerjisini vermektedir. Yine FCI gibi FCC de sistem boyutu ile faktöriyel olarak ölçeklenmektedir ve bu nedenle sadece çok küçük sistemler için uygundur. Sonuç olarak, CCSD, CCSDT yöntemleri oldukça popüler yöntemlerdir. Bu yöntemler, boyutların tutarlı olmaları bakımından genellikle benzer kesilmiş CI yöntemlerinden daha üstündür. Buna ek olarak, hesaplamalara uyarılma seviyeleri eklendikçe, birleşik küme enerjisi, konfigürasyon etkileşim enerjisinden daha hızlı bir şekilde FCC limitine yaklaşmaktadır. Bu durum, CC genişlemesinin nominal sırasına dahil edilmeyen bazı uyarılmış durumları dolaylı olarak içeren birleşik küme denklemlerinin yapısından kaynaklanmaktadır.

Bu etki CI teorisinde mevcut değildir. Örneğin hem CCSD hem de CISD hesaplamaları tüm tekli ve çiftli uyarımları içerirken, CCSD hesaplaması, birkaç üçlü ve dörtlü uyarımları da içermektedir. Sonuç olarak CCSD hesaplamaları CISD hesaplamalarına göre biraz daha fazla korelasyon enerjisi elde edilmesini sağlamaktadır. Bu durum FCC /FCI limiti hariç her mertebede geçerlidir ve bu durum CC genişlemesinin CI teorisine göre daha hızlı yakınsamasına yol açmaktadır.

Birleştirilmiş küme teorisinin (CC), CI teorisine göre sadece bir dezavantajı vardır; CC denklemleri varyasyonel değildir. Varyasyonel kesilmiş CI denklemleri her zaman çok yüksek bir enerji verir; bu nedenle, hesaplamalara uyarılma seviyeleri eklendikçe CI enerjisi monoton olarak FCI limitine doğru yakınsar. Fakat CC denklemleri varyasyonel olmadığından, enerji FCC limitine yukarıdan veya aşağıdan, hatta salınımlı bir şekilde yakınsayabilir. Ancak bu durum hızlı yakınsama ve boyut tutarlılığı avantajları sayesinde önemsiz kabul edilerek ihmal edilmektedir (Hopkins, 2006).

2.7. Pertürbasyon Teorisi

Çoklu Cisim Pertürbasyon Teorisi, CI veya CC teorisine alternatif olarak sunulmuş bir teoridir. Pertürbasyon teorisi hem klasik hem de kuantum fiziğinde çok uzun bir geçmişe sahiptir. Farklı fiziksel sistemler için tasarlanmış çeşitli pertürbasyon teorileri

olsa da prensipte hepsi aynı temele dayanmaktadır. Sistemi tanımlayan bir dizi çözülmesi zor denklem, tam olarak çözülebilen bir kısım ve çözülemeyen bir kısım olarak ikiye ayrılmaktadır. Çözülemeyen kısmın bölümleri daha sonra tam olarak çözünen kısım bozmak için kullanılmaktadır. Pertürbasyon teorisine ne kadar çok çözülemeyen kısım dahil edilirse, sonuç o kadar kesin (ve aynı zamanda hesaplama açısından daha zorlu) bir çözüm haline gelmektedir. Kuantum kimyasında ise bu, gerçek Hamilton operatörünün bölünmüş olduğu anlamına gelmektedir:

$$E\psi = (H^0 + v)\psi \quad (2.7.1)$$

Eşitlikte tam olarak çözülebilen kısım olan H^0 ile Hamilton operatörü olan H arasındaki fark v ile gösterilir.

Uygulamada, pertürbasyon teorisi enerjileri, ilk terimin tam olarak çözülebilen kısmın enerjisini, sonraki terimlerin ise çözülemeyen kısım ile ilişkili pertürbasyonları temsil ettiği toplamlar olarak ifade edilmektedir. Hesaplamalara çözülemeyen kısım ne kadar çok dahil edilirse ifade o kadar çok terim içerecektir.

Kuantum kimyasında, Møller-Plesset Pertürbasyon Teorisi olarak bilinen, MBPT 'nin çeşitli varyantları kullanılmaktadır (Moller & Plesset, 1934). Çünkü MP pertürbasyon teorisi keyfi olarak (yani herhangi bir sıraya özgü olmadan) alınabilir. Bu durumda genel bir MP hesaplaması için ortak notasyon MP_n olarak ifade edilmektedir. Burada n , genişlemenin sırasını temsil etmektedir. MP_1 ile gösterilen birinci dereceden açılım, yani basitçe HF enerjisidir. Ek terimler ise elektron korelasyonunun toplam elektronik enerjiye katkısını temsil etmektedir. Teorik olarak, elektron korelasyon enerjisinin tümü, MP_∞ olarak adlandırılan sonsuz dereceden bir MP hesaplaması yapılarak geri kazanılabilir. Ancak pratikte böyle bir hesaplama mümkün değildir.

MP_n teorisinin en yaygın kullanılan varyantı MP_2 'dir. Bu ikinci dereceden açılımın çoğu sistemler için hem maliyet hem de hesaplamaların doğruluğu açısından iyi bir uyum sağladığı bilinmektedir. Kuantum kimyasal hesaplamalarda nadiren de olsa MP_4 ve bazen MP_5 de dahil olmak üzere daha yüksek dereceli açılımlar da kullanılmaktadır. Fakat, bu yöntemlerin MP_2 'ye göre çok daha maliyetli olmasına rağmen hesaplamaların doğruluğu genellikle maliyetteki bu artışla orantılı değildir. Ayrıca, MP_n serisinin bazı durumlarda ıraksadığı ve bu ıraksamanın sıradan kimyasal

türlerde çok düşük mertebede ortaya çıkabileceği görülmüştür. Başka bir deyişle, MP4 enerjisi (hesaplanması MP2 enerjisinden çok daha maliyetlidir) çok nadiren MP2 enerjisinden önemli ölçüde daha iyi sonuçlar verirken bazen de MP2 hesaplamalarına göre çok daha kötü sonuçlar verebilmektedir. Bu nedenle araştırmacıların bazıları MPn teorisinin kullanımının MP2 teorisi ile sınırlandırılması gerektiğini ve böylece hesaplamaların konfigürasyon etkileşimi veya birleşik küme teorisi kullanılarak yapılmasının daha doğru sonuçlar vereceğini tavsiye etmişlerdir (Olsen ve ark., 1996; Larsen ve ark., 2000; Leininger ve ark., 2000).

2.8. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory, DFT)

Temelde önceki bölümlerde açıklanan ab initio yaklaşımlardan farklı olan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, giderek daha popüler hale gelen bir elektronik yapı yöntemi olarak bilinmektedir. DFT' nin arkasındaki prensip basittir: Adından da anlaşılacağı gibi teori, bir molekülün elektronik yapısının, elektron yoğunluğunu tanımlayan matematiksel bir fonksiyonla tam olarak tanımlanabileceğini savunmaktadır (Hohenberg & Kohn, 1964; Kohn & Sham, 1965). Fakat bu fonksiyonun kesin formu tam olarak bilinmemektedir. Dahası, DFT teorisyenlerinin çoğu "gerçek" yoğunluk fonksiyonelinin kesin formunun hiçbir zaman bilinmeyeceğine inanmaktadır. Bunun yerine DFT teorisyenleri, moleküler özellikleri mümkün olduğu kadar doğru bir şekilde belirlemek için yoğunluk fonksiyonelleri yerine tasarlanmış olan çeşitli matematiksel formülasyonlar kullanmaktadırlar. DFT yöntemleri, fiziksel deneylerden elde edilen verilerle karşılaştırılarak optimize edilen parametreleri içerdiği için "yarı deneysel" bir yöntem olarak bilinmektedir. Sonuç olarak DFT yöntemleri tam anlamıyla bir ab initio yaklaşımlar değildir.

Yoğunluk fonksiyonellerinin geliştirilmesi ve iyileştirilmesi geniş ve karmaşık bir alan olduğundan DFT' nin çeşitli matematiksel biçimlerinin kapsamlı bir tartışması bu çalışmanın kapsamı dışındadır. Ancak bu çalışmada tartışılan molekülün fiziksel ve kimyasal özelliklerini tanımlamak için DFT' nin kullanılması önemlidir. Özellikle DFT yönteminde B3LYP hibrit yöntemi gibi yaklaşımlar son zamanlarda kullanılan en yaygın yöntem olmuştur. Bu nedenle bu çalışmada B3LYP hibrit yöntemi kullanılmıştır.

20. yüzyılın başlarında çalışılmaya başlanan kuantum mekaniği ile ilgili çalışmalar arasında en önemlileri Thomas-Fermi-Dirac modeli ve 20.yüzyılın ortalarında yenilenen ve kuantum kimyası için son derece önemli olan Slater'ın çalışmaları yer almaktadır. Kuantum mekaniğini kapsayan son çalışmalar ise yoğunluk fonksiyonel teori (Density Functional Theory /DFT) ile üretilen modeller olarak kabul edilmektedir. Yoğunluk fonksiyonel teori hesaplamalarında, elektron yoğunluğu fonksiyonlarından kaynaklanan elektron korelasyonunu da dikkate alınmaktadır (Foresman, 1993). Yani yoğunluk fonksiyonel teori daha önce de belirtildiği gibi aslında elektronik yapı yöntemlerinden biridir. 20. Yüzyılın ikinci yarısında yayınlanan, taban durumu enerjisini ile yoğunluğu belirleyen ve özgün fonksiyonları kullanan Hohenberg-Kohn teoremi de kuantum mekaniğinde kullanılan yöntemlerden bazılarının temelini oluşturmaktadır (Hohenberg & Kohn,1964). Fakat yine de Hohenberg-Kohn teoremi sistemin taban durumu yoğunluğu hakkında kesin bir bilgi vermez. Kohn ve Sham'ın 1965 yılında, bu yönteme bağlı kalarak ve DFT modelinin doğasını değiştirmeden detaylı bir şekilde hesaplamaları geliştirmişlerdir (Kohn & Sham, 1965).

Atom ve moleküllerin elektronik yapılarıyla ilgili olan Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), 20. yüzyılın sonlarından günümüze kadar bilim camiasında dikkatleri üzerine toplayan, önemli bir yöntem olmuştur (Parr, 1983). DFT bazı yönleriyle ab initio yöntemlerinden olan HF, MPN, ve CI'a benzemektedir. Örneğin DFT hesaplamalarında kullanılan veri sayısı yaklaşık olarak HF (Hartree Fock) yöntemlerinin ihtiyaç duyduğu veri sayısına eşittir. Moleküler bir sistemde bulunan elektronların birbirleri arasında tepki oluşması sonucu birbirlerinin hareketlerini etkilemektedirler. DFT methodu, hesaplamalarına işte bu elektron korelasyonunu da ilave ettiğinden dolayı, son derece ilgi çekici olmuştur. Fakat Hartree Fock yöntemi ile yapılan hesaplamalarda elektron korelasyonunu ortalama düzeyde hesaba katıldığından yeterince hassas hesaplamalar yapılamaz. Yani HF yönteminde her bir elektron ortalama elektron yoğunluğuna göre tepki gösterirken, yoğunluk fonksiyonel teorisinde bu durum zıt spinli elektron çiftlerinin anlık etkileşmelerini hesaba katan elektron korelasyonlarının ele alınmasıyla hesaplanır (Foresman, 1993). Bu da DFT yönteminin araştırmacılara sağladığı önemli bir avantajdır. Atomların oluşturduğu herhangi bir moleküler sistem kuantum mekaniksel olarak, yoğunluk fonksiyonel teorisi ile ayrıntılı bir şekilde tanımlanabilir (Wimmer, 1997).

Ayrıca hesaplama süresinin de diğer ab initio yöntemlere göre daha kısa olması da DFT yönteminin son yıllarda daha fazla tercih edilmesine sebep olmuştur.

DFT ve HF yöntemler arasında bazı farklılıklar da bulunmaktadır. N elektronlu bir sisteme ait dalga fonksiyonu Hartree Fock teorisinde Slater determinantı yardımıyla oluşturulur. Slater determinantı N elektronlu moleküler bir sisteme bağlı olarak yazıldığından N adet tek elektronlu dalga fonksiyonu setinden oluşur. Yani HF teorisi N elektronlu dalga fonksiyonunun tamamını dikkate alarak hesaplama yaparken Yoğunluk fonksiyonel teorisi ise sistemin toplam elektronik enerji ve elektronik yoğunluk dağılımı ile ilgilenmektedir (Leach, 2001).

Hartree Fock modelinde, moleküler bir sistemin enerjisi dalga fonksiyonuna bağlıdır. Yoğunluk fonksiyonu teorisinde (DFT) ise sistemin, moleküler sistemlerde bir elektronun belirli bir yerde bulunma ihtimalinin ölçüsü olan elektron yoğunluğuna (ρ) bağlıdır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamaları çok elektronlu dalga fonksiyonlarını $\psi(r_1, r_2, \dots)$ değil elektron yoğunluğunu $\rho(r)$ baz alarak yapılır. Dalga fonksiyonu temeline dayanan yaklaşımlarla elektron yoğunluğu temeline dayanan yaklaşımlar arasında bazı benzerlikler ve farklılıklar vardır. Bunlar sırasıyla aşağıda belirtilmiştir.

Tek elektronlu orbitaller, çok elektronlu sistemleri en temel yapı taşlarıdır ve bunlar DFT metodunda kullanılan orbitallere benzerler. Başka bir ifade ile çok elektronlu dalga fonksiyonları yöntemleri ile yoğunluk fonksiyonel teorisinin kullandığı orbitaller birbirlerine benzerler. Hem elektron yoğunluğu hem de çok elektronlu dalga fonksiyonunun kullandığı matris elemanları hemen hemen birbirinin aynı olan öz-uyumlu alan yaklaşımından (SCF/ Self-Consistent Field) oluşmaktadır. Moleküler sisteme ait Hamiltonyeni oluşturan öz-uyumlu alan yaklaşımı, ilk başta bazı tahmini dalga fonksiyonu kullanarak tasarlanmış olduğu Hamiltonyen için Schrödinger dalga fonksiyonunu çözmektedir (Deshmukh ve ark., 2011).

Çok elektronlu sistemlerde hesaplamalar yapılırken, sistemde bulunan her bir elektronun sistemdeki diğer elektronlar tarafından oluşturulan elektrostatik alan içerisinde bulunduğu düşünülür. Bunun nedeni çok cisim problemini etkili bir potansiyel altında tek elektronlu Schrödinger denklemine indirgemektir. Burada elektronların yük dağılımı öz-uyumlu alan yaklaşımı kullanılarak oluşturulmaktadır. Genel olarak bu durum DFT metodu ile ifade edilmektedir.

Yoğunluk fonksiyonel teoride elektron yoğunluğunun matematiksel fonksiyonları kullanılarak elektron korelasyonlarının hesaplanması amaçlanır. Yoğunluk fonksiyonel teori fonksiyonları, moleküler bir sistemin elektronik enerjisini hesaplarken sistemin enerjisini, kinetik enerji (E_T), elektron-çekirdek etkileşmesi (E_V), Coulomb itmesi (E_C) (elektron-elektron) ve değiş tokuş enerjisi (E_{XC}) olmak üzere birkaç parçaya ayırır. Burada elektron-elektron etkileşmesinden geriye kalan kısmı değiş-tokuş etkileşmesi (exchange) ifade etmektedir. Elektronik enerjinin toplamını oluşturan bu enerjiler aşağıda Eşitlik (2.8.1) de gösterilmiştir.

$$E = E_T + E_V + E_C + E_{XC} \quad (2.8.1)$$

Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun anti simetrik durumlarından kaynaklanan enerji değiş-tokuş enerjisi olarak adlandırılır. En çok kullanılan DFT yöntemleri arasında B3LYP hibrit yöntemi, PW91 (gradient-corrected) yöntemi ve yerel yoğunluk yaklaşımına bağlı olan VWN yöntemi bulunmaktadır.

2.8.1. B3LYP

DFT yöntemi HF metoduna göre, çok atomlu moleküler sistemlerde daha kısa sürede hesaplama yaptığı için, kuantum mekaniğinde teorik olarak yapılan çalışmalar yoğunluk fonksiyonel teorisi yönteminin geliştirilmesine yönelik olmuştur. Bu bağlamda, Karma yoğunluk fonksiyonu yöntemi de hem değiş tokuş hem de korelasyon etkileşimlerini hesaba katarak moleküler sistemin enerjisini yeniden düzenleyen bir yöntem olarak düzenlenmiştir. Yoğunluk fonksiyonu ile ilgili yapmış oldukları çalışmalarla bilinen Hohenberg ve Kohn, elektron yoğunluğunun Hamiltonyen operatörünü, dolayısıyla sistemin tüm özelliklerini belirlediğini bildirmişlerdir. (Hohenberg & Kohn, 1964). DFT yöntemlerinden biri olan B3LYP günümüzde araştırmacılar tarafından sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerini de ele alan bu yöntem hibrit (karma) model olarak bilinir (Tomberg, 2013). Değiş tokuş (E_{XC}) enerjisi, hem spin yoğunluklarına hem de spin yoğunluklarının gradyanlarına bağlıdır. Eşitlik (2.8.1.1)' de gösterilmiştir.

$$E_{XC}(\rho) = \int f [\rho_{\alpha}(\vec{r}), \rho_{\beta}(\vec{r}), \nabla \rho_{\alpha}(\vec{r}), \nabla \rho_{\beta}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (2.8.1.1)$$

Burada sistemin toplam elektron yoğunluğu ρ , spin yoğunlukları ($\rho_{\alpha} + \rho_{\beta}$), ρ_{α} , α (elektron spini yukarı doğru $\uparrow$), β spin yoğunlukları (elektron spini aşağı doğru $\downarrow$) ise ρ_{β} ile ifade edilmiştir. Yoğunluk fonksiyonel teorisinde kullanılan fonksiyon çeşitleri Local Exchange Correlation ve Gradient-Corrected fonksiyonları olarak bilinen, traditional (geleneksel) ve hibrit fonksiyonlar olmak üzere ikiye ayrılır. Eşitlik (2.8.1.1)' de gösterilen ve sadece ρ ya bağlı olan fonksiyonlar Local fonksiyonlar, $\nabla \rho$ ile gösterilen gradyanlı fonksiyonlar ise Gradient-Corrected fonksiyonlar olarak adlandırılır. Becke bu konuyu 1988 yılında bir çalışmada ele almış ve değiş-tokuş fonksiyonları üzerinde çalışmıştır (Becke, 1988). Lee, Yang ve Parr correlation-enerji formülünü geliştirerek enerji ifadesinin daha anlaşılır olmasını sağlamışlardır (Lee & Yang Y; Parr, 1988). Bu çalışmaların sonucunda da B3LYP karma DFT modeli oluşturulmuştur. Literatürde bu konu ile ilgili yapılan teorik çalışmaların sayısına bakıldığında bu modelin hesaplamalı kimya için çok önemli olduğu açıkça görülmektedir (Yanai ve ark, 2004). Bu modelde, enerji ifadeleri üzerine yapılan çalışmalar sırasıyla aşağıdaki gibidir. Değiş tokuş korelasyon enerjisi (EXC), aynı spinli etkileşimleri temsil eden EX değiş tokuş (exchange) ve zıt spinli etkileşimleri temsil eden EC korelasyon (correlation) enerjileri olarak iki kısımda yazılabilir.

$$E_{XC}(\rho) = E_x(\rho) + E_c(\rho) \quad (2.8.1.2)$$

sadece ρ ya bağlı olan Local Exchange fonksiyonları tarafından oluşturulan yerel yoğunluk yaklaşımı (Local Density Approximation – LDA) elektron gazının değiş-tokuş enerjisini açıklamak için düzenlenmiştir. Aşağıdaki eşitlikte bu yaklaşıma ait enerji ifadesi gösterilmiştir.

$$E_X^{LDA} = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} d^3\vec{r} \quad (2.8.1.3)$$

