

**T.C**  
**ANAkkALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**BH, BH<sub>2</sub> ve BH<sub>3</sub> MOLEKÜLLERİNİN TEMEL**  
**DURUM TERİM ENERJİLERİNİN**  
**HESAPLANMASI**

**Adı SOYADI**  
**Sezen ÇİÇEK**

**Danışman:**  
**Prof. Dr. İsrail HÜSEYİN**

**Ekim, 2008**  
**ANAkkALE**

**BH, BH<sub>2</sub> ve BH<sub>3</sub> MOLEKÜLLERİNİN TEMEL  
DURUM TERİM ENERJİLERİNİN  
HESAPLANMASI**

**Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Yüksek Lisans Tezi  
Fizik Anabilim Dalı**

---

**Sezen ÇİÇEK**

**Danışman:  
Prof. Dr. İsrail HÜSEYİN**

**Ekim, 2008  
ÇANAKKALE**

## YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

Sezen ÇİÇEK tarafından Prof. Dr. İsrail HÜSEYİN yönetiminde hazırlanan  
“**BH, BH<sub>2</sub> ve BH<sub>3</sub> MOLEKÜLLERİNİN TEMEL DURUM TERİM  
ENERJİLERİNİN HESAPLANMASI**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş,  
kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Selahattin YILMAZ

Yönetici

Yrd. Doç. Dr. Hilal GÖKTAŞ

Jüri Üyesi

Prof. Dr. İsrail HÜSEYİN

Jüri Üyesi

Sıra No:.....

Tez Savunma Tarihi:...../...../.....

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

## TEŞEKKÜR

Tezin hazırlanmasında büyük emeği geçen danışmanım sayın Prof. Dr. İsrail HÜSEYİN (Guseinov) ve yardımını benden esirgemeyen sayın Prof. Dr. Bahtiyar MAMEDOV'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tez çalışmam sırasında bana yardımcı olan çalışma arkadaşlarıma ve sonsuz destek ve sabırlarından dolayı aileme teşekkür ederim.

Sezen ÇİÇEK

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu tezde kullanılan kısaltmalar ve simgeler açıklamalarıyla birlikte aşağıda belirtilmektedir.

| <u>Simge</u>  | <u>Açıklama</u>                         |
|---------------|-----------------------------------------|
| $SCF$         | Öz uyumlu alan yöntemi                  |
| AO            | Atom orbitali                           |
| MO            | Moleküler orbital                       |
| LCAO          | Atom orbitallerinin lineer kombinasyonu |
| HF            | Hartree-Fock                            |
| HFR           | Hartree-Fock-Roothaan                   |
| STO           | Slater tipli orbital                    |
| GTO           | Gaussiyan tipli orbital                 |
| ETO           | Exponensiyal tipli orbital              |
| DDF           | Determinant dalga fonksiyonu            |
| E             | Simetri grubunun birim elemanı          |
| $i$           | İnversiyon                              |
| $C_n$         | Dönme eksen                             |
| $\sigma$      | Yansıma düzlemi                         |
| $S_n$         | Dönme-yansıma eksen                     |
| $\phi_p$      | Simetrikleştirilmiş atom orbitali       |
| $\chi_p$      | Atom orbitali                           |
| $u_i$         | Moleküler orbital                       |
| $\varepsilon$ | Orbital enerjisi                        |
| N             | Elektron sayısı                         |
| $\hat{H}$     | Hamilton operatörü                      |
| $\zeta$       | Perdeleme sabiti                        |
| $\hat{P}$     | Yer değiştirme operatörü                |
| $\hat{F}$     | Fock operatörü                          |
| $S_{pq}$      | Örtme integrali                         |

|                |                                                  |
|----------------|--------------------------------------------------|
| $\hat{J}_{kl}$ | Coulomb operatörü                                |
| $\hat{K}_{kl}$ | Değiş-tokuş operatörü                            |
| $I_{rs}^{pq}$  | Coulomb etkileşme integrali                      |
| $K_{rs}^{pq}$  | Değiş-tokuş etkileşme integrali                  |
| $A_{kl}^{ij}$  | Coulomb çiftlenim-izdüşüm katsayısı              |
| $B_{kl}^{ij}$  | Değiş-tokuş çiftlenim izdüşüm katsayısı          |
| $f_i$          | $i$ . kabuğun elektronlarca kesirsel dolma oranı |

# BH, BH<sub>2</sub> ve BH<sub>3</sub> MOLEKÜLLERİNİN TEMEL DURUM TERİM ENERJİLERİNİN HESAPLANMASI

## ÖZET

Bu çalışmada, BH, BH<sub>2</sub> ve BH<sub>3</sub> moleküllerinin geometrik simetrileri incelenmiştir. Simetri özelliklerinden ve grup kuramından faydalanarak simetrikleştirilmiş baz fonksiyonları bulunmuş, moleküler orbitaller (MO) bulunan yeni baz fonksiyonlarının doğrusal kombinasyonu şeklinde ifade edilmiştir.