Becke 1988 yılında Eşitlik (2.8.1.3)'de gösterilen değiş tokuş enerji ifadesini de içeren yeni bir gradient-corrected değiş tokuş enerji eşitliği elde etmiştir. Bu yeni enerji LDA değiş tokuş enerjisinden integral ifadesinin çıkarılmasıyla oluşur. Eşitlikte $x=\rho^{4/3}$

$|\nabla\rho|$, γ ise Becke 'nin belirlediği gaz atomlarının değiş tokuş enerjilerine uygunluğu için seçilen parametredir.

$$E_X^{BECKE88} = E_X^{LDA} - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1+6\gamma \sin^{-1} x)} d^3\vec{r} \quad (2.8.1.4)$$

Becke tarafından oluşturulan ve LDA yaklaşımının yeniden düzenlenmiş halinin matematiksel ifadesi olan Eşitlik (2.8.1.4)'deki x ifadesinde elektron yoğunluğunun gradyan ifadesinin bulunmasından dolayı eşitlikte Gradient-Corrected fonksiyonlarının da bulunduğu çıkarımı yapılabilir. Bunun sonucunda yoğunluk fonksiyonel teorisi fonksiyonlarına GGA yaklaşımının (Generalized Gradient Approximation /Gradient Corrected Methods) uygulandığı düşünülebilir. Buna ek olarak literatürdeki çalışmalar incelendiğinde daha farklı gradient-corrected korelasyon fonksiyonların da bulunduğu görölse de bu çalışmada teorik hesaplamalar B3LYP yöntemi kullanılarak yapıldığı için özellikle bu yöntem ele alınmıştır. Hartree Fock (HF) Yönteminde bulunan değiş- tokuş (EX) enerji ifadesi bulunurken buna benzer bir şekilde Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi yöntemindeki enerji ifadesinde de değiş-tokuş+korelasyon enerjisi (EXC) ifadesi bulunmaktadır. Becke tarafından bu her iki yöntemde bulunan enerji ifadeleri birlikte düzenlenerek *EXC KARMA* enerji ifadesi türetilmiştir. Bu enerji ifadesinde her iki yöneme ait enerji ifadeleri birlikte kullanıldığından karma olarak adlandırılmıştır. *EXC KARMA* enerjisi aşağıdaki şekilde ifade edilir;

$$E_{XC}^{KARMA} = c_{HF} E_X^{HF} + c_{DFT} E_{XC}^{DFT} \quad (2.8.1.5)$$

burada c ile gösterilen değerler sabitleri temsil etmektedir. B3LYP karma modeline ait enerji ifadesinin son Eşitlik (2.8.1.6.) ile açık bir şekilde ifade edilmiştir. Eşitlik (2.8.1.6.)'de bulunan c_0 , c_x , c_c sabitlerin değerleri sırasıyla 0.20, 0.72, 0.81 olarak alınmıştır. 1980 yılında VWN3 EC, polarize spin durumları için geliştirilen ve başka bir yaklaşıma ait olan korelasyon enerjisini ifade etmektedir (Vosko, S.H., ve ark., 1980, Slater, J.C., 1930).

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_X^{LDA} + c_0(E_{XC}^{DFT} - E_{LDA}^X) + c_X\Delta E_{B88}^X + E_C^{VWN3} + c_C(E_C^{LYP} - E_C^{VWN3})$$

(2.8.1.6)

Bu ifade Becke'nin 3 parametre formüllü olarak bilinir ve Gaussian paket programında teorik hesaplamalarda bu fonksiyonu kullanmak için B3LYP anahtar kelimeleri gerekmektedir.

2.8.1.2. Temel (Basis) Set

Atom ya da molekülde bulunan elektronların atomik ya da moleküler orbitallerdeki dağılımları elektron konfigürasyonu olarak tanımlanmaktadır. Teorik hesaplamalar yapılırken atom veya moleküler yapıya ait elektron konfigürasyonu tanımlanmalıdır. Çünkü incelenecek olan atom veya moleküler yapıda bulunan elektronlar ve bu elektronların birbirleri ile olan etkileşimleri ele alınarak, bu atom veya moleküle ait elektronik özellikler ayrıntılı olarak incelenebilir.

Atomik ya da moleküler sistemlerin yapısında bulunan elektronların atom çekirdeği etrafındaki yörüngelerde bulunma ihtimalinin en fazla olduğu hacimsel bölgeler orbital olarak tanımlanır. Atomik orbitaller ise elektronların davranışlarını tanımlamak için kullanılan matematiksel fonksiyonlardır. Seçilen teorik modelde atomik orbitallerin lineer kombinasyonları (Linear combination of atomic orbitals /LCAO) ise moleküler orbitalleri oluşturur.

Kuantum mekaniğinde moleküler orbitalleri hesaplamalarında atomik orbitallerin süperpozisyonlarını inceleyen yöntem, atomik orbitallerin lineer kombinasyonları olarak tanımlanır. Bir molekül ister aynı türdeki ister farklı türdeki atomlardan oluşsun, bu sistem için artık moleküler orbitalden bahsetmek gerekir. Çünkü; bir molekül oluşurken atomlar gerekli bağ mesafesinde birbirlerine yaklaştıklarında atomik orbitaller birbirlerine karışarak moleküler orbitalleri oluşturur. Atomik orbital ve moleküler orbital arasındaki temel farklar, atomik orbitallerin bir elektronun atomun yapısında nerede bulunduğunu, moleküler orbitallerin ise elektronun molekülün tamamında nerede bulunduğunu göstermesidir. Atomik orbitaller s, p, d ve f olarak adlandırılırken, moleküler orbitaller bağlanma ve anti-bağlanma olarak adlandırılır.

Dalga fonksiyonları kullanılarak moleküler bir sistemin yapısında bulunan elektronların konfigürasyonu oluşturulur. Atomik orbitallerin biçimleri ise dalga fonksiyonları ile ifade edilir. Kuantum mekaniksel yöntemler yardımıyla incelenen moleküler sistemlere ait dalga fonksiyon takımları kullanılarak basis setler oluşturulur.

Basis setler, kısmi diferansiyel denklemleri matematiksel denklemlere dönüştürerek teorik olarak yapılan hesaplamalarda denklemlerin daha kullanışlı hale gelmesine sebep olur ve teorik hesaplamalarda kolaylık sağlarlar. Başka bir deyişle basis setler bir moleküler orbitallerin matematiksel gösterimidir. Kuantum mekaniğine göre moleküler yapıda bulunan elektronların hareketleri uzayda belirli bölgeler içerisinde sınırlandırılmıştır. Basis setlerin bir diğer yorumu ise, moleküler yapıdaki her bir elektronun uzayda sınırlandırıldığı bölge olarak düşünülebilir. Yani teorik hesaplamalarda kullanılan basis set ne kadar büyük olursa moleküler yapıda bulunan elektronlar daha geniş bölgede hareket edeceğinden dolayı sonuçlar gerçek moleküler orbitallere daha yakın olacaktır. Kuantum mekaniksel yöntemlerle yapılan hesaplamaların tamamında basis set seçilmesine gerek yoktur. Çünkü; bazı yöntemler kendi bünyesinde basis set bulundururken (örn; PMn, n=3,6), Ab initio ve DFT gibi yöntemlerle hesaplama yapabilmek için basis set seçilmesi gerekir. Teorik hesaplamalarda kullanılan programların hesaplama süresi, moleküler yapı için seçilen basis set ve molekülün atom sayısına göre değişmektedir. Kuantum mekaniksel hesaplamalarda sıklıkla kullanılan bu basis setler oluşturulurken bazı fonksiyonlar kullanılır. Atomik orbitaller ise kullanılan bu fonksiyonlara göre isimlendirilir. Slater tipi orbitallerde (STO) Slater fonksiyonları, Gaussian tipi orbitallerde (GTO) Gaussian fonksiyonları kullanılmaktadır (Slater, 1930). Bu orbital türleri ile yapılan hesaplamaların çoğunda tek veya iki atomlu sistemlerin dalga fonksiyonları kullanılır. GTO'lara göre STO'lar atomik orbitalleri daha detaylı olarak ele almaktadırlar. Ancak teorik hesaplamalarda GTO'ların STO'lara göre çok daha kolay olması gaussian tipi orbitallerin avantajlı olduğu bir durumdur. Örneğin; bir orbitali tanımlamak için yapılan hesaplamalarda birden fazla GTO kullanılması ve sonuçların birleştirilmesi sadece bir tane STO ile yapılan hesaplamalardan çok daha hızlıdır. Bu yüzden Slater tipi orbitaller tanımlanırken birkaç tane Gaussian tipi orbital birleştirilerek kullanılmaktadır.

Bu tür hesaplamaları moleküler sistemler için yapmak çok zor olmasına rağmen bilgisayarlar yardımı ile bu zorluklar aşılabilmektedir. Kuantum mekaniksel yöntemlerle

yapılan hesaplama sonuçlarının doğruluğu ve deneysel verilerle uyumlu olmasında seçilen basis set son derece önemlidir. Doğru basis seti seçimi hem hesaplamaların daha kısa sürede bitmesine hem de anlamlı sonuçlar çıkmasına neden olur. Teorik programların yapısında hazır bulunan basis setleri vardır. Molekülün yapısına ve hesaplama türüne uygun olan basis setleri, teorik programların içinde tanımlanmış olan baz setleri arasından seçilebilir. Gaussian programı içerisinde, temel fonksiyonların çeşitlerine ve sayılarına bağlı olarak sınıflandırılan çok çeşitli basis set bulunmaktadır. Gaussain programında bulunan ve en çok tercih edilen basis set çeşitleri ve sembollerle gösterimleri (notasyonları) şunlardır.

Minimal basis set: atomların her biri için gerekli olan temel fonksiyonlar minimum sayıda kullanılmaktadır. Minimal basis setler oluşturulurken Gaussian fonksiyonlarının kullanılmasının nedeni; atomik orbitaller sabit büyüklüktedir ve hesaplamaları yaparken Slater orbitallerini matematiksel olarak tek başına kullanır. Dolayısı ile bu durum hesaplamaları zorlaştırır ve bundan dolayı uygun bir basis set değildir. n tane Gaussian tipi orbital kullanılarak oluşturulan Slater tipi orbitaller STO-nG şeklinde sembolleştirilebilir ($n=2\dots6$). Örneğin basis set için 5 tane Gaussian fonksiyonu kullanılırsa basis setin sembol gösterimi STO-5G şeklinde olacaktır. Buradaki 5G kısaltması, STO-5G basis seti için 5 tane Gaussian fonksiyonu kullanılan Slater Tipi Orbitali olduğunu ifade eder. Küçük moleküllerde kantitatif sonuçlar elde etmek için kullanılan minimal basis setler, büyük moleküllerde ise kalitatif sonuçlar elde etmek için kullanılır.

split-valans basis set: büyüklükleri çekirdek ve valans elektronlarına bağlı olarak farklılık gösteren temel fonksiyonlar kullanılır. Bu temel fonksiyonlar her bir valans orbitali için en az iki tane olmalıdır. split-valans basis setlerde minimal basis setlere göre çok daha fazla sayıda fonksiyon kullanılmaktadır. Başka bir açıdan bakılacak olursa eğer moleküler sistemde bulunan her bir atoma ait temel fonksiyon sayısının artırılması daha büyük basis setlerin yapılabilmesine olanak tanır. “K-L-M-G” şeklinde sembolize edilen split-valans basis setinde bulunan;

K: sp tipi iç kabuk Gaussian orbital sayısını,

L: s ve p tipi iç valans Gaussian orbital sayısı,

M: s ve p tipi dış valans Gaussian orbital sayısını,

G ise Gaussian ifadesini temsi eder.

Her bir atomik orbitalde iki farklı büyüklükte fonksiyon kullanılan ve bu atomik orbitallerin lineer kombinasyonlarından oluşan basis setler Double-zeta split valans basis set olarak adlandırılır. Her bir atomik orbital için 3 farklı büyüklükte fonksiyon kullanılan basis setler (6-311G) ise triple-zeta split valans setler olarak adlandırılır. Yani orbitallerin büyüklükleri değiştirilmek isteniyorsa split valans basis setlerde kullanılan fonksiyonların sayısının artırılması yeterlidir. Fakat bu orbitallerin şeklinde herhangi bir değişikliğe sebep olmaz.

polarize basis set: Karbon atomlarına d fonksiyonunu, geçiş metallerine f fonksiyonunu ve hidrojen atomuna p fonksiyonlarını ilave edebilen polarize basis setler hesaplamalara açılal momentumu da ilave ettiğinden dolayı split valans basis setlerde görülen sınırlamaları ortadan kaldırır. Genel olarak orta büyüklükteki moleküler sistemlerin hesaplamalarında polarize basis setler kullanılır. Polarize basis setlerin sembol gösterimi 6-31G(d,p) veya 6- 31G** şeklindedir. Bu iki gösterimden de görüldüğü üzere polarize basis setlerde bazen p, d, f gibi harfler yerine * işareti de kullanılabilir. Polarize fonksiyonların temel setlerde kullanımı ile atomların bir araya gelerek moleköl oluşturma sürecinde bağlanmada kullanılan orbitallere esneklik kazandırdığı düşünülebilir.

difüz fonksiyonlu basis set: s ve p tipi fonksiyonların daha büyük versiyonlarının kullanıldığı difüz fonksiyonlu basis setlerde, adından da anlaşılacağı üzere difüz fonksiyonlar da kullanılır. Yani burada kullanılan fonksiyonlar standart valans büyüklükteki fonksiyonlardan daha büyüktür. Kullandığı fonksiyonlardan kaynaklı olarak bu basis setler orbitallerin uzayda daha geniş alanlarda sınırlandırılmasına sebep olur. Elektronların çekirdekten uzakta olduğu sistemler için difüz fonksiyonlu basis setler büyük öneme sahiptir. Difüz fonksiyonlu basis setlerin sembol gösteriminde bulunan + işareti basis setlere difüz fonksiyonlarının ilave edildiğini gösterir. Yani; 6-31G(d) basis setinin 6-31*G(d) şeklinde gösterimi, ağır atomlar için kullanılan basis sete difüz fonksiyonlarının eklendiğini göstermektedir. Eğer bu basis set bir + daha eklenerek yazılırsa 6-31**G(d) bu durumda hidrojen atomlarına da difüz fonksiyonları ilave edilmiştir denir. Hidrojen atomlarına da eklenen difüz fonksiyonları hesaplama sonuçlarının hassaslığı açısından nadir de olsa önemli ölçüde farklar oluşturmaktadır

2.9. Moleküllerarası Etkileşim Enerjisi

Moleküller arası etkileşimler, moleküllerin yapılarını ve özelliklerini belirlemek için kullanılan oldukça önemli bir yöntemdir. Örneğin faz geçişleri, solvent etkileri, protein katlama işlemleri, DNA-protein ve protein-protein etkileşimleri bunlardan sadece bir kaçıdır. Geçtiğimiz yıllarda, kovalent olmayan çok cisim (MB) etkileşimleri, çoğunlukla çok cisim polarizasyonuna odaklanarak kapsamlı bir şekilde incelenmiştir (Elrod & Saykally, 1994; Lao, 2015; Cisneros ve ark., 2016; Hermann, 2017). Her ne kadar çok cisimli dağılımın önemi hakkındaki tartışmalar hala devam etse de günümüzde polarizasyonun doğada çok cisimli olduğu ve çok cisimli polarizasyonun moleküler kümelerdeki toplam etkileşim enerjilerine ve kristallerdeki yapışma enerjilerine önemli bir katkıda bulunabileceği iyi bilinmektedir. Çok cisim dağılımını hesaplamaya yönelik yaklaşımlar iki geniş kategoride gruplandırılabilir:

Birinci yaklaşım Rayleigh-Schrödinger pertürbasyon teorisine (RSPT) dayanır ve genellikle etkileşim enerji operatörünün çok kutuplu bir genişlemesiyle birleştirilir. Bu teorik çerçevede, pertürbasyon açılımının üçüncü mertebesinde toplamsal olmayan bir dağılım ortaya çıkmaya başlar. Dispersiyonun "toplamsal olmayan etkileri" ilk olarak Axilrod ve Teller (Axilrod & Teller, 1943; Muto, 1943) tarafından ve bunlardan bağımsız olarak da Muto (Muto, 1943) tarafından tanımlanmıştır. Bu yazarlar, üç cisimli üç dipollü dağılım enerjileri için, günümüzde ATM üç cisimli dispersiyon olarak anılan açık bir ifade geliştirmişlerdir. Stogryn, N tane asimetric molekülden oluşan bir sistem için üçüncü dereceden etkileşim enerjisini formüle etmiştir (Stogryn, 1971.). Daha sonra Piecuch, üçüncü dereceden etkileşim enerjisini küresel tensör formalizmiyle genişletmiştir (Piecuch, 1986). Ancak bu yaklaşımlar, toplam çok cisimli dağılım etkileşiminden ziyade açık üç cisimli dağılım ifadeleriyle sınırlı kalmıştır. Bu açıdan bakıldığında, Tkatchenko ve arkadaşları tarafından geliştirilen ve Tkatchenko-Scheffler (TS) van der Waals yöntemini klasik elektrodinamikten öz-uyumlu bir perdeleme denklemiyle birleştirerek çok cisim dağılımını yakalayan ve son zamanlarda oldukça popüler olan çok cisim dağılım (MBD) (Tkatchenko ve ark., 2012) yönteminden bahsedilmelidir.

Bununla birlikte, MBD yönteminde "cisim" terimi bir atom iken, moleküller arası etkileşimler topluluğunda "cisim" terimi genellikle tek bir molekülü ifade eder (bileşen monomerlerinin atom olduğu metalik kristaller bir istisna olabilir). Terimlerdeki bu

önemli farklılık, diğer yöntemlerden elde edilen çok cisim dağılım etkileşimlerinin MBD yöntemiyle doğrudan karşılaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Bu zorluğa Jankiewicz ve arkadaşları tarafından yakın zamanda yayınlanan bir makalede de dikkat çekilmiştir. Çalışmalarında DFT-D şemasının MBD versiyonunun, yoğunluk fonksiyonel yöntemlerinin doğasında olan eksiklik nedeniyle üç cisim/çok cisim dağılımını doğru bir şekilde tahmin edemediğini göstermişlerdir (Jankiewicz ve ark., 2018).

Çoklu cisim dağılımını tahmin etmeye yönelik ikinci bir yaklaşım, çok cisimli etkileşim enerjisinin, N molekülü bir sistemin toplam etkileşim enerjisinden monomer ve dimer etkileşim enerjilerinin çıkarılmasıyla hesaplandığı süpermoleküler yaklaşımdır. Moleküller arası potansiyel enerji yüzeyleri, ilgili potansiyel enerji yüzeyleri üzerinde doğru minimum noktayı oluşturduklarını doğrulamak için bu yöntemle iyice araştırılır. Atomik ve moleküler sistemler için moleküller arası potansiyel enerji, geniş bir mesafe aralığı için hesaplanabilir. Moleküler kümelerde etkileşime giren moleküller kısa mesafelerde kimliklerini kaybederler. Bu nedenle sistemin 'süpermoleküler' olarak düşünülmesi ve iyi izole edilmiş moleküllerle çalışılması gerekir. Bu çalışmalarda varyasyon yöntemleri araştırılmıştır (Tezer ve ark., 2009) . Moleküller arası etkileşim enerjisi, 'süpermoleküler sistemin' toplam enerjisi ile onu oluşturan izole edilmiş moleküllerin enerjilerinin toplamı arasındaki fark olarak tanımlanmıştır (Tezer ve ark., 2009). Etkileşim potansiyel enerjileri, elde edilen toplam enerji değerleri kullanılarak hesaplanabilir. Daha sonra atom ve moleküllerin moleküller arası potansiyel enerjisinin hesaplanması genellikle aşağıdaki formülle yapılır:

$$\Delta E_{\text{int}}(AB) = E_{AB} - (E_A + E_B) \quad (2.9.1)$$

Burada E_{AB} dimer molekülün enerjisi, E_A ve E_B enerjileri ise monomer moleküllerinin geometri optimizasyonlarına ait enerjileri temsil etmektedir (Tezer ve ark., 2009; Kaplan ve ark., 2000; Kaplan ve ark., 2002).

Çok cisimli dağılım yalnızca pertürbasyon teorisinin üçüncü derecesinde ortaya çıkmaya başladığından, yaygın olarak kullanılan korelasyon yöntemi Möller-Plesset 2. dereceden pertürbasyon teorisi (MP2) çok cisimli dağılımı yakalayamaz. Tek ve çift parçacık operatörleri artı pertürbatif yinelemeli olmayan üçlüler (CCSD(T)) içeren

birleşik küme yöntemi, çok cisimli dağılım etkileşimlerini yakalamak için daha genel olarak güvenilir bir teori düzeyidir. Süpermoleküler yaklaşım doğal olarak çok cisim etkileşimlerini yakalarken, pertürbatif yaklaşım (TS-MBD yöntemi hariç) yalnızca açık 3 cisim (veya belirli n cisim) terimlerini hesaplar. Aslında Stogryn (Stogryn, 1971) ve Piecuch (Piecuch, 1986) tarafından gösterildiği gibi, üçüncü dereceden pertürbasyon teorisinde ortaya çıkan bazı dağılım bileşenleri çiftli toplamsaldır. Ayrıca, üç cisim katkısını hesaba katan sadece ATM dağılımının dahil edilmesi birçok araştırmacı tarafından sorgulanmıştır. (Ambrosetti ve ark., 2014; Otero-de-la-Roza & Johnson, 2013; Kennedy ve ark., 2014) Ancak, çok cisimli dağılım etkileşimleri için açıkça doğru kıyaslama yapılması nadirdir. Çoklu cisim etkileşimlerine odaklanan en son kıyaslama çalışması Beran ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir (Řezáč ve ark., 2015) Burada çok cisim (bu durumda 3 cisim) etkileşimlerini incelemek için özel olarak yeni bir "3B-69" veri seti geliştirilmiştir. 3B-69 veri seti her biri üç farklı geometriye sahip 23 farklı trimerden oluşur. Etkileşim enerjilerine ilişkin kıyaslama sayıları, bileşik CCSD(T)/CBS yaklaşımı kullanılarak elde edilmiştir. (Tsuzuki ve ark., 2002; Jurečka & Hobza, 2002) ATM'nin üç cisim dağılım katkıları, başlangıçtan itibaren kuvvet alanı yöntemiyle tahmin edilmiştir. Jankiewicz ve arkadaşları tarafından yakın zamanda yapılan bir başka çalışmada üç cisim etkileşim enerjileri için çeşitli dağılım düzeltmeli DFT yaklaşımlarını incelenmiştir (Jankiewicz & ark., 2018). Bu çalışmanın amacı, küçük ama klasik moleküler kümelerde çok cisimli dağılımın davranışını incelemek ve çok cisimli hesaplamaya yönelik daha az maliyetli alternatif metodolojilerin geliştirilmesi için kullanılabilecek çok cisimli dağılım için kıyaslama sonuçları sağlamaktır. Literatürde moleküller arası etkileşimler için pek çok potansiyel önerilmiştir. Bunlardan bazıları sonraki bölümde verilmiştir.

3. YARI-DENEYSEL POTANSİYEL MODELLERİ

Deneysel olarak belirlenmiş parametrelere ve basit analitik gösterimlere sahip potansiyel modelleri, farklı fiziksel ve kimyasal problemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Torrens, 1987; Maitland ve ark., 1987; Watts & McGee, 1976). Basit bir potansiyel formu genellikle incelenen problemin analitik çözümüne izin vermektedir. Kural olarak, potansiyelin analitik bir gösterimi, farklı moleküller arası etkileşim türleri için en önemli katkıları seçen moleküller arası teorinin teorik kavramlarına dayanmaktadır. Son on yılda, yüksek hızlı bilgisayarların gelişmesi nedeniyle, çok sayıda parametreye sahip daha karmaşık analitik potansiyel fonksiyonları da uygulanmaya başlanmıştır. Potansiyel modelleri, kümelerin ve yoğun maddenin moleküler dinamiği ve Monte Carlo simülasyonu çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Aşağıda, yaygın olarak kullanılan bazı potansiyel modelleri sunulmuştur.

3.1. Katı-Küre Potansiyel Modeli

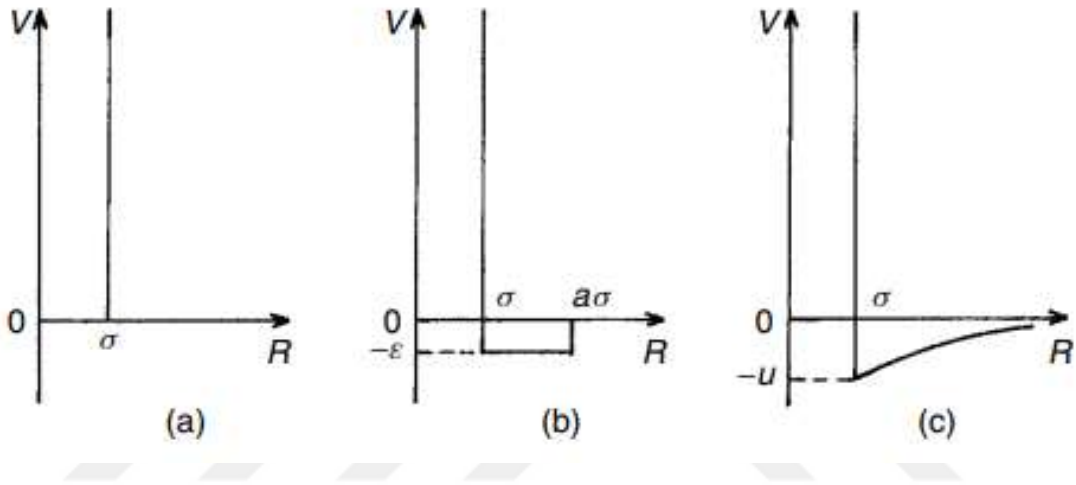
Katı küre potansiyel modeli, akışkanlar ve katıların istatistik mekanik teorisinde parçacıklar için kullanılan en basit potansiyel modelidir. Bu potansiyel modeli tek parametrelili bir potansiyel fonksiyonu ile tanımlanır.

$$V(R) = \begin{cases} \infty & R \leq \sigma \\ 0 & R > \sigma \end{cases} \quad (3.1.1)$$

Burada σ kürenin yarıçapıdır (Şekil 3.1.1.(a)). Bu potansiyel, yaygın olarak nitel bir sonucun yeterli olduğu problemler için kullanılmaktadır. Örneğin, katıların ısıtılmasından kaynaklanan atomik yer değiştirme çalışmalarında, Katı küre potansiyelinin uygulanması, yer değiştiren atomların sayısının ve enerji dağılımının büyüklük sırasının tahmin edilmesine olanak tanır. Bu problemde, σ parametresi bir katıyı bombardıman eden parçacıkların enerjisinin bir fonksiyonu olarak düşünülebilir. İdealleştirilmesine rağmen, Katı Küre potansiyelinin sıvı halin simülasyonunda da oldukça faydalı olduğu görülmüştür.

Katı küre potansiyeline genellikle çekici bir terim eklenir. En basit haliyle bu, derinliği ve genişliği σ ($a - 1$) olan dikdörtgen bir kuyu olarak tanımlanabilir (Şekil 3.1.1.(b)):

$$V(R) \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ -\varepsilon & \sigma < r \leq a\sigma \\ 0 & r > a\sigma \end{cases} \quad (3.1.2)$$



Şekil 3.1. 1. Katı Küre Potansiyeli (Kaplan, 2006)

Eşitlik (3.1.2) ile verilen potansiyelde a ve σ parametrelerinin olması atomların yerleştirme işlemi yapılırken esnekliği artırması nedeniyle, Eşitlik (3.1.1) ile verilen potansiyele göre daha avantajlıdır. Katı küre modelini çekimle daha gerçekçi bir şekilde birleştiren diğer bir potansiyel ise Sutherland potansiyelidir ($\infty - 6$) (Şekil 3.1(c)):

$$\begin{cases} \infty & R \leq \sigma \\ -u(\sigma/R)^6 & R > \sigma \end{cases} \quad (3.1.3)$$

burada u , $R = \sigma$ noktasındaki çekim değeridir.

3.2. Lennard–Jones (12-6) Potansiyeli

Lennard–Jones potansiyelinin genel formu aşağıdaki gibidir.

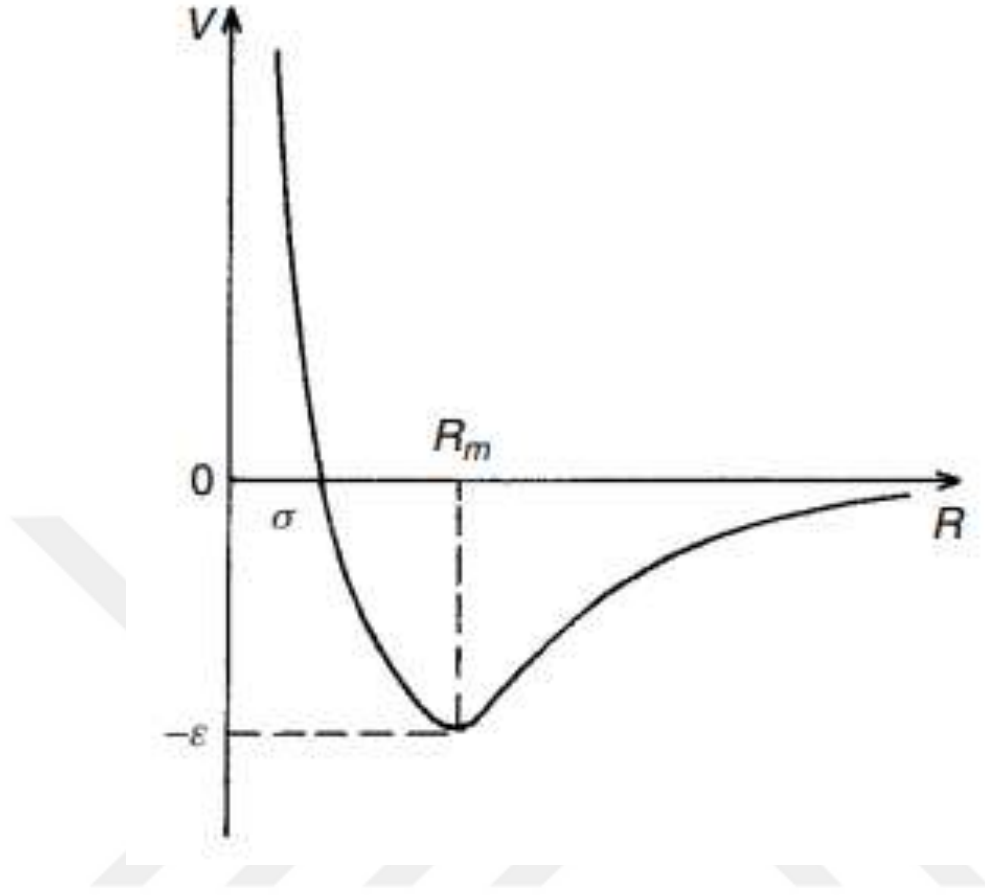
$$V(R) = \frac{\lambda_n}{R^n} - \frac{\lambda_m}{R^m} \quad (3.2.1)$$

Lennard-Jones (Lennard-Jones, 1924) tarafından İlk olarak bazı gazların virial katsayılarını ve termodinamik özelliklerini incelemek için önerilen bu potansiyel daha sonra çeşitli sistemleri incelemek için yaygın olarak kullanılmıştır. Lennard–Jones (12-6) potansiyeli olarak adlandırılan potansiyel şu şekilde yazılır:

$$V(R) = 4 \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (3.2.2)$$

burada ϵ , $R_m=2^{1/6}\sigma$ 'da minimum olmak üzere potansiyel kuyusunun derinliğidir ve σ , $V(R) = 0$ 'da R 'nin değeridir (Şekil 3.2.1). Çekici terim, dipol-dipol etkileşim dispersiyona karşılık gelir. İtme aynı zamanda güç terimiyle de yaklaşık olarak hesaplanır. İlk terimde 12. derecenin seçimi matematiksel kolaylıktan kaynaklanmaktadır.

Buckingham (exp-6) potansiyeli, Lennard-Jones (12-6) potansiyeline eşdeğerdir ve ikincisinden daha iyi bir teorik gerekçeye sahiptir. Bununla birlikte, matematiksel uygunluğu nedeniyle Lennard-Jones potansiyeli birçok fiziksel ve kimyasal uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Eşitlik (3.2.1)' deki itici terimin üssü n , farklı problemlerde $n = 12-25$ aralığında değişebilir.



Şekil 3.2.1. Lennard- Jones Potansiyeli (Kaplan, 2006)

3.3. Lennard-Jones Potansiyelinin Modifikasyonları

3.3.1. (12–6–4) Potansiyeli

R^{-6} terimi, nötr sistemlerin dağılım etkileşim enerjisine önemli ölçüde katkı sağlamaktadır. Burada iyonlar ve nötr moleküller veya atomlar arasındaki etkileşim için indüksiyon enerjisi de önemlidir. Söz konusu durumda indüksiyon enerjisinin baş terimi R^{-4} ile orantılıdır. Bu nedenle Mason ve Schamp (Mason & Schamp, 1958) iyonların nötr sistemlerle etkileşimini tanımlayan (12–6–4) potansiyelini önermiştir:

$$V(R) = 2 \epsilon \left[(1 + \gamma) \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - 2\gamma \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 - 3(1 - \gamma) \left(\frac{\sigma}{R} \right)^4 \right] \quad (3.3.1.1)$$

burada γ parametresi R^{-6} ile orantılı terimin göreceli etkisini ölçer. $\gamma = 1$ ise (12-6-4) potansiyeli (12-6) potansiyeline, $\gamma = 0$ ise (12-4) potansiyeline dönüşür.

3.3.2. (m-6-8) potansiyeli

Klein ve Hanley (Klein & Hanley, 1970) dipol-quadropol terimini Lennard-Jones potansiyeline eklemeyi ve itici terimdeki m sırasının değişken bir parametre olarak dikkate alınmasını önermişlerdir. Klein-Hanley potansiyeli aşağıdaki gibidir:

$$V(R) = \frac{A}{R^m} - \frac{B}{R^6} - \frac{C}{R^8} \quad (3.3.2.1)$$

Bu potansiyelde m , A , B ve C olmak üzere dört parametre bulunmaktadır. Ayrıca Klein ve Hanley (Klein & Hanley, 1970) Eşitlik (3.3.2.1) de verilen Potansiyelin başka bir formunu daha uygulamışlardır.

$$V(R) = \epsilon \left[\frac{6+2\gamma}{m-6} \left(\frac{R_m}{R} \right)^m - \frac{m-\gamma(m-8)}{m-6} \left(\frac{R_m}{R} \right)^6 - \gamma \left(\frac{R_m}{R} \right)^8 \right] \quad (3.3.2.2)$$

Burada m , γ , ϵ ve R_m olmak üzere dört parametre vardır. Eğer $\gamma = 0$ olursa Eşitlik (3.3.2.2) ile verilen potansiyel aşağıdaki gibi olur.

$$V(R) = \epsilon \left[\frac{6}{m-6} \left(\frac{R_m}{R} \right)^m - \frac{m}{m-6} \left(\frac{R_m}{R} \right)^6 \right] \quad (3.3.2.3)$$

$m = 12$ ve $R_m = 2^{1/6} \sigma$ için, Eşitlik (3.3.2.3)' de verilen potansiyel Lennard-Jones (12-6) potansiyeline dönüşür.

Eşitlik (3.3.2.3)' de verilen potansiyel, (Maitland & Smith, 1973). tarafından tekrar değiştirilmiştir. Bu potansiyel Eşitlik (3.3.2.3)'de verilen potansiyele benzer bir forma sahiptir fakat itici terimdeki üssün R 'ye aşağıdaki şekilde bağlı olduğu bir potansiyel seçmişlerdir:

$$m = n + \gamma \left(\frac{R_m}{R} - 1 \right)$$

Bu değiştirilmiş potansiyel, (Born & Huang, 1956).’deki gazların özelliklerini tanımlamak için uygulanmıştır. Potansiyel (3.3.2.8), farklı tek atomlu gazların denge özelliklerini ve taşıma katsayılarını aynı parametre setiyle tanımlamak için kullanılır. Hanley ve Klein (Hanley & Klein, 1972) $m=11$ ve $\gamma=3$ ’ün nadir gazlar için optimum parametreler olduğunu bulmuştur. Potansiyel (3.3.2.8)’in, soygazların ısı iletkenlik verileri için oldukça iyi sonuçlar verdiği görülmüştür (Kołos & Rychlewski, 1993).

3.4. Kihara Potansiyeli

Molekülün büyüklüğü bazı problemler için önem kazanmaktadır. Bu nedenle Kihara (Wolniewicz, 1993) Lennard-Jones potansiyeline, incelenen molekülün boyutunu da hesaba katan yeni bir yaklaşım önermiştir. Kihara’ya göre, her molekül dışbükey sert bir rotorla yaklaştırılır ve moleküller arası potansiyelde kullanılan mesafe, bu cisimlerin yüzeyleri arasındaki mesafedir. Kihara potansiyeli aşağıdaki gibi yazılır:

$$V(\rho) = \epsilon \left[\left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^6 \right] \quad (3.4.1)$$

burada ρ , belirli bir konformasyon için etkileşime giren moleküllerin 'yüzeyleri' arasındaki en küçük mesafedir. ρ 'nin moleküllerin en yakın noktaları arasındaki mesafe olduğu ve dolayısıyla moleküler kütle merkezleri arasındaki R mesafesine ve ayrıca boyutlarına ve göreceli düzenlemelerine bağlı olduğu vurgulanmalıdır. Moleküllerin oryantasyonunun ortalaması şunu verir:

$$\rho = R - 1/2 (\bar{I}_a + \bar{I}_b) \quad (3.4.2)$$

burada $\bar{I}_a$ ve $\bar{I}_b$, difüzyon veya diğer termodinamik özellikler için deneysel verilerden belirlenen moleküllerin ortalama çaplarıdır (Wolniewicz, 1993). ρ_0 parametresi, potansiyel eğrisinin minimumuna karşılık gelir ve potansiyel kuyusunun derinliğini belirler. Farklı moleküller arasındaki etkileşim potansiyelinin parametreleri,

benzer moleküller için çift potansiyelinin parametreleri aracılığıyla aşağıdaki yaklaşık ilişkilerin yardımıyla elde edilebilir:

$$\rho_0^{AB} = 1/2 (\rho_0^{AA} + \rho_0^{BB}) \quad \epsilon^{AB} = [\epsilon^{AA}\epsilon^{BB}]^{1/2} \quad (3.4.3)$$

sıvılardaki moleküller arası etkileşimleri incelemek için Sinanoğlu (Sinanoglu, 1967) Kihara potansiyelini kullanmıştır.

3.5. Buckingham Potansiyeli

Buckingham (Buckingham, 1961) tarafından 1938'de önerilen potansiyel modeli, dipol-dipol ($\sim R^{-6}$) ve dipol-quadropol ($\sim R^{-8}$) etkileşimlerinden dolayı çekici terimler içermektedir ve bu potansiyel kullanılarak itici terim üstel bir fonksiyonla yaklaşık olarak hesaplanmaktadır.

$$V(R) = Ae^{-\alpha R} - \frac{\lambda}{R^6} - \frac{\lambda'}{R^8} \quad (3.5.1)$$

Bu potansiyel, Lennard-Jones potansiyeli ile karşılaştırıldığında, üstel terim nedeniyle pratik hesaplamalarında Buckingham potansiyelini kullanmanın daha zor olduğu fakat fiziksel açıdan daha uyumlu sonuçlar verdiği görülmüştür.

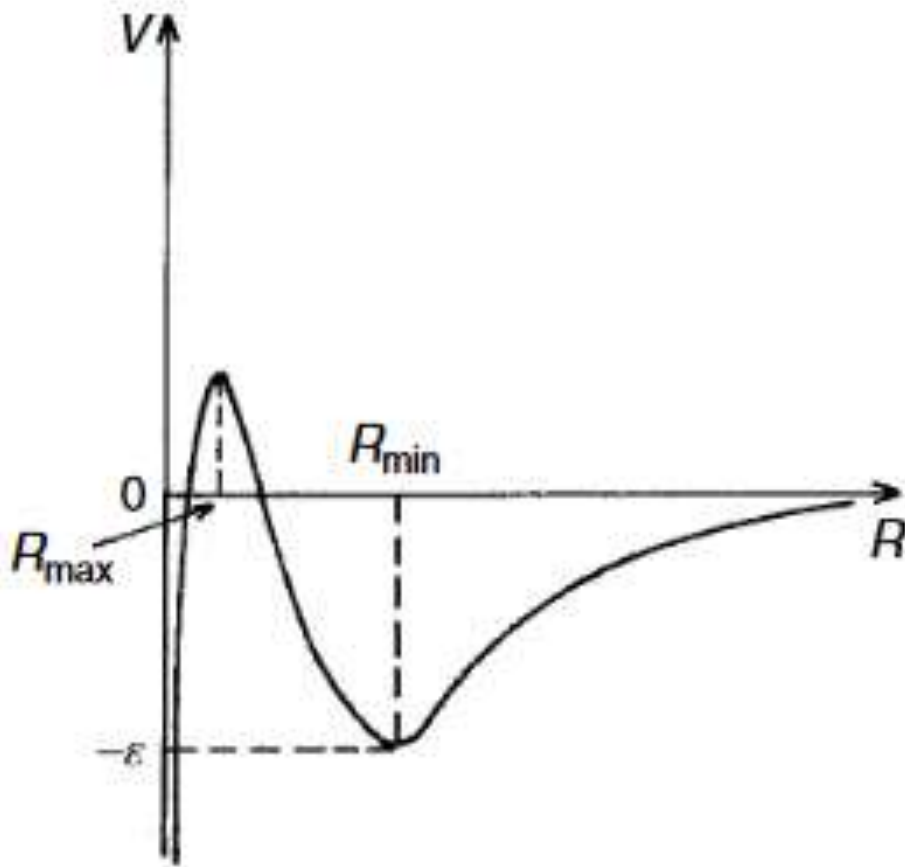
Buckingham (exp-6) potansiyeli yaygın olarak kullanılmaktadır ve aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$V(R) = \frac{\epsilon}{1-6/\alpha} \left\{ \frac{6}{\alpha} \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{R}{R_m} \right) \right] - \left(\frac{R_m}{R} \right)^6 \right\} \quad (3.5.2)$$

burada ϵ potansiyel kuyusunun derinliğidir, R_m minimumun konumudur ve α üstel itmenin dikliğini karakterize etmektedir. Buckingham potansiyelinin küçük mesafelerde uygulanamaz çünkü küçük mesafelerde yanlış bir maksimuma sahiptir ve $R \rightarrow 0$ 'da $-\infty$ 'a yaklaşır (Şekil 3.5.1). R_{max} küçük olduğundan, bu hatayı düzeltmek için $R \leq R_{max}$ ' ta sert bir küre eklemek gerekmektedir:

$$V(R) = \begin{cases} \infty & R \leq R_{\max} \\ \text{Eşitlik (3.13) veya (3.14)} & R > R_{\max} \end{cases} \quad (3.5.3)$$

Ancak çoğu uygulamada küçük R bölgesi önemli değildir. Bu gibi durumlarda Buckingham potansiyeli basit (exp-6) formda kullanılabilir.



Şekil 3.5. 1. Buckingham Potansiyeli (Kaplan, 2006)

3.6. İki Atomlu Moleküllerin Spektroskopik Özelliklerini Tanımlayan Potansiyeller

3.6.1. Morse Potansiyeli

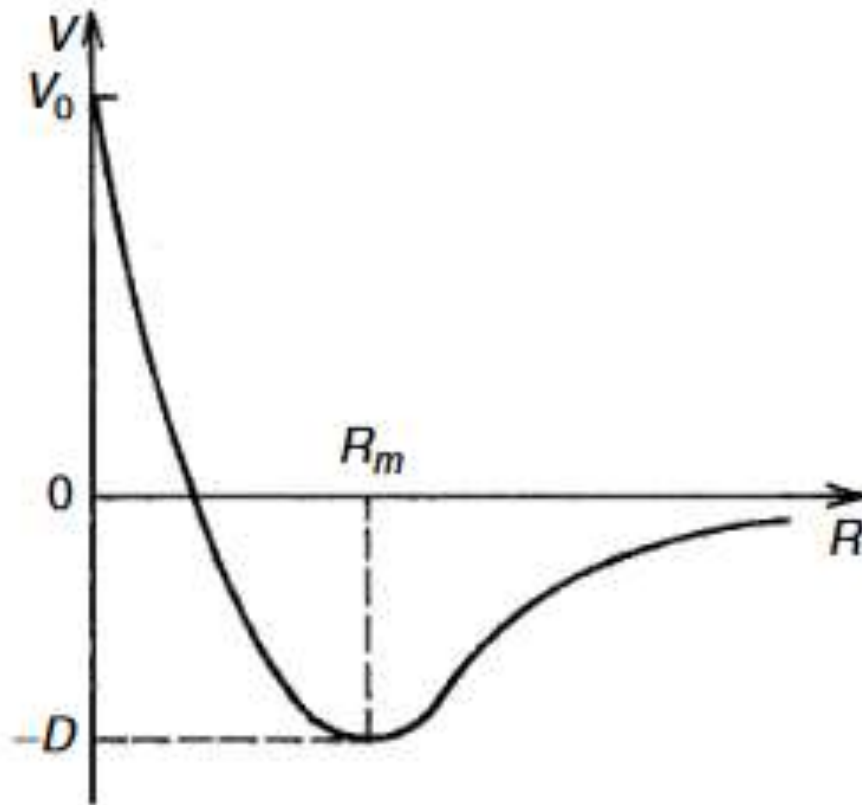
Bu potansiyel, 1929 yılında Morse (Morse, 1929) tarafından diatomik moleküllerin titreşim enerji seviyelerini değerlendirmek amacıyla önerilmiştir. Morse, bu potansiyelde

bir kuvvet serisi kullanmamıştır çünkü böyle bir durumda deneysel olarak gözlemlenen ve aşağıdaki formülle açıklanan enerji seviyeleri dizisini yeniden üretmek mümkün değildir:

$$E_v = -D + \hbar\omega_0[(v + 1/2) - a(v + 1/2)^2] \quad (3.6.1.1)$$

burada nükleer titreşim enerjisinin elektronik enerji D 'ye eklendiği durumda, ω_0 titreşim frekansı olarak tanımlanır ve v titreşim seviyelerini belirler. a bir sabittir. Morse potansiyeli iki üstel terimden oluşur ve aşağıdaki gibi yazılır:

$$V(R) = D\{exp[-2\alpha(R - R_m)] - 2exp[-\alpha(R - R_m)]\} \quad (3.6.1.2)$$



Şekil 3.6.1.1. Morse Potansiyeli (Kaplan, 2006)

burada D kuyu derinliğidir ve R_m atomlar arası minimum mesafeyi tanımlar. Bu potansiyel Şekil 3.6.1.1. de gösterilmektedir. $R = 0$ 'da Potansiyel (3.6.1.2) sonlu hale gelir, yani $V(0) = D \exp(\alpha R_m) [\exp(\alpha R_m) - 2]$. Potansiyel (3.6.1.2) ile nükleer hareket için Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümü şuna yol açar:

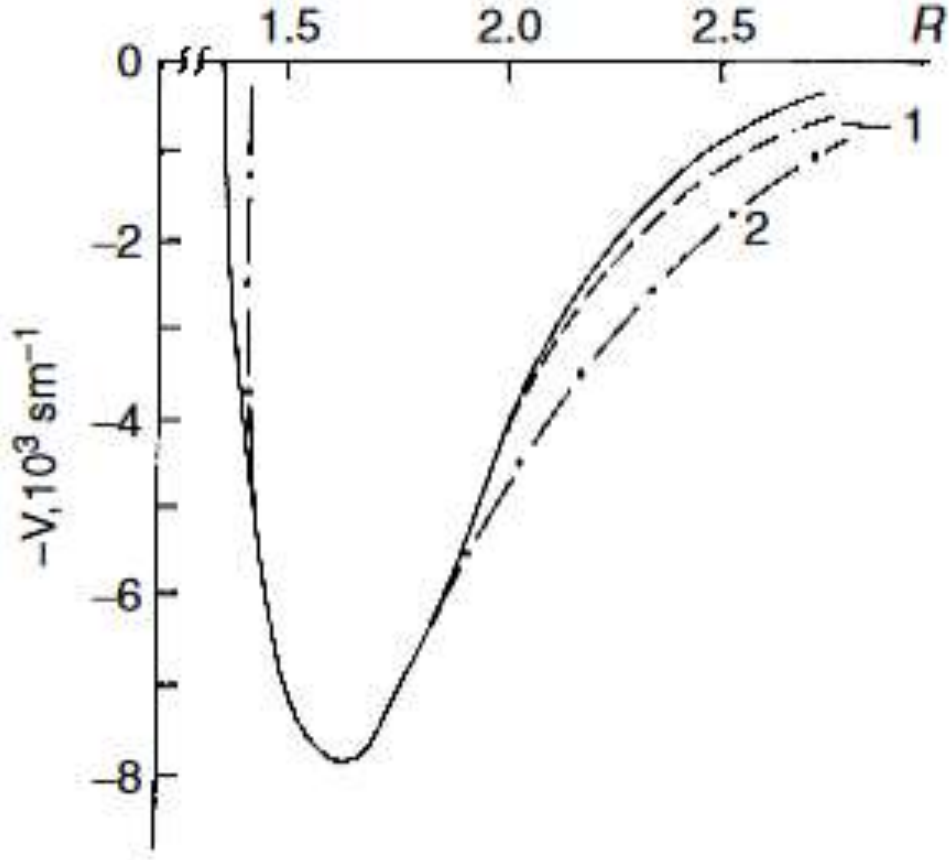
$$E_v = -D + \hbar\omega_0 \left[(v + 1/2) - \frac{\hbar\omega_0}{4D} (v + 1/2)^2 \right] \quad (3.6.1.3)$$

yani enerji seviyelerinin v bağımlılığını iyi bir doğrulukla yeniden üretir. Potansiyel (3.6.1.2) α , D ve R_m olmak üzere üç parametre içerir. Morse, spektroskopik verilere dayanarak çok sayıda farklı molekülün potansiyel parametrelerini belirlemiştir. Morse potansiyeli büyük mesafelerde çok iyi davranmaz çünkü bu aralıkta ters güç bağımlılığı üstel olandan daha iyi 'işe yarar'. $R = 0$ 'da Morse potansiyelinin sonlu bir değeri vardır ve bu da doğru değildir. Bununla birlikte, Morse potansiyeli titreşim seviyelerini oldukça tatmin edici bir şekilde tanımlamaktadır, çünkü bu bağlamda önemli olan yalnızca minimuma yakın bir aralıktır. Morse potansiyeli sadece moleküler spektroskopide değil aynı zamanda gazların kinetik özelliklerinin değerlendirilmesinde ve özellikle çeşitli kristal özelliklerinin araştırılmasında da kullanılmaktadır. Bu son uygulama, kristal özelliklerinin, Morse potansiyelinin gerçek potansiyel eğrisini oldukça tatmin edici bir şekilde tanımladığı ayırım aralığına oldukça duyarlı olmasıyla ilgilidir.

3.6.2. Rydberg Potansiyeli

Rydberg (Rydberg, 1932) tarafından önerilen bu potansiyel, tıpkı Morse potansiyeli gibi iki atomlu moleküllerin titreşim spektrumunu değerlendirmek için kullanılmaktadır. Rydberg potansiyeli aşağıdaki gibi yazılır:

$$V(R) = D \left[1 + \frac{b}{R_m} (R - R_m) \right] \exp \left[-\frac{b}{R_m} (R - R_m) \right] \quad (3.6.2.1)$$



Şekil 3.6.2. 1. O₂ molekülünün $^3\Sigma_u^-$ durumunun potansiyel eğrileri (1- Rydberg potansiyelidir; 2- Mors potansiyelidir;(Rydberg, 1932))

Bu potansiyel üç parametre içerir. $R = 0$ 'da potansiyel sonlu hale gelir ve $V(0) = D(1 - b)e^b$ değerine sahip olur. Bu potansiyel Morse potansiyeli ile aynı niteliksel davranışa sahiptir (Şekil 3.6.1.1). Bununla birlikte, büyük R 'de daha küçük bir çekim ile karakterize edilir. Sonuç olarak Rydberg potansiyeli, iki atomlu moleküllerin potansiyel eğrilerine daha iyi yaklaşır. Oksijen molekülünün uyarılmış elektronik durumu $^3\Sigma_u^-$ için Rydberg ve Morse potansiyelleri aracılığıyla tahmin edilen potansiyel eğrileri Şekil 3.6.2.1' de sunulmaktadır. Her iki potansiyel de potansiyel kuyusunu iyi bir doğrulukla yeniden üretir, ancak büyük R 'de Rydberg potansiyeli yeniden oluşturulan deneysel eğriye daha yakın olur. Yüksek sıcaklıklarda gazların termodinamik özelliklerinin araştırılmasında, yaygın olarak Rydberg potansiyeli kullanılmaktadır.

Sinanoğlu ve Pitzer (Sinanoglu & Pitzer, 1959) ikinci viral katsayı ve türevleri için matematiksel ifadeleri, Rydberg potansiyeline dayanarak türetmişlerdir.

3.7. Açıya Bağlı Potansiyeller

3.7.1. Keesom potential

Bu potansiyel, çok küçük mesafelerde itici kuvvet ile karakterize edilen ve dipol-dipol yasası yoluyla etkileşime giren sistemler için uygundur. Keesom potansiyeli aşağıdaki gibi yazılır (Keesom, 1912; Hirschfelder ve ark., 1954)

$$u(r, \theta_a, \theta_b, \phi_b - \phi_a) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\frac{\mu_a \mu_b}{r^3} g(\theta_a, \theta_b, \phi_b - \phi_a) & r > \sigma \end{cases} \quad (3.7.1.1)$$

burada $g(\theta_a, \theta_b, \phi_b - \phi_a)$ fonksiyonun da görüldüğü üzere keesom potansiyeli için dipol-dipol etkileşimi açıya bağlıdır ve Küresel koordinatlarda $g(\theta_a, \theta_b, \phi_b - \phi_a)$ fonksiyonu şu şekilde tanımlanır:

$$g(\theta_a, \theta_b, \phi_b - \phi_a) = 2 \cos \theta_a \cos \theta_b - \sin \theta_a \sin \theta_b \cos(\phi_b - \phi_a) \quad (3.7.1.2)$$

Keesom potansiyeli, kalıcı dipol momentlerine sahip iki katı kürenin etkileşimine karşılık gelir ve ikinci virial katsayısını hesaplamak için kullanılan ilk potansiyellerden biridir. (Keesom, 1912).

3.7.2. Stockmayer Potansiyeli

Stockmayer (Stockmayer, 1941) tarafından 1941 yılında önerilen bu potansiyel, amonyak veya su gibi büyük dipol momente sahip polar moleküllerin etkileşimini tanımlamak için önerilmiştir. Potansiyel, Lennard-Jones (12-6) potansiyelinin üst üste binmesini ve iki dipolün etkileşim potansiyelini temsil etmektedir.

$$V(R, \theta_a, \theta_b, \xi_a - \xi_b) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] - \frac{d_a d_b}{R^3} g(\theta_a, \theta_b, \xi_a - \xi_b) \quad (3.7.1.3)$$

burada g fonksiyonu eşitlik (3.7.1.2) ile verilmektedir. Stockmayer potansiyeli, dipol-quadropol ve yüksek dereceli multipol-multipol etkileşimlerin önemli olmadığı mesafelerde polar moleküller arasındaki etkileşimi oldukça tatmin edici bir şekilde tanımlar. Bu potansiyel ikinci ve üçüncü virial katsayıların hesaplanmasında kullanılmaktadır.



4. VİRİAL KATSAYILARI

4.1 Virial Durum Denklemi

Virial durum denklemi (VEOS) (Mason & Spurling, 1969) aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\frac{P}{\rho kT} = Z = 1 + B_2\rho + B_3\rho^2 + B_4\rho^3 + B_5\rho^4 + B_6\rho^5 + \dots \quad (4.1.1)$$

burada P basınç, ρ yoğunluk, T mutlak sıcaklık, Z sıkıştırılabilirlik faktörü ve B_i , i'inci Virial katsayısını ifade eder. Eşitlik (4.1.1)'in sağ tarafındaki baş terim (1) ideal gaz katkısını temsil eder; ikinci ve daha yüksek dereceli terimler, gerçek veya ideal olmayan sistemlerdeki gaz kusurlarını yani “çok-cisim etkileşiminden gelen katkıyı” tanımlamaktadır (Benjamin ve ark., 2007). Her katsayının (i) indeksi, katkılar için dikkate alınan i numaralı moleküllerin grubunu belirtir. Böylece B_2 bir molekül çifti arasındaki etkileşimler sonucu ortaya çıkan katkıları tanımlar; B_3 üç molekül arasındaki etkileşimler sonucu ortaya çıkan katkıları tanımlar. Yüksek dereceli virial katsayıları da buna benzer şekilde uygun sayıda parçacıklar arasındaki etkileşimleri tanımlamaktadırlar.

Virial katsayıları, çalışılan sistemin sıcaklığına ve doğasına bağlıdır. Çalışılan sistem bir karışım olduğu durumda virial katsayıları bağımlılık bileşime bağlıdır. Fakat virial denklemin kullanımı sadece düşük veya orta yoğunluktaki gazları tanımlamakla sınırlıdır (Goodwin ve ark., 2010). Virial durum denkleminin istatistiksel mekanik ve moleküler teoride sağlam bir temeli vardır (Goodwin ve ark., 2010). Bilindiği gibi virial durum denkleminin teorik olarak türetilmesi, virial katsayılarından gelen katkılar ve dikkate alınan molekül grupları arasındaki etkileşim potansiyelleri ile ilişkilidir. Virial katsayılar ve molekül grupları arasındaki ifadeler tamamen geneldir ve etkileşimli kuvvetlerin/enerjilerin doğası hiçbir varsayımla sınırlandırılmamıştır (Goodwin ve ark., 2010). Ancak ifadelerin basitleştirilmesi aşağıdaki gibi bir takım varsayımları içerir (Goodwin ve ark., 2010):

Moleküller katı cisimler olarak kabul edilir ve klasik Newton mekaniğini takip eder. Bir molekül çifti için moleküller arası potansiyel enerji yalnızca söz konusu iki molekülün kütle merkezini ayıran mesafeye bağlıdır (Goodwin ve ark., 2010). Bir

molekül kümesi için yapılan hesaplama, her "ayrı ayrı ele alınan benzersiz çift" için hesaplanan moleküller arası potansiyel enerjinin toplamını içemektedir (Goodwin ve ark., 2010).

Bahsedilen varsayımların gerçek anlamda bir gereklilik veya kesin olarak doğru olduğu varsayılmaz (Goodwin ve ark., 2010). Fakat virial katsayı hesaplamasını nispeten daha az karmaşık hale getirmek için basit ifadeler sağlamaya yardımcı olur. Böylece ikinci viral katsayı B_2 , aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$B_2(T) = -\frac{1}{2V} \iint f_{12} dr_1 dr_2 \quad (4.1.2)$$

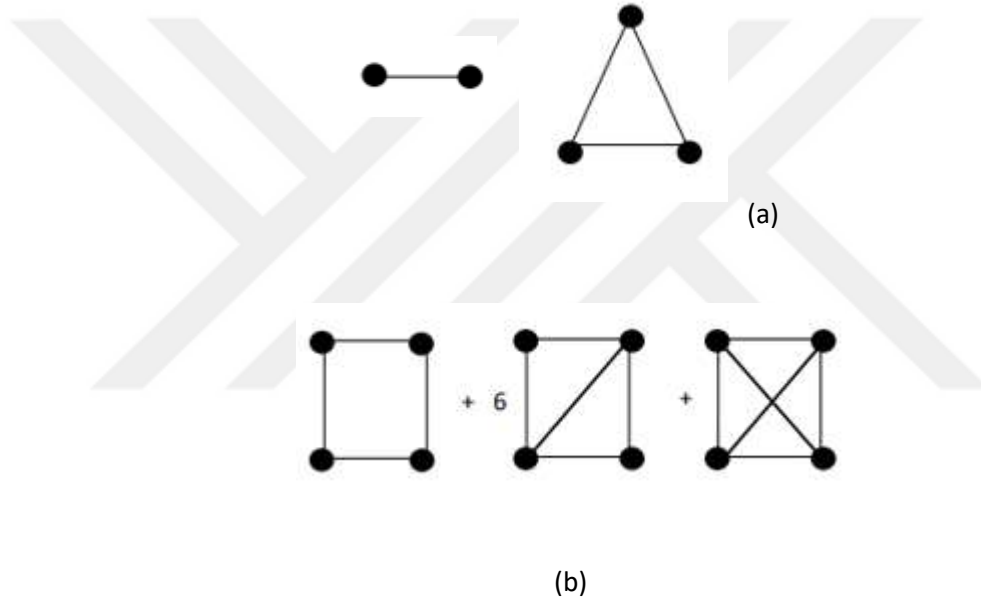
Burada; $f_{12} = e^{-(\beta u_{ij})} - 1$ Mayer fonksiyonudur; u_{ij} , $\{i, j\}$ molekül çiftinin moleküller arası etkileşim potansiyel enerjisini tanımlar ve $\beta = \frac{1}{kT}$ iki molekül için (aynı türe ait olsun veya olmasın); yukarıdaki ifade tam olarak ikinci virial katsayı için bileşime bağlı olarak toplamda yalnızca bir terimi temsil eder. Benzer şekilde, üç molekülün konumu üzerinden entegrasyonu içeren üçüncü virial katsayı B_3 , aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$B_3(T) = -\frac{1}{3V} \iiint f_{12} f_{13} f_{23} dr_1 dr_2 dr_3 \quad (4.1.3)$$

Yukarıdaki integrallere küme integralleri adı verilir ve diyagramatik olarak temsil edilebilirler (McQuarrie, 2000). Bu integrallerin diyagram veya grafik olarak gösterilmesi, integrallerin grafik-teorik yöntemlerle uygulanabilmesine olanak tanımaktadır. (Hansen,1986). 'Etiketli diyagram' bir dizi daireyle ve bunların bazıları/tümü bağlarla birbirine bağlanmış olarak gösterilir. Parçacık koordinatları dairelerle temsil edilir (Hansen,1986). Entegrasyona katılmayan sabit tutulan koordinatlar beyaz dairelerle temsil edilir ve 'kök' noktalar olarak adlandırılır. İntegral işleminin gerçekleştirildiği koordinatlar siyah dairelerle temsil edilir ve 'alan' noktaları olarak adlandırılır (Hansen, 1986).

Daireler arasına bağlar çizilir ve "Moleküller arasındaki Mayer fonksiyonu etkileşimlerini temsil eder (Benjamin ve ark., 2007). ". Her bir integral, diyagramla ilişkilendirilen 'Simetri Sayısı' adı verilen bir katsayı ile çarpılır. Eğer her bir daire çifti

sadece bir bağ ile birbirine bağlanıyorsa bu diyagramlar basit diyagramlar olarak adlandırılır (Hansen, 1986). Bu diyagramlar için simetri sayısı, bağları değiştirmeden bırakan permütasyonların alt grubunun sırasıdır (Hansen, 1986). Eğer her bir daire çifti birden fazla bağ ile birbirine bağlanıyorsa bu diyagramlar basit olmayan diyagramlar olarak adlandırılır ve n tane bağ ile birbirine bağlanan bu diyagramlarda ise simetri sayısı her bir daire çifti için $n!$ katsayısı kadar artar (Hansen, 1986). Daireleri birbirine bağlayan fonksiyonların hepsi aynı değilse bu azalır. Böylece ikinci, üçüncü ve dördüncü Virial katsayıların şematik ifadelerinin aşağıdaki gibi olduğunu görebiliriz:



Şekil 4.1.1. a) İkinci ve üçüncü virial katsayılarının integrandı b) dördüncü virial katsayısının integrandı

5. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu tez çalışmasında materyal olarak Trimethylgallium $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ molekülü kullanılmıştır. Bu molekül yapısal olarak incelendiğinde, kübik yapıda ve geniş bant aralığına sahip (Dobbs, vd., 1990; Bock ve Trachtman.,1993; Frisch vd., 1995) bir yarı iletken olduğu görülmektedir. Ayrıca söz konusu molekülün kısa dalga boylu optoelektronik cihazlarda potansiyel bir kullanıma sahip olduğu (örneğin; yeşil-mavi ışık yayan diyotlar gibi) ve Lewis bazlarıyla kompleks oluşturma kapasitesi de oldukça iyi bilinmektedir (Coates G.E. ve diğerleri, 1967). $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ molekülü için yapılan detaylı literatür çalışması sonucu elde edilen bilgiler ışığında sanayide geniş kullanım alanının olması, metal-organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD), yarı iletken ince film saflığında ve yapısal mükemmellikte önemli gelişmelerle neden olması gibi önemli çalışmaların bulunması bu moleküllü ilgi çekici kılmaktadır. Materyal olarak seçilen bu molekül bu tez çalışmasında yarıdeneysel ve teorik olarak detaylı bir şekilde incelenmiştir.

5.1. Teorik Yöntem

5.1.1. DFT yöntemi kullanılarak etkileşim potansiyel parametrelerin belirlenmesi

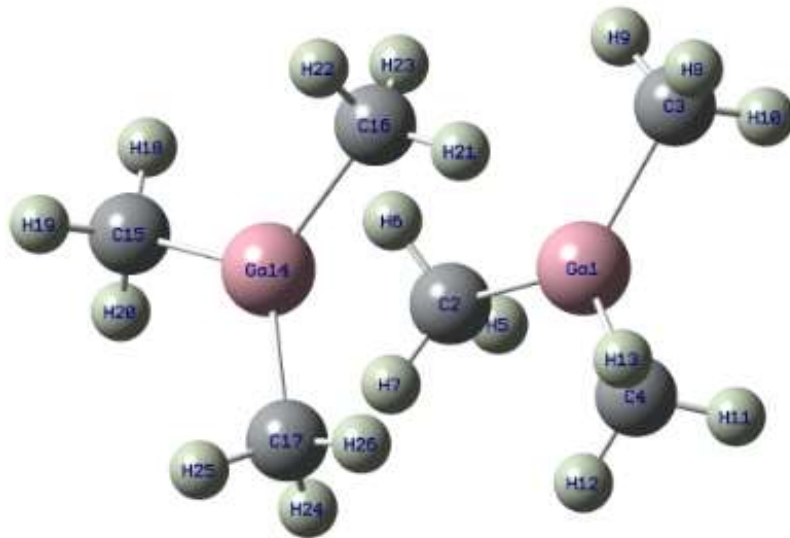
Atom ve moleküler sistemlerin moleküler boyuttaki davranışları ve yapısal özellikleri deneysel ve teorik olarak incelenebilmektedir. Kuantum mekaniksel yöntemler, atom ve moleküler sistemlerin moleküler boyuttaki davranışlarını ve yapısal özelliklerini incelemek için yaygın olarak kullanılan bilimsel araştırma yöntemlerinden biridir. Son zamanlarda gelişen bilgisayar teknolojisiyle birlikte araştırmacılar moleküler sistemlerin moleküler boyuttaki davranışlarını ve yapısal özelliklerini incelemek için yarı deneysel yöntemleri de kullanmaya başlamışlardır. Günümüzde, atom ve moleküler sistemlerin etkileşim enerji parametrelerini belirlemek için deneysel ve teorik yöntemlere ek olarak temeli ab initio yöntemlere dayanan yarı deneysel yöntemler de kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasında kuantum mekanik hesaplama yöntemlerinden biri olan ab initio yöntemleri kullanılarak yarı deneysel yaklaşım aracılığıyla atom ve moleküller arası etkileşim potansiyel parametrelerini belirlemek için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ molekülünün yapısal özellikleri dikkate alınarak bazı etkileşim potansiyelleri

belirlenmiş ve söz konusu molekül için belirlenen etkileşim potansiyel parametrelerini belirlemek için Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi(DFT) kullanılmıştır. Çalışmada ki teorik hesaplamaların tümü GaussView (Dennington ve ark., 2009), Gaussian 09 (Frisch ve ark., 2009) ve Mathematica 7 programları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Atom ve moleküler sistemlere, geometrileri üzerinde çok az etkisi olduğu düşünülen ve termodinamik özellikleri üzerindeki etkileri ihmal edilen, rölativistik etkiler göz ardı edilerek farklı temel setler üzerinden molekülün en kararlı yapısını belirleyebilmek için ab initio yöntemi kullanılarak geometrik optimizasyon işlemi uygulanmaktadır.

Bu tez çalışmasında DFT yöntemi kullanılarak etkileşim potansiyel parametrelerin belirlenirken sırasıyla aşağıdaki adımlar izlenmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ molekülü GaussView programı aracılığıyla üç boyutta çizilerek modellenmiştir. Bilgisayar ortamında GaussView programı aracılığıyla oluşturulan $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ molekülü Gaussian 09 programında giriş (input) dosyası olarak kullanılmıştır. Molekülün en kararlı (düşük enerjili) olduğu yapıyı belirleyebilmek için Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT) yöntemi, B3LYP fonksiyonunda farklı baz setleri kullanılarak geometri optimizasyon işlemi yapılmış olup moleküle ait en kararlı yapı 6-31G temel setinde elde edilmiştir. $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ molekülünün optimize yapısı aşağıda vermiştir.



Şekil 5.1.1. 1. $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ molekülünün optimize yapısı

Optimizasyon doğruluğunu göstermek için moleküldeki bağ uzunlukları deneysel ve diğer teorik yöntemlerle karşılaştırılarak Tablo 5.1.1.1. de verilmiştir (Beagley ve ark., 1974; Fikri ve ark., 2008).

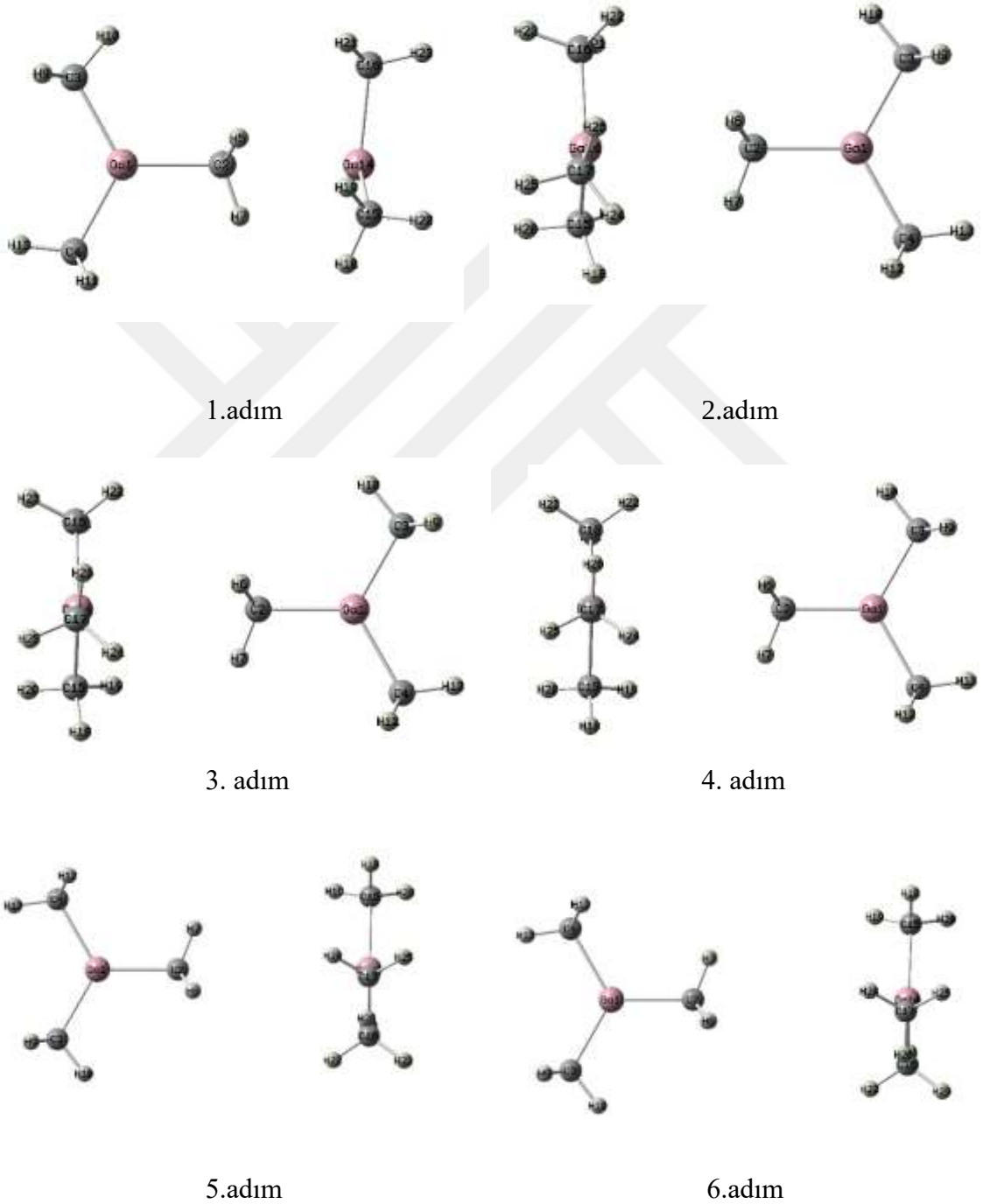
Tablo 5.1.1.1. Ga(CH₃)₃ molekülünün farklı basis setler için ab initio yöntemler kullanılarak elde edilen atomlar arası mesafelerin optimizasyon değerleri

	Bu Çalışma	Deneysel (Beagle ve ark., 1974)	(Maung, 1998)	(Fikri ve ark., 2008)			
Basis Set	DFT/ B3LYP /6- 31G	-	6-311+G(2d,p)	B3LYP /6- 31+G(d)	B3LYP /aug-cc- pVTZ	B3LYP /aug-cc- pVQZ	CCSD/6- 31+G(d)
<i>Ga – C</i>	1.9842	1.967	1.946	1.984	1.991	1.998	1.995
<i>C – H_a</i>	1.0839	1.082	1.101	1.095	1.089	1.089	1.098
<i>C – H_b</i>	1.0873	1.082	-	1.099	1.092	1.092	1.100

Tablo 5.1.1.1’ de görüldüğü gibi, bağ uzunluğu için elde edilen sonuçlar, (Beagley ve ark., 1974) diğer teorik çalışmalardan elde edilen verilerle (örneğin (Fikri ve ark., 2008)) ve deneysel verilerle iyi bir uyum içindedir.

B3LYP fonksiyonu DFT yönteminde kullanılmaktadır ve hesaplamalı kimya alanında yapılan teorik çalışmalara oldukça önemli katkılar sağlamaktadır. B3LYP hibrit (karma) bir yöntem olup, Becke’nin 3 değiş tokuş fonksiyonu (B3) (Becke, 1993) ile Lee, Yang ve Parr korelasyon fonksiyonlarının (LYP) (Lee ve ark.,1988) birleştirilmesiyle oluşturulmuştur. Optimize işlemi sonrasında GaussView (Dennington ve ark., 2009) programı aracılığıyla Ga(CH₃)₃ molekülünün dimer yapısı oluşturularak Gaussian 09 programında giriş (input) dosyası olarak kullanılmıştır ve tekrar aynı yöntem ve temel set kullanılarak dimer Ga(CH₃)₃ molekülü için geometri optimizasyon işlemi tekrar edilmiştir. Optimizasyon işlemi yapılırken dimer Ga(CH₃)₃ molekülü arasındaki mesafe 2.72Å den başlanarak kademeli olarak 0.5 Å arttırılmış ve 21 adım boyunca bu işlem devam ettirilmiştir. Geometri optimizasyonunda Ga ve H atomları arasındaki mesafe

dikkate alınmıştır. Yapılan geometri optimizasyon işlemi sonucunda molekülün en kararlı geometrisinin 3.72Å mesafede C1 simetrisinde ve -4072. 985841 Hartree enerji değerinde olduğu görülmüştür. Dimer $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ molekülünün geometri optimizasyon adımları sırasıyla aşağıdaki şekilde verilmiştir.



Şekil 5.1.1. 2. Dimer $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ molekülünün geometrik optimize yapısı



7.adım



8.adım



9.adım



10.adım



11.adım



12.adım



13.adım



14.adım



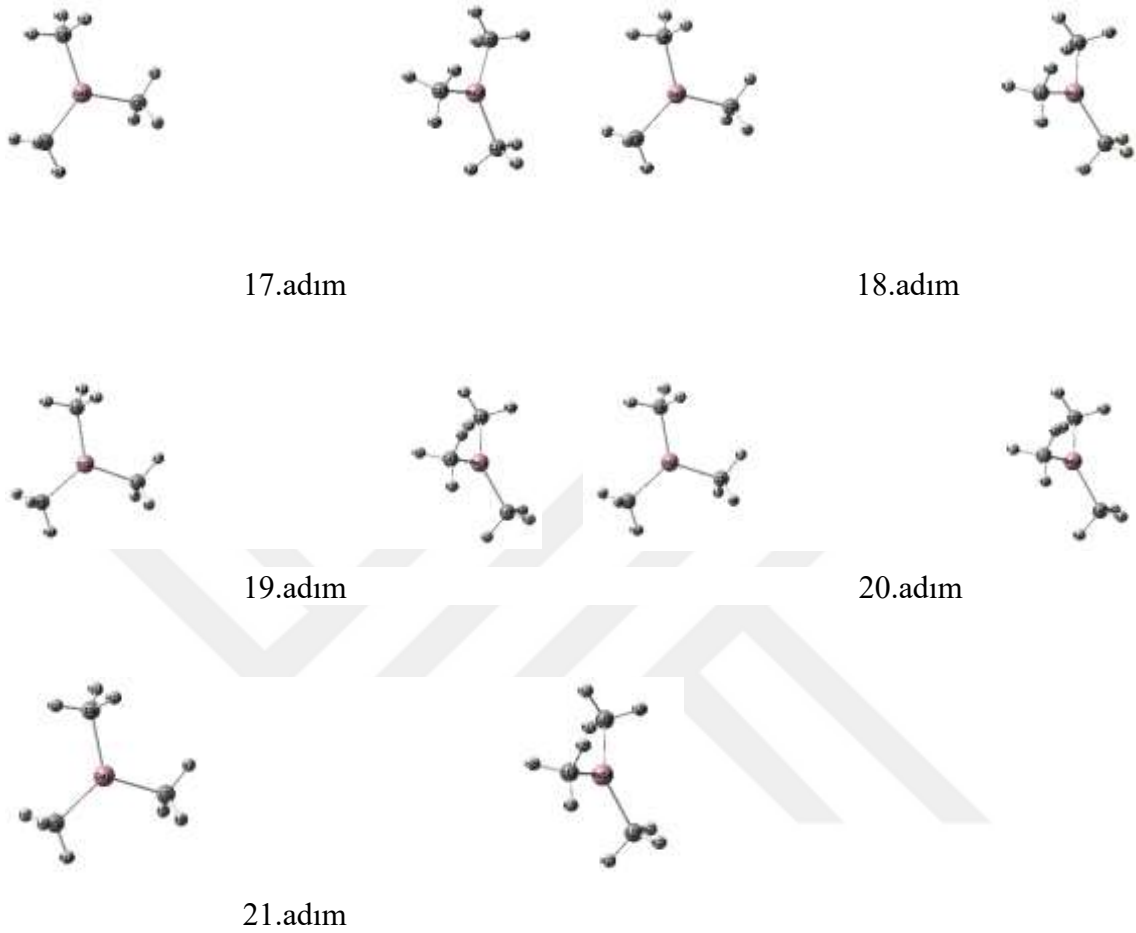
15. adım



16.adım



Şekil 5.1.1.2. Dimer $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ molekülünün geometrik optimize yapısı adımları

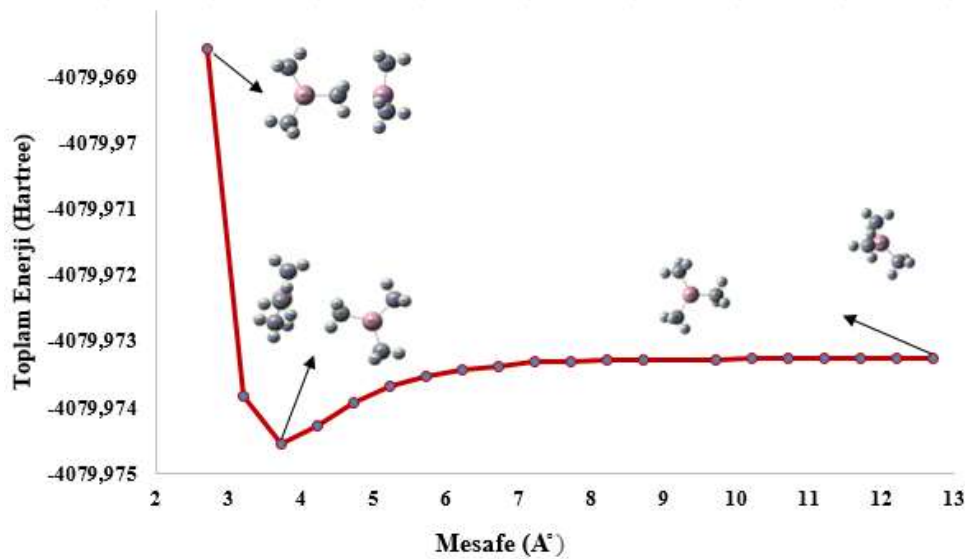


Şekil 5.1.1.2. Dimer $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ molekülünün geometrik optimize yapısı adımları

Ek olarak GaussView (Dennington ve ark., 2009), Gaussian 09 (Frisch ve ark., 2009) paket proglamları kullanılarak atom ve moleküler sistemlere ait dimer yapılar, geometrik parametreler (bağ uzunlukları vs.), moleküllerarası potansiyel enerji yüzeyi(PES) gibi özellikler de hesaplanabilmektedir. Moleküller arası potansiyel enerji yüzeyleri, ilgili potansiyel enerji yüzeylerinde doğru minimum noktayı bulabilmek için ab initio yöntemlerle belirlenebilmektedir. Atomik ve moleküler sistemler için moleküller arası Potansiyel Enerji Yüzeyleri, geniş bir mesafe aralığı için hesaplanabilmektedir. Moleküler sistemlerde, etkileşen moleküller kısa mesafelerde özelliklerini kaybettiklerinden dolayı sistem, 'süpermoleküler' olarak düşünülmeli ve izole edilmiş moleküllerle çalışılmalıdır. (Tezer ve Karakus, 2009). Süpermoleküler yaklaşım sadece

kısa mesafelerde bulunan atom ve moleküler sistemler için değil aynı zamanda uzun mesafelerde bulunan atom ve moleküler sistemler için de kullanılabilir. Bu yaklaşım, pertürbasyon yaklaşımlarıyla kıyaslandığında çok daha fazla avantajlarının olduğu görülmüştür (Kaplan, 2006).

Çalışmamızın bu kısmındaki amacımız öncelikle $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ molekülüne ait en kararlı dimer yapıyı belirlemek olduğundan, optimize işlemi sonrası dimer $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ molekülüne Potansiyel Enerji Yüzeyi (Potential Energy Surface-PES) tarama işlemi yapmaktır. PES, herhangi bir moleküler yapının geometrisi ile enerji değerleri arasındaki matematiksel ya da grafiksel ilişki olarak tanımlanabilir (Lewars, 2016). Dimer $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ molekülü için uygun bir mesafe belirlenerek, moleküller arasındaki mesafe kademeli olarak artırılmıştır. Bu işlem yapılırken molekülde bulunan Ga ve C atomları seçilmiştir. Dimer $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ molekülü arasındaki mesafe 2.72 Å den başlanarak iki molekül arasındaki mesafe 0.5 Å aralıklarla 7.72 Å mesafesine değiştirilerek dimer $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ molekülünün farklı mesafelerdeki potansiyel enerji değerleri B3LYP/ 6-31G metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Böylece söz konusu molekülün 2.72Å°-7.22Å° aralığındaki potansiyel enerji yüzeyi elde edilmiştir. PES incelendiğinde Dimer $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ molekülü için 3.72 Å mesafede bir yerel minimum noktası olduğu görülmüştür. Şekil 5.1.1.3' de Dimer $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ molekülüne ait PES analizi sonucu elde edilen potansiyel enerji yüzey taraması gösterilmiştir.



Şekil 5.1.1. 3. $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ molekülünün potansiyel enerji eğrisi

Potansiyel enerji yüzeyi analizi sonucu elde edilen dimer $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ molekülünün taban durum geometrisi -4079.974542 Hartree enerji değerinde belirlenmiştir (Tablo 5.1.1.2).

Tablo 5.1.1.2. B3LYP/6-31G basis seti kullanılarak elde edilen moleküller arası minimum enerji degerleri

Dimer $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$	Mesafe	Enerji		Dipol Moment	Nokta Grubu
Basis Set	(Å)	(Hartree)	(kcal/mol)	(Debye)	
B3LYP/ 6-31G	3.72025	-4079.974542	-0.812308	0	C ₁

Bunlara ek olarak moleküle ait potansiyel enerji dağılımları incelenmiştir. Moleküller arası etkileşim enerjisi, 'süpermoleküler sistemin' toplam enerjisi ile onu oluşturan izole moleküllerin enerjilerinin toplamı arasındaki fark olarak tanımlanmaktadır (Tezer ve Karakuş, 2009). PES'ten elde edilen toplam enerji değerleri kullanılarak etkileşim potansiyel enerji değerleri hesaplanabilmektedir. Bölüm 2'de verilen eşitlik 2.9.1 kullanılarak dimer $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ molekülü için moleküller arası etkileşim potansiyel enerjisi hesaplanmıştır. Tablo 5.1.1.3 de verilmiştir.

Tablo 5.1.1. 3. TMGa molekülünün DFT/ B3LYP/ 6-31G yöntemi kullanılarak elde edilen moleküllerarası potansiyel enerji değerleri

Mesafe	Gaussian 09. dan elde edilen değerler
3.2202594595	-0.372083
3.7202594595	-0.812308
4.2202594595	-0.65048
4.7202594595	-0.431608
5.2202594595	-0.271571
5.7202594595	-0.17308
6.2202594595	-0.115142
6.7202594595	-0.0800191
7.2202594595	-0.0576434
7.7202594595	-0.0419839

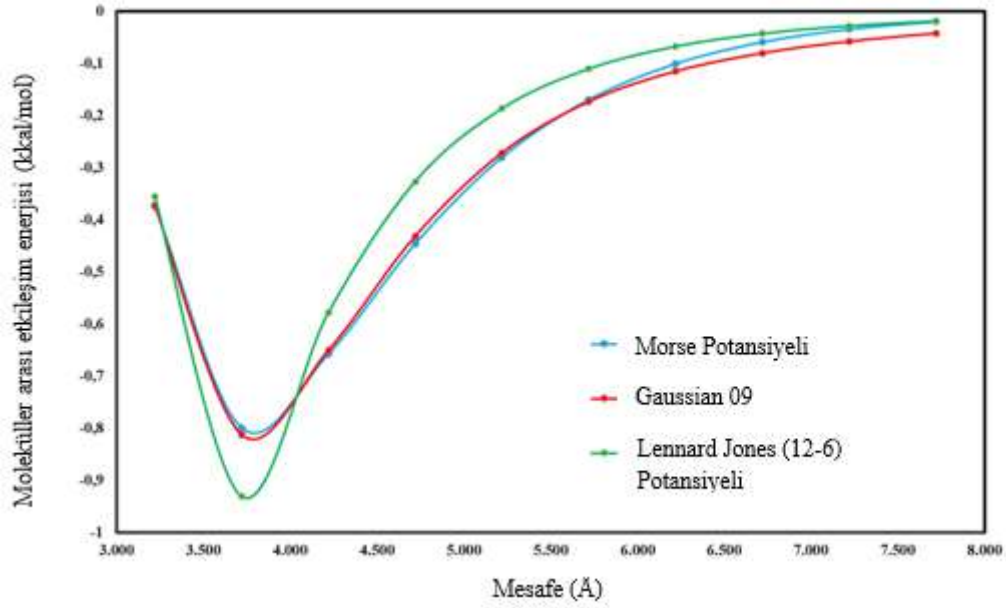
5.1.2. Mathematica software 7 yazılım dilinde fitting yöntemi kullanılarak potansiyel parametrelerin belirlenmesi

Tez çalışmasının bu aşamasında, çeşitli moleküller arası potansiyel parametrelerinin belirlenmesine olanak tanıyan farklı mesafelerdeki moleküller arası enerji değerlerini belirlemek için Mathematica 7 software yazılım dilinde fitting yöntemi kullanılmıştır. Dimer $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ molekülü için çalışılacak etkileşim potansiyellerini belirlemek için molekülün yapısal özellikleri incelendiğinde Lennard Jones(12-6) etkileşim potansiyeli ve Morse etkileşim potansiyelleri uygun bulunmuştur. PES'ten elde edilen moleküller arası etkileşim enerji değerleri L-J (12-6) ve Morse potansiyel parametrelerinin belirlenmesinde kullanılmıştır. L-J (12-6) ve Morse potansiyeli için etkileşim potansiyel parametreleri, Mathematica software 7.0 yazılım programı'nda fitting yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. L-J (12-6) ve Morse potansiyeli için hesaplanan etkileşim potansiyel parametreleri Tablo 5.1.2.1 'te verilmiş ve literatür verileriyle karşılaştırılmıştır (Pawlowski ve ark., 2000).

Tablo 5.1.2.1. Mathematica 7 yazılım dilinde fitting yöntemi kullanılarak elde edilen moleküllerarası etkileşim potansiyel parametreleri

Ref.(Pisani, 1996).		L-J (12-6) potansiyeli (Bu çalışma)		Morse Potansiyeli(Bu çalışma)		
$\varepsilon/k_B (K)$	$\sigma \left(\overset{0}{A} \right)$	$\varepsilon/k_B (K)$	$\sigma \left(\overset{0}{A} \right)$	$D(K)$	$r_m \left(\overset{0}{A} \right)$	$\alpha \left(\overset{0}{A} \right)$
378.20	5.470	498.278	3.16439	402.526	3.72087	1.09331

Fiting yöntemi aracılığı ile Lennard Jones(12-6) etkileşim potansiyeli ve morse etkileşim potansiyelleri dikkate alınarak dimer $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ molekülü farklı mesafelerdeki moleküller arası enerji değerleri belirlenmiş ve Şekil 5.1.2.1'de verilmiştir. Şekil 5.1.2.1 'de gösterildiği gibi, etkileşim enerjisi verileri, 6-31G baz seti teorisi verileri üzerinden DFT/B3LYP ile elde edilen sonuçlarla yaklaşık olarak uyum içindedir ve genellikle iki molekül arasındaki çekim kuvvetinin artmasıyla birlikte potansiyelin derinliği de artar.



Şekil 5.1.2. 1. DFT/B3LYP/6-31G'de (Yeşil çizgi) elde edilen moleküller arası potansiyel enerji etkileşimleri Lennard-Jones (12-6) potansiyeli (Mavi çizgi) ile uyarlanmıştır.

Fiting yöntemi kullanılarak elde edilen moleküller arası etkileşim enerji değerleri ve DFT yönteminde B3LYP fonksiyonunda 6-31G temel seti kullanılarak elde edilen etkileşim potansiyel enerji değerleri Tablo 5.1.2.1 verilmiştir.

Tablo 5.1.2.2. TMGa molekülünün DFT/ B3LYP/ 6-31G yöntemi ve fit yöntemi kullanılarak L-J (12-6) ve Morse potansiyelleri için elde edilen moleküllerarası potansiyel enerji değerleri

E(kcal/mol)			
Mesafe	L-J (12-6) potansiyeli için fit değerleri	Morse potansiyeli için fit değerleri	Gaussian 09. dan elde edilen değerler
3.2202594595	-0.355232	-0.374991	-0.372083
3.7202594595	-0.931301	-0.799359	-0.812308
4.2202594595	-0.578393	-0.657861	-0.65048
4.7202594595	-0.32667	-0.446212	-0.431608
5.2202594595	-0.186629	-0.280217	-0.271571
5.7202594595	-0.110182	-0.169555	-0.17308
6.2202594595	-0.0674196	-0.100613	-0.115142
6.7202594595	-0.0426732	-0.0590679	-0.0800191
7.2202594595	-0.02785	-0.0344697	-0.0576434
7.7202594595	-0.0186799	-0.0200465	-0.0419839

Etkileşim potansiyeli parametrelerinin uygunluğunu analiz etmek için, ikinci viral katsayı, ses hızı ve moleküllerin özgül ısı kapasiteleri geniş bir sıcaklık ve basınç aralığında hesaplanmıştır. Bu çalışmada Somuncu tarafından L-J (12-6) potansiyeli ile ikinci virial katsayıyı hesaplamak için kullanılan ve daha önce sunulan analitik formül kullanılmıştır. Molekülün ses hızı ve özgül ısı kapasiteleri de bu analitik formülle hesaplanmıştır. Mathematica 7.0 programı kullanılarak L-J (12-6) potansiyeli ile ses hızı ve özgül ısı kapasiteleri ile ikinci viral katsayı hesaplanmıştır. İkinci viral katsayıya ilişkin hesaplama sonuçları Tablo 5.1.2.3' te sunulmuştur.

Dimer Ga(CH₃)₃ için ses hızının ikinci virial katsayısı ile hesaplanması

Gerçek gazlar için Virial durum denklemini aşağıdaki gibi yazılır

$$Z = \frac{PV}{nRT} = 1 + B(T)\frac{n}{V} + C(T)\frac{n^2}{V^2} + \dots$$

Burada $B(T)$ ve $C(T)$ sırasıyla ikinci ve üçüncü virial katsayısını temsil etmektedir. Virial katsayıları moleküllerarası etkileşim potansiyellerine ve sıcaklığa bağlıdır. İkinci virial katsayısı aşağıdaki gibi yazılır,

$$B(T^*) = b_0 \frac{2}{\sqrt{2}} e^{\frac{1}{2T^*}} \left(\left(\frac{2}{T^*} \right)^{1/4} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) D_{-3/2} \left(-\sqrt{\frac{2}{T^*}} \right) - \left(\frac{2}{T^*} \right)^{3/4} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) D_{-1/2} \left(-\sqrt{\frac{2}{T^*}} \right) \right)$$

Bu tez çalışmasında ikinci virial katsayısını hesaplamak için L-J (12-6) etkileşim potansiyeli ve Morse etkileşim potansiyeli kullanılmıştır. Bu potansiyeller aşağıdaki gibi yazılır;

Morse Potansiyeli

$$B^*(T^*) = -3b_0 \int_0^\infty \left(e^{\frac{(e^{-2\alpha(r-r_m)} - 2e^{-\alpha(r-r_m)})}{T^*}} - 1 \right) r^2 dr$$

Burada $b_0 = 2\pi N_A \sigma^3 / 3$, $T^* = k_B T / \varepsilon$, $T^* = k_B T / D$, $B^*(T^*) = B(T^*) / b_0$ indirgenmiş ikinci virial katsayısı $\Gamma(\alpha)$ is the gamma fonksiyonu ve $D_\nu(z)$ is parabolik silindir fonksiyondur.

Lennard-Jones (12-6) Potansiyeli

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

Burada $r = 2^{1/6} \sigma$ 'da ε , potansiyel enerji çukuru derinliği ve σ , iki molekülün çarpışması için birbirine en yakın olacağı mesafe olarak ifade edilmektedir. (Kaplan, 2006; Hirschfelder ve ark., 1954).

Sabit hacimde ısı kapasitesi, sabit basınçta ısı kapasitesi ve ses hızının tanımları

Gerçek gazların termodinamik fonksiyonu virial katsayılar cinsinden aşağıdaki şekilde yazılabilir (Pawlowski ve ark, 2000):

Sabit hacimde ısı kapasitesi:

$$C_v - C_v^0 = -R \left(\frac{2T}{V} \frac{dB(T)}{dT} + \frac{T^2}{V} \frac{d^2B(T)}{dT^2} + \frac{T}{V^2} \frac{dC(T)}{dT} + \frac{T^2}{2V^2} \frac{d^2C(T)}{dT^2} + \dots \right) \quad (5.1.2.1)$$

Sabit basınç altında ısı kapasitesi

$$C_p - C_p^0 = -R \left(\frac{T^2}{V} \frac{\partial^2 B(T)}{\partial T^2} - \frac{\left(B(T) - T \frac{dB(T)}{dT} \right)^2 - C(T) + T \frac{dC(T)}{dT} - \frac{T^2}{2} \frac{d^2C(T)}{dT^2}}{V^2} + \dots \right) \quad (5.1.2.2)$$

Ses hızı

$$c_0^2 = \frac{\gamma RT}{M} \left[1 + \frac{1}{V} \left(2B(T) + 2(\gamma - 1)T \frac{dB(T)}{dT} + \frac{(\gamma - 1)^2}{\gamma} T^2 \frac{d^2B(T)}{dT^2} \right) + \dots \right] \quad (5.1.2.3)$$

$$\gamma = C_p / C_v$$

$$\gamma = C_p / C_p - 1$$

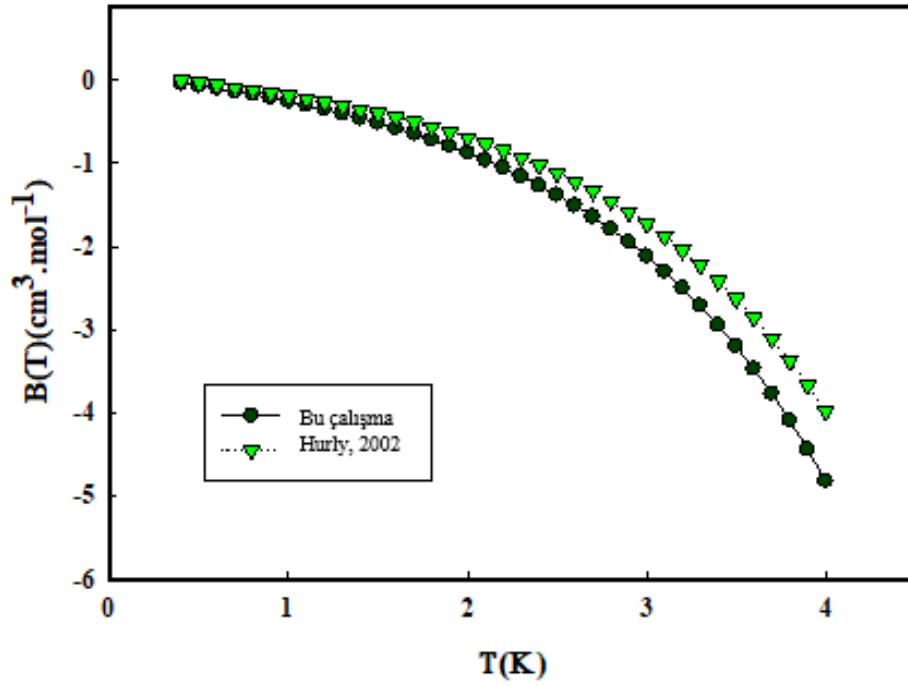
Burada $B(T)$ ikinci virial katsayısı, $C(T)$ üçüncü virial katsayısı, V hacim, T sıcaklık, R evrensel gaz sabiti, M moleküler ağırlık, γ ise ısı kapasitesi oranıdır. Alt indis olarak gösterilen küçük sıfır, bir gazın ideal durumundaki belirli özelliğini ifade eder (Pawlowski ve ark., 2000).

Tablo 5.1.2. 3. *TMGa* molekülü için indirgenmiş ikinci virial katsayısı

T^*	Bu Çalışma	Hard-Core Lennard-Jones (Hurly, 2002)	Hard-Core Lennard-Jones for $a=0$
0.4	-0.0312613	-0.006732	-0.0312613
0.5	-0.0627625	-0.032060	-0.0627625
0.6	-0.0964352	-0.059220	-0.0964352
0.7	-0.132283	-0.088206	-0.132283
0.8	-0.170378	-0.119077	-0.170378
0.9	-0.210837	-0.151925	-0.210837
1.0	-0.253808	-0.186874	-0.253808
1.1	-0.299464	-0.224068	-0.299464
1.2	-0.348004	-0.263672	-0.348004
1.3	-0.399647	-0.305871	-0.399647
1.4	-0.454639	-0.350871	-0.454639
1.5	-0.513251	-0.398898	-0.513251
1.6	-0.575778	-0.450201	-0.575778
1.7	-0.642545	-0.505052	-0.642545
1.8	-0.71391	-0.563751	-0.71391
1.9	-0.790259	-0.626625	-0.790259
2.0	-0.872021	-0.694031	-0.872021
2.1	-0.959658	-0.766361	-0.959658
2.2	-1.05368	-0.844042	-1.05368
2.3	-1.15465	-0.927541	-1.15465
2.4	-1.26316	-1.017370	-1.26316
2.5	-1.37988	-1.114088	-1.37988
2.6	-1.50555	-1.218305	-1.50555
2.7	-1.64094	-1.330689	-1.64094
2.8	-1.78694	-1.451971	-1.78694
2.9	-1.94449	-1.582950	-1.94449
3.0	-2.11462	-1.724501	-2.11462
3.1	-2.29848	-1.877579	-2.29848
3.2	-2.49731	-2.043232	-2.49731
3.3	-2.71246	-2.222605	-2.71246
3.4	-2.94543	-2.416951	-2.94543
3.5	-3.19784	-2.627644	-3.19784
3.6	-3.47148	-2.856186	-3.47148
3.7	-3.7683	-3.104222	-3.7683
3.8	-4.09043	-3.373556	-4.09043
3.9	-4.44023	-3.666161	-4.44023
4.0	-4.82026	-3.984201	-4.82026

Tablo 5.1.2.1'te, elde edilen potansiyel parametrelerin doğruluğu, Hard-Core Lennard-Jones potansiyel sonuçları kullanılarak elde edilen farklı sonuçlarla karşılaştırılarak gösterilmiştir (Hurly, 2002). Ayrıca Hard-Core Lennard-Jones (12-6) potansiyeli (Hurly, 2002) potansiyel parametresi ($a=0$) sıfıra eşit olduğunda L-J (12-6) potansiyelini verir. Bu nedenle ikinci virial katsayı için elde edilen sonuçlar, Tablo 5.1.2.3' de elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmış ve hesaplama sonuçlarının iyi bir uyum içinde olduğu

görülmüştür. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ile Hurly' de sunulan sonuçlar arasındaki farkın nedeni (Hurly, 2002) yazarlar tarafından kullanılan Hard-Core Lennard-Jones potansiyel sayısal hesaplama yönteminden kaynaklanmaktadır. İkinci viral katsayısı Şekil 5.1.2.2'de çizilmiştir



Şekil 5.1.2. 2. İkinci viral katsayısının sıcaklığa bağımlılığı ve bunun hard-core Lennard-Jones model verileriyle karşılaştırılması

Tablo 5.1.2.4 ve Tablo 5.1.2.5 de sunulan parametrelerin etkinliğini göstermek için ses hızı ve spesifik ısı kapasitelerine ilişkin uygulanabilir bir örnek verilmiştir.

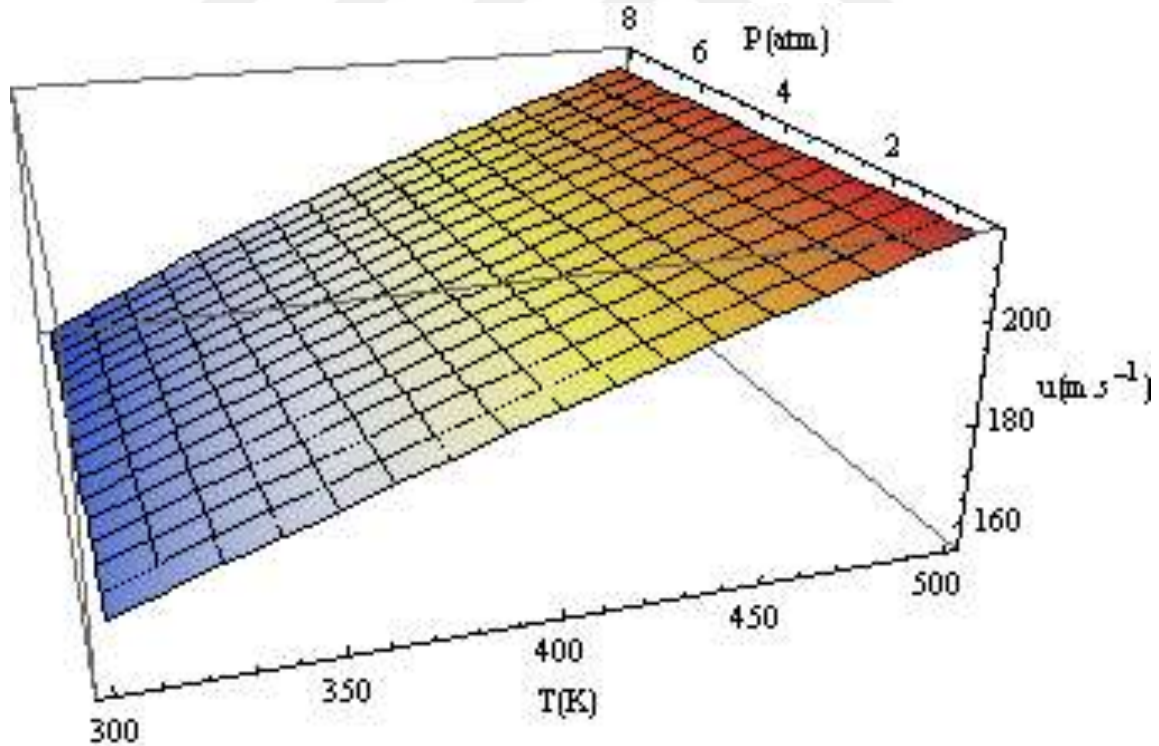
Tablo 5.1.2. 4. TMGa molekülü için ses hızı

T (K)	P (atm)	u (m s ⁻¹) L-J (12-6) potansiyeli	Standart sapma	u (m s ⁻¹) Morse potansiyeli	Standart sapma	u (m s ⁻¹) (Mamedov ve ark., 2018)	u (m s ⁻¹) Deneyisel. (Hurly, 2002).
340	1.103380	177.042	10.22	176.441	9.7215	174.385	156.998
	0.696768	177.381	9.0925	177.003	8.9035	175.710	159.196
	0.508265	177.538	8.6865	177.262	8.5485	176.322	160.165
	0.397730	177.63	8.452	177.415	7.977	176.680	160.726
	0.297064	177.714	8.238	177.553	7.8835	177.005	161.238
360	2.174190	181.526	12.0105	180.458	11.4765	176.921	157.505
	1.748830	181.839	11.133	180.982	10.7045	178.148	159.573
	1.313590	182.159	10.2945	181.517	9.9735	179.397	161.570
	1.115220	182.304	9.9235	181.76	9.6515	179.963	162.457
	0.904022	182.459	9.5365	182.018	9.316	180.565	163.386
	0.811251	182.527	9.3685	182.132	9.171	180.829	163.790
400	5.894890	189.608	17.1835	187.189	15.974	179.715	155.241
	4.211200	190.591	14.3675	188.875	13.5095	183.605	161.856
	2.995310	191.297	12.549	190.082	11.9415	186.369	166.199
	1.190230	192.34	10.116	191.861	9.8765	190.406	172.108
	0.812238	192.558	9.633	192.232	9.47	191.242	173.292
	0.403652	192.793	9.1235	192.631	9.0425	192.142	174.546
420	8.38391	193.435	19.747	190.262	18.1605	180.813	153.941
	6.73378	194.301	17.1645	191.767	15.8975	184.269	159.972
	4.77079	195.325	14.4505	193.543	13.5595	188.304	166.424
	2.92919	196.281	12.165	195.194	11.6215	192.018	171.951
	2.21071	196.653	11.3285	195.834	10.919	193.449	173.996

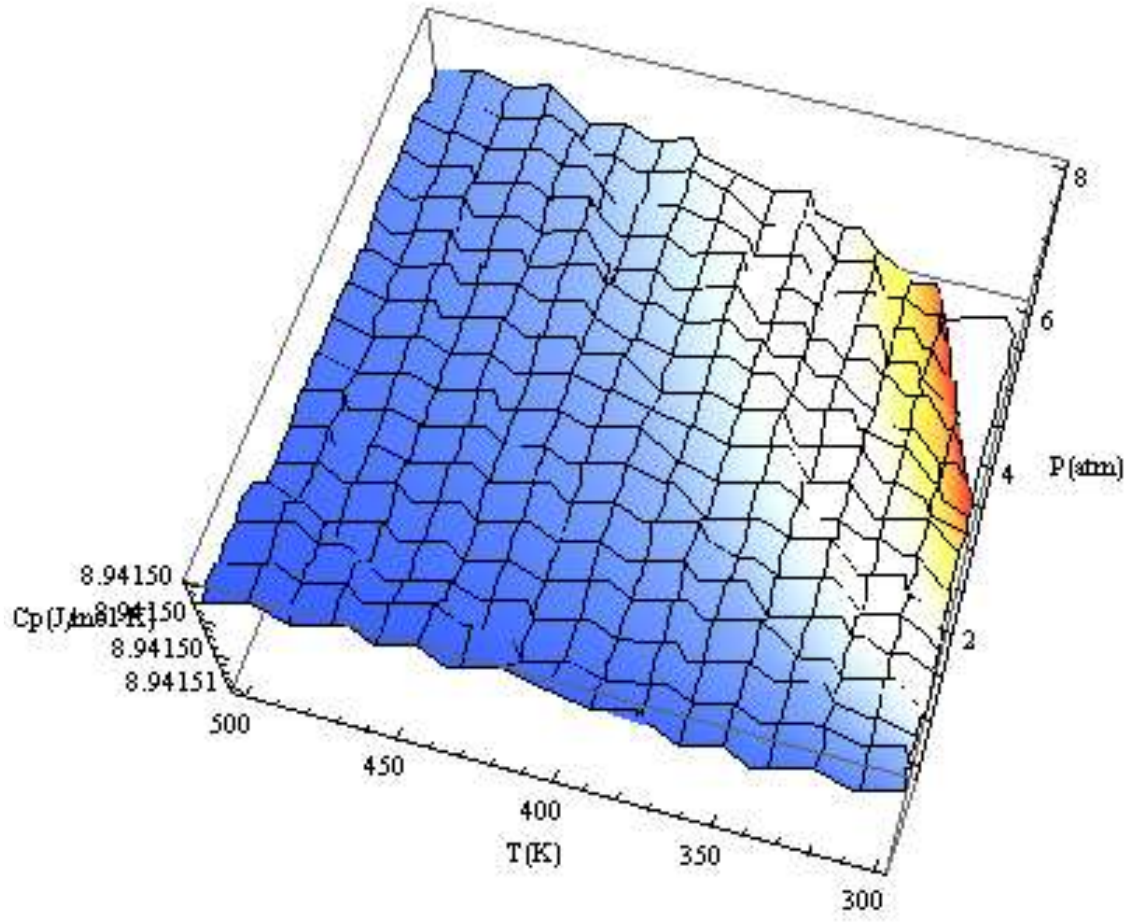
Tablo 5.1.2. 5 TMGa molekülü için ısı kapasitesi

T (K)	P (atm)	C_p (J / mol K) L-J (12-6) potansiteli	C_v (J / mol K) L-J (12-6) potansiyeli	C_p (J / mol K) Morse potansiyeli	C_v (J / mol K) Morse potansiyeli	C_p (J / mol K) (Mamedov ve ark., 2018)	C_v (J / mol K) (Mamedov ve ark., 2018)
340	1.103380	37.7475	29.2058	37.4121	29.0977	38.3722	29.3425
	0.696768	37.6239	29.1662	37.4121	29.0979	38.0184	29.2525
	0.508265	37.5666	29.1478	37.4121	29.098	37.8544	29.2108
	0.397730	37.533	29.1371	37.4121	29.0981	37.7582	29.1863
	0.297064	37.5024	29.1273	37.4121	29.0981	37.6706	29.1641
360	2.174190	37.9598	29.2657	37.4121	29.0973	39.0115	29.4859
	1.748830	37.8526	29.2329	37.4121	29.0975	38.6986	29.4101
	1.313590	37.743	29.1994	37.4121	29.0977	38.3784	29.3325
	1.115220	37.693	29.1842	37.4121	29.0978	38.2325	29.2971
	0.904022	37.6398	29.1679	37.4121	29.0979	38.0772	29.2595
	0.811251	37.6165	29.1608	37.4121	29.0979	38.0089	29.2429
400	5.894890	38.475	29.3956	37.4121	29.0964	40.6217	29.8107
	4.211200	38.1714	29.3107	37.4121	29.0969	39.7050	29.6072
	2.995310	37.9522	29.2494	37.4121	29.0973	39.0430	29.4603
	1.190230	37.6267	29.1584	37.4121	29.0979	38.0602	29.2422
	0.812238	37.5586	29.1393	37.4121	29.0981	37.8544	29.1965
	0.403652	37.4849	29.1187	37.4121	29.0982	37.6319	29.1471
420	8.38391	38.7132	29.4476	37.4121	29.096	41.3970	29.9481
	6.73378	38.4571	29.3789	37.4121	29.0965	40.6127	29.7808
	4.77079	38.1525	29.2971	37.4121	29.097	39.6797	29.5819
	2.92919	37.8667	29.2204	37.4121	29.0975	38.8044	29.3952
	2.21071	37.7552	29.1904	37.4121	29.0977	38.4629	29.3224

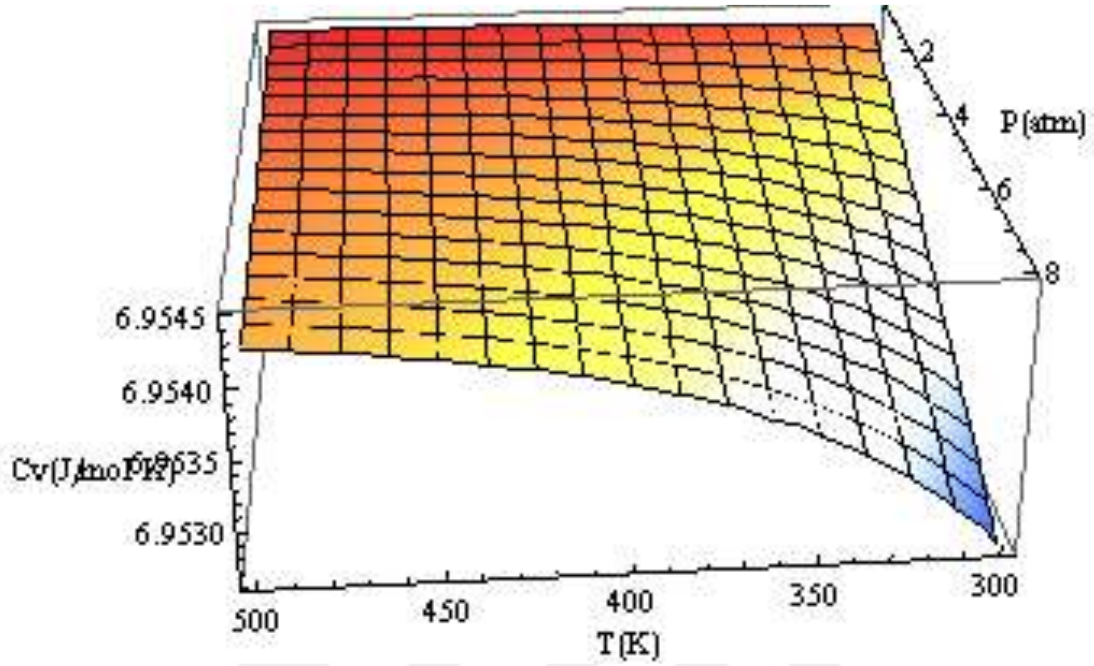
Hesaplama sonuçları deneysel ve teorik verilerle karşılaştırılmıştır (Hurly, 2002; Mamedov ve ark., 2018). (Hurly, 2002) ve (Mamedov ve ark., 2018)'de sunulan sonuçlar ile Tablo 5.1.2.3 'deki sonuçlarımız arasındaki farklar, yazarların kullandığı teorik hesaplama ve deneysel yöntemlerden kaynaklanmaktadır. Tablo 6'dan görüldüğü gibi, hesaplama sonuçlarının standart sapması, LJ (12-6) moleküller arası potansiyel modelinden elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında deneysel verilere (Hurly, 2002) göre daha azdır. Tablo 5.1.2.4'den görüldüğü üzere sonuçlar teorik verilerle karşılaştırılmış (Mamedov ve ark., 2018) ve elde edilen sonuçlar literatür verileriyle (Mamedov ve ark., 2018) yaklaşık olarak uyumlu olduğu görülmüştür. Tablo 5.1.2.4 ve Tablo 5.1.25 'de görüldüğü gibi potansiyel parametreler, geniş bir sıcaklık ve basınç aralığında termodinamik özellikleri hesaplamaya yetecek kadar doğrudur. Ayrıca, molekülün ses hızı ve özgül ısı kapasitelerinin hesaplama sonuçları, sırasıyla Şekil 5.1.2.4 Şekil 5.1.2.5 - Şekil 5.1.2.6' da farklı sıcaklık ve basınç aralıklarında gösterilmektedir.



Şekil 5.1.2. 3. Ses hızının sıcaklığa ve basınca bağımlılığı



Şekil 5.1.2.4. Sabit basınçta ısı kapasitesinin sıcaklık ve basınca bağımlılığı



Şekil 5.1.2. 5. Sabit hacimde ısı kapasitesinin sıcaklık ve basınca bağımlılığı

Moleküllerarası etkileşim potansiyel parametrelerinin doğru ve hassas belirlenebilmesi atom ve moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenebilmesi için son derece önemlidir. Çalışmamızın ikinci aşamasında elde edilen moleküller arası etkileşim enerji değerleri, moleküllerarası potansiyel parametrelerini belirlemek için kullanılmıştır. Moleküllerarası potansiyel parametrelerin belirlenmesi, Mathematica 7.0 yazılım programı'nda fiitng yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Belirlenen moleküllerarası potansiyel parametreleri literatür verileriyle karşılaştırılmıştır

6. TARTISMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında ilk olarak Trimethylgallium molekülünün monomer olarak geometri optimizasyonu yapılmış ve minimum enerjili optimize yapıları kullanılarak molekülün dimer yapısı kullanılarak geometrik parametreleri elde edilmiştir. Söz konusu molekülün dimer yapısında bulunan Gallium-Karbon (Ga-C), Gallium-Hidrojen^a (Ga-H_a) ve Gallium-Hidrojen^b (Ga-H_b) bağ uzunlukları incelendiğinde literatürde bulunan diğer teorik ve deneysel verilerle iyi bir uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Örneğin Ga-C, Ga-H_a ve Ga-H_b atomları arasındaki bağ uzunluğu için sırasıyla 1.9842, 1.0839 ve 1.0873 Å olarak elde edilmiştir. Geometrik parametrelerde dikkat çekici olan uyum Beagle ve ark., tarafından 1974 yılında deneysel olarak elde edilen bağ uzunluğu değerine, literatürde teorik olarak hesaplanan diğer bağ uzunlukları değerinden çok daha yakın bir değerde hesaplanmış olmasıdır. TMGa molekülü için ab initio yöntemi kullanılarak elde edilen moleküllerarası minimum enerji değerleri tablo 5.1.1.2 de verilmiştir. Söz konusu bu değerler kullanılarak moleküle ait moleküllerarası potansiyel enerji değerlendirilmiştir.

TMGa molekülü için DFT/6-31G basis seti üzerinden Galyum (Ga) ve Karbon (C) atomları arasındaki mesafe dikkate alınarak belirli aralıklarda moleküller arası Potansiyel Enerji Yüzeyi(PES) belirlenmiş ve her mesafe için geometri optimizasyonu tekrar yapılmıştır. Kuantum fiziksel hesaplamaların tamamı Gaussian 09 paket programı kullanılarak elde edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar Mathematica 7.0 programlama dilinde fitting yöntemi kullanılarak Lennard-Jones (12-6) ve Morse potansiyellerine ait moleküllerarası potansiyel enerji değerleri hesaplanmış olup tablo ve şekil olarak (Tablo 5.1.2.2, Şekil 5.1.2.1) verilmiştir.

PES'ten elde edilen değerler Eşitlik (2.9.1)' e uygulanarak TMGa molekülü için etkileşim enerji değerleri hesaplanmıştır. TMGa molekülü için elde edilen moleküllerarası etkileşim enerji değerleri Mathematica 7.0 programlama dilinde fitting yöntemi ile Lennard-Jones (12-6) ve Morse potansiyel parametrelerinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar literatürdeki sonuçlarla (Pisani,1996) kıyaslanarak tablo 5.1.2.1' de verilmiştir.

Lennard-Jones (12-6) ve Morse potansiyeli için elde edilen potansiyel parametreler kullanılarak dimer TMGa molekülü için ikinci virial katsayıları sayısal ve grafiksel olarak geniş bir sıcaklık aralıklarında incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürdeki sonuçlarla (Hurly, 2002) karşılaştırılarak Tablo 5.1.2.3' te ve Şekil 5.1.2.2' de verilmiştir. Hesaplama sonuçları literatürdeki değerlerle kıyaslanmış ve bunun sonucunda literatürle iyi bir uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Hesaplanan ikinci virial katsayısının sıcaklığa bağımlılığı ve bunun hard-core Lennard-Jones potansiyel modeli ile karşılaştırılması şekil 5.1.2.3' de verilmiştir. TMGa molekülüne ait Lennard-Jones (12-6) ve Morse potansiyelleri için elde edilen parametrelerin doğruluğunu ve hassaslığını göstermek için ses hızı ve spesifik ısı kapasitesi gibi bazı termodinamik özellikler hesaplanmış ve sırasıyla tablo 5.1.2.4 ve tablo 5.1.2.5 de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürde bulunan deneysel ve teorik sonuçlarla (Hurly, 2002, Mamedov ve ark., 2018) karşılaştırılmıştır. Ek olarak TMGa molekülüne ait ses hızı ve spesifik ısı kapasitesi sonuçları farklı sıcaklık basınç aralıkları için sırasıyla Şekil 5.1.2.3 - Şekil 5.1.2.4 ve Şekil 5.1.2.5 de grafiksel olarak verilmiştir. Moleküle ait termodinamik özelliklerin literatürdeki değerlerle genel olarak uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Küçük farklılıkların ise kuantum fiziksel hesaplama yaparken kullanılan yöntemden, seçilen basis (temel) setten veya moleküllerarası potansiyel enerji yüzeyi belirlenirken seçilen atomlar arası mesafeden kaynaklandığı düşünülebilir.

Bu tez çalışmasında Lennard-Jones (12-6) ve Morse potansiyeli için yeni moleküllerarası potansiyel parametreleri önerilmiştir. Sonuç olarak, bu çalışmada sunulan Lennard-Jones (12-6) ve Morse potansiyel parametreleri kullanılarak termodinamik özelliklerin hesaplanması sonucunda önerilen parametrelerin güvenilir olduğu görülmüştür. Atom ve moleküllerin farklı moleküllerarası etkileşim potansiyel parametrelerinin belirlenmesi oldukça önemlidir çünkü günümüzde hala bu konu literatürde eksik bir çalışma alanıdır. Bu yüzden moleküllerarası etkileşim potansiyel parametrelerini belirlemek için geliştirilen bu yöntem hesaplama yapılabilirliği ve doğruluğu açısından literatüre büyük fayda sağlamaktadır. Farklı moleküller ve farklı moleküllerarası potansiyeller için parametre türetme çalışmalarımız devam etmektedir.

KAYANKLAR

- A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry* (McGraw-Hill, New York, 1989), 1st ed.
- Ambrosetti, A.; Alfè, D.; DiStasio, R. A.; Tkatchenko, A. Hard Numbers for Large Molecules: Toward Exact Energetics for Supramolecular Systems. *J. Phys. Chem. Lett.* 2014, 5 (5), 849–855.
- Axilrod, B. M.; Teller, E. Interaction of the van Der Waals Type Between Three Atoms. *J. Chem. Phys.* 1943, 11 (6), 299–300.
- Beagley, B., Schmidling, D. G., Steer, I. A. (1974). An electron-diffraction study of the molecular structure of trimethylgallium. *J. Mol. Struct.* 21, 437.
- Becke, A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A.* 1988, 38, 3098-3100.
- Becke, A.D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange, *The Journal of Chemical Physics*, 1993, Volume 98 (7), 5648-5652.
- Benjamin, Kenneth M., Jayant K. Singh, Andrew J. Schultz, and David A. Kofke. "HigherOrder Virial Coefficients of Water Models." *The Journal of Physical Chemistry B* 111.39 (2007): 11463-1473.
- C. Møller and M. Plesset, *Phys. Rev.* 46, 618 (1934).
- Cisneros, G. A.; Wikfeldt, K. T.; Ojamäe, L.; Lu, J.; Xu, Y.; Torabifard, H.; Bartók, A. P.; Csányi, G.; Molinero, V.; Paesani, F. Modeling Molecular Interactions in Water: From Pairwise to Many-Body Potential Energy Functions. *Chem. Rev.* 2016, 116 (13), 7501–7528. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00644>.
- Deshmukh, P. C., Banik, A., Angom, D. Hartree-Fock Self-Consistent Field Method for Many-Electron Systems. DST-SERC-School Publication, Pilani, India, 2011.
- Dennington, R., Keith, T., Millam, J., Gauss View, version 5, 2009
- E.A. Mason and H.W. Schamp, *Ann. Phys. (USA)* 4, 233 (1958).
- Elrod, M. J.; Saykally, R. J. Many-Body Effects in Intermolecular Forces. *Chem. Rev.* 1994, 94 (7), 1975–1997.
- Fikri, M., Makeich, A., Rollmann, G., Schultz, C., Entel, P. (2008). Thermal decomposition of Trimethylgallium $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$: A shock-tube study and first-principles calculations. *J. Phys. Chem. A.* 112, 6330-6337.
- Foresman, J.B. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Gaussian, Inc, Pittsburgh, ABD, 1993, 302 s.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Cross, J. B., Gaussian 09, Revision A. 1 edn, Gaussian. Inc., Wallingford, CT., 2009.
- G.C. Maitland and E.B. Smith, *Chem. Phys. Lett.* 22, 443 (1973).
- G.C. Maitland, M. Rigby, E.B. Smith and W.A. Wakeham, *Intermolecular Forces*, Clarendon Press, Oxford (1987).
- Gonze, X.; Beuken, J. M.; Caracas, R.; Detraux, F.; Fuchs, M.; Rignanese, G. M.; Sindic, L.; Verstraete, M.; Zerah, G.; Jollet, F.; Torrent, M.; Roy, A. M.; Mikami, M.; Ghosez, Ph.; Raty, J-Y.; Allan D.C.; First-Principles Computation of Material Properties: The ABINIT Software Project. *Computational Materials Science*, 2002, 25(3), 478-492.

- Goodwin, A. R. H., J. V. Sengers, and Cor J. Peters. *Applied Thermodynamics of Fluids*. Cambridge: RSC, 2010.
- H. Larsen, A. Halkier, J. Olsen, and P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* 112, 1107 (2000).
- H.J.M. Hanley and M. Klein, *J. Phys. Chem.* 76, 1743 (1972).
- Hansen, Jean Pierre., and Ian R. McDonald. *Theory of Simple Liquids*. London: Academic, 1986.
- Hermann, J.; DiStasio, R. A.; Tkatchenko, A. First-Principles Models for van Der Waals Interactions in Molecules and Materials: Concepts, Theory, and Applications. *Chem. Rev.* 2017, 117 (6), 4714–4758. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00446>.
- Hohenberg, P., Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*. 1964, 136, B864-B871.
- Höltje, H. D. , Sippl, W., Rognan, D., Folkers, G. *Molecular Modeling: Basic Principles and Applications*, Wiley, 2003, Germany, 228 s. <https://doi.org/10.1021/cr00031a010>.
- Hurly, J. J. (2002). Thermophysical properties of nitrogen trifluoride, ethylene oxide, and trimethyl gallium from speed-of-sound measurements. *Int. J. Thermophys.* 23, 667-669.
- Hutem, A. ve Boonchui, S., 2012. Numerical Evaluation of Second and Third Virial Coefficients of Some Inert Gases via Classical Cluster Expansion. *Journal of Mathematical Chemistry*, 50 (5), 1262-1276
- I.M. Torrens, *Interatomic Potentials*, Academic Press, New York (1972).
- J. A. Anderson, B. W. Hopkins, J. L. Chapman and G. S. Tschumper, *J. Mol. Struc. THEOCHEM*, accepted (2005). A Systematic Assessment of Density Functionals and ONIOM Schemes for the Study of Hydrogen Bonding between Water and the Side Chains of Serine, Threonine, Asparagine, and Glutamine.
- J. Olsen, O. Christiansen, H. Koch, and P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* 105, 5082 (1996).
- J.E. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc. (London) A* 106, 463 (1924)
- J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss and R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1954).
- Jankiewicz, W.; Podeszwa, R.; Witek, H. A. Dispersion-Corrected DFT Struggles with Predicting Three-Body Interaction Energies. *J. Chem. Theory Comput.* 2018, 14 (10), 5079–5089. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b00167>.
- Jankiewicz, W.; Podeszwa, R.; Witek, H. A. Dispersion-Corrected DFT Struggles with Predicting Three-Body Interaction Energies. *J. Chem. Theory Comput.* 2018, 14 (10), 5079–5089. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b00167>.
- Jurečka, P.; Hobza, P. On the Convergence of the (Δ ECCSD(T)– Δ EMP2) Term for Complexes with Multiple H-Bonds. *Chem. Phys. Lett.* 2002, 365 (1), 89–94. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)01423-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)01423-9).
- Kaplan, I.G., Murrell, J.N., Roszak, S., Leszczynski J. (2002). *Ab initio* model potentials for the alkaline-earth trimers Be₃, Mg₃, and Ca₃. *Mol. Phys.* 10, 843.
- Kaplan, I.G., Roszak S., Leszczynski, J. (2000). Nature of binding in the alkaline-earth clusters: Be₃, Mg₃, and Ca₃. *J. Chem. Phys.* 113, 6245.
- Kennedy, M. R.; McDonald, A. R.; DePrince, A. E.; Marshall, M. S.; Podeszwa, R.; Sherrill, C. D. Communication: Resolving the Three-Body Contribution

- to the Lattice Energy of Crystalline Benzene: Benchmark Results from Coupled-Cluster Theory. *J. Chem. Phys.* 2014, 140 (12), 121104. <https://doi.org/10.1063/1.4869686>
- Kihara, T., 1953. Virial Coefficients and Models of Molecules in Gases. *Review of Modern Physics*, 25 (4), 831-843.
- Kohn, W., Sham, L., Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*. 1965, 140, A1133-A1138.
- Kresse, G.; Furthmüller, J.; Efficiency of Ab-initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set, *Comput. Mat. Sci.* 1996, 6, 15-50.
- L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* 99, 1851 (1993).
- Lao, K. U.; Herbert, J. M. Accurate and Efficient Quantum Chemistry Calculations for Noncovalent Interactions in Many-Body Systems: The XSAPT Family of Methods. *J. Phys. Chem. A* 2015, 119 (2), 235–252.
- Leach, A. R. *Molecular Modelling: Principles and Applications*. Prentice Hall, 191 2001, England, Great Britain, 744s.
- Lee, C., Yang Y., Parr R. G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical Review*. 1988, 37, 785-789.
- Lewars, E. G. *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. Springer, USA, 2016, 728.
- M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattice*, Oxford University Press, London (1956).
- M. Klein and H.J.M. Hanley, *J. Chem. Phys.* 53, 4722 (1970).
- M. L. Leininger, W. D. Allen, H. F. Schaefer III, and C. D. Sherrill, *J. Chem. Phys.* 112, 9213 (2000)
- Mamedov, B. A., Somuncu, E., Askerov, I. M. (2018). Evaluation of Speed of Sound and Specific Heat Capacities of Real Gases,” *J. Thermophysics Heat Transfer*.
- Mason, E. A., and T. H. Spurling. *The Virial Equation of State*. Oxford: Pergamon, 1969.
- McQuarrie, Donald Allan. *Statistical Mechanics*. Sausalito (Calif.): University Science, 2000.
- Meng, L. ve Duan, Y. Y., 2006. Site-Site potential function and second virial coefficients for linear molecules. *Molecular Physics*, 104 (18), 2891-2899
- Muto, Y. Force between Nonpolar Molecules. *J Phys-Math Soc Jpn.* 1943, 17, 629–631
- N. Maung. An ab initio and density functional theory study of the trimethylgallium-hydrogen selenide adduct: (CH₃)₃ Ga:SeH₂. *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 432 (1998) 129- 137
- Otero-de-la-Roza, A.; Johnson, E. R. Many-Body Dispersion Interactions from the Exchange-Hole Dipole Moment Model. *J. Chem. Phys.* 2013, 138 (5), 054103.
- P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. A* 136, 864 (1964)
- P.M. Morse, *Phys. Rev.* 34, 57 (1929).
- Parr, R. G. *Density Functional Theory*. *Annual Review of Physical Chemistry*. 1983, 34, 631-656.

- Pawlowski, R. P. , Theodoropoulos, C., Mountziaris, T. J., Moffat, H. K., Ham, J. (2000). Fundamental models of the metalorganic vapor-phase epitaxy of gallium nitride and their use in reactor design. *J. Crys. Growth.* 217, 65-81.
- Piecuch, P. Spherical Tensor Theory of Long-Range Interactions in a System of N Arbitrary Molecules Including Quantum-Mechanical Many-Body Effects. *Mol. Phys.* 1986, 59 (5), 1085–1095.
- Piecuch, P. Spherical Tensor Theory of Long-Range Interactions in a System of N Arbitrary Molecules Including Quantum-Mechanical Many-Body Effects. *Mol. Phys.* 1986, 59 (5), 1085–1095.
- Pisani, C. (1996). Quantum –Mechanical Ab-initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials, Springer.
- R.A. Aziz and W.Tokay, *Mol. Phys.* 30, 857 (1975).
- R.A. Buckingham, *J. Plan. Space Sci.* 3, 205 (1961).
- R.O. Watts and I.G. McGee, *Liquid State Chemical Physics*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1976).
- Ragab, S. F., Helmy, A. A., Hassanein, T.L. ve El-Naggar, M. A., 1998. A Closed Form for the Second Virial Coefficient Using the Modified Buckingham Potential. *Journal of Low Temperature Physics*, 111 (3/4), 447-452.
- Řezáč, J.; Huang, Y.; Hobza, P.; Beran, G. J. O. Benchmark Calculations of Three-Body Intermolecular Interactions and the Performance of Low-Cost Electronic Structure Methods. *J. Chem. Theory Comput.* 2015, 11 (7), 3065–3079.
- R. Rydberg, *Zs. f. Phys.* 73, 376 (1932).
- Schwarz, K.; Blaha, P.; Madsen, G. K. H.; *Electronic Structure Calculations of Solids Using the WIEN2k Package for Material Sciences. Computer Physics Communications*, 2002, 147 (1), 71-76.
- Slater, J.C. Atomic Shielding Constants. *Physical Review.* 1930, 36, 57-64.
- Soler, J. M.; Artacho, E.; Gale, J. D.; García, A.; Junquera, J., Ordejón, P.; Sánchez-Portal, D. The SIESTA Method for Ab initio Order-N Materials Simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, 14 (11), 2745.
- Stogryn, D. E. Higher Order Interaction Energies for Systems of Asymmetric Molecules. *Mol. Phys.* 1971, 22 (1), 81–103.
- Stogryn, D. E. Higher Order Interaction Energies for Systems of Asymmetric Molecules. *Mol. Phys.* 1971, 22 (1), 81–103.
- T. D. Crawford and H. F. Schaefer III, in *Reviews in Computational Chemistry*, edited by K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd (Wiley-VCH, New York, 2000), vol. 14, pp. 33-136.
- Tezer, N., Karakus, N. (2009). Theoretical study on the ground state intramolecular proton transfer (IPT) and solvation effect in two Schiff bases formed by 2-aminopyridine with 2-hydroxy-1-naphthaldehyde and 2-hydroxy salicylaldehyde. *J. Mol. Model.* 15 223-232.
- Tkatchenko, A.; DiStasio, R. A.; Car, R.; Scheffler, M. Accurate and Efficient Method for Many-Body van Der Waals Interactions. *Phys. Rev. Lett.* 2012, 108 (23), 236402.
- Tomberg, A. Gaussian 09w tutorial An Introduction to Computational Chemistry Using G09w and Avogadro Software. 2013, 36 s.

- Tsuzuki, S.; Honda, K.; Uchimaru, T.; Mikami, M.; Tanabe, K. Origin of Attraction and Directionality of the π/π Interaction: Model Chemistry Calculations of Benzene Dimer Interaction. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124 (1), 104–112.
- Vosko, S.H., Vilk, L., Nusair, M., Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis *Canadian Journal of Physics*. 1980, 58, 1200-1211.
- W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 140, 1133 (1965).
- W. Kołos and J. Rychlewski, *J. Chem. Phys.* 98, 3960 (1993).
- W.N. Keesom, *Comm. Phys. Lab. Leiden, Suppl.* 246, Section 6 (1912).
- W.N. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* 9, 398 (1941)
- Wimmer, E. Ab initio Methods for Surfaces and Interfaces: Status and Perspectives. *Journal of Physics IV*. 1997, 7, 75-88.
- Yanai, T., Tew, D. P., Handy, N.C., A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters*. 2004, 393, 51-57.