BH, BH<sub>2</sub> ve BH<sub>3</sub> moleküllerinin temel durum elektron konfigürasyonları için determinant dalga fonksiyonları (DDF) oluşturulmuş ve çiftlenim - izdüşüm katsayıları hesaplanmıştır. Bulunan ifadeler yardımıyla Hartree-Fock-Roothaan (HFR) denklemleri çözülerek toplam enerjileri, orbital enerjileri ve doğrusal kombinasyon katsayıları hesaplanmıştır, sonuçlar literatürle karşılaştırılmıştır.

**Anahtar Sözcükler:**  $\Psi^\alpha$  – ETO Tam Ortonormal Fonksiyonlar Sistemi, Slater Tipli Orbitaller, Hartree-Fock Yöntemi, Hartree-Fock Roothaan Denklemleri, Moleküler Orbitaller

# **CALCULATION of GROUND STATE TERM ENERGIES of BH, BH<sub>2</sub> ve BH<sub>3</sub> MOLECULES**

## **ABSTRACT**

In this work, geometric symmetries of BH, BH<sub>2</sub> and BH<sub>3</sub> molecules were investigated. By the use of symmetry properties and group theory, symmetrized base functions were found and molecular orbitals (MO's) were stated as linear combination of newly found basis functions.

For the ground state electron configurations BH, BH<sub>2</sub> and BH<sub>3</sub> molecules, determinantal wave functions were constituted and their coupling-projection coefficients were calculated. With the help of found expressions, solving Hartree-Fock-Roothaan (HFR) equations, total energies, orbital energies and linear combination coefficients were calculated, obtained results were compared with literature.

**Keywords :**  $\Psi^\alpha$  – ETO New Complete Orthonormal Sets of Exponential Type Orbital, Slater Type Orbital, Hartree-Fock Method, Hartree-Fock Roothaan Equations, Molecular Orbitals

# İÇERİK

## Sayfa

|                                |     |
|--------------------------------|-----|
| TEZ SINAVI SONUÇ BELGESİ ..... | ii  |
| TEŞEKKÜR .....                 | iii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR.....   | iv  |
| ÖZET.....                      | vi  |
| ABSTRACT .....                 | vii |

|                                        |          |
|----------------------------------------|----------|
| <b>BÖLÜM 1 – GİRİŞ .....</b>           | <b>1</b> |
| <b>1. Giriş .....</b>                  | <b>1</b> |
| <b>1.1. Tezin Konusu ve Amacı.....</b> | <b>3</b> |
| <b>1.2. Önceki Çalışmalar .....</b>    | <b>4</b> |

|                                                                                 |           |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>BÖLÜM 2 – ÇOK ELEKTRONLU ATOM VE MOLEKÜLLERİN</b>                            |           |
| <b>ELEKTRONİK YAPISI.....</b>                                                   | <b>6</b>  |
| <b>2.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı .....</b>                                    | <b>6</b>  |
| <b>2.2. Perdelenmiş Alan Yaklaşımı.....</b>                                     | <b>8</b>  |
| <b>2.3. Pauli Prensibi .....</b>                                                | <b>12</b> |
| <b>2.4. Hartree-Fock (HF) ve Hartree-Fock-Roothaan (HFR) Denklemleri</b>        | <b>14</b> |
| <b>2.5. Baz Setleri.....</b>                                                    | <b>18</b> |
| <b>2.5.1 Gaussian Tipi Orbitaler (GTO).....</b>                                 | <b>19</b> |
| <b>2.5.2 Slater Tipi Orbitaler (STO) .....</b>                                  | <b>19</b> |
| <b>2.5.3 <math>\Psi^\alpha</math> -Tam Ortanormal Fonksiyonlar Sistemi.....</b> | <b>20</b> |

|                                                          |           |
|----------------------------------------------------------|-----------|
| <b>BÖLÜM 3 – MOLEKÜLLERDE SİMETRİ İŞLEMİ .....</b>       | <b>23</b> |
| <b>3.1. Grup Teorisi .....</b>                           | <b>23</b> |
| <b>3.1.1. Birim Eleman .....</b>                         | <b>23</b> |
| <b>3.1.2. Kapalılık Özelliği .....</b>                   | <b>24</b> |
| <b>3.1.3. Birleşme Özelliği .....</b>                    | <b>24</b> |
| <b>3.1.4. Ters Eleman.....</b>                           | <b>24</b> |
| <b>3.2. Grup Teorisinin Moleküllere Uygulanması.....</b> | <b>24</b> |

|                                                                                                  |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>BÖLÜM 4 – MOLEKÜLLERİN ELEKTRONİK YAPISI .....</b>                                            | <b>31</b> |
| <b>4.1. Lineer Moleküllerin Elektronik Yapısı.....</b>                                           | <b>32</b> |
| <b>4.2. Lineer Olmayan Moleküllerin Elektronik Yapısı .....</b>                                  | <b>34</b> |
| <b>BÖLÜM 5 – ARAŞTIRMA BULGULARI.....</b>                                                        | <b>35</b> |
| <b>5.1. BH Moleküllerinin Elektronik Yapısı.....</b>                                             | <b>35</b> |
| <b>5.2. BH<sub>2</sub> Moleküllerinin Elektronik Yapısı .....</b>                                | <b>36</b> |
| <b>5.3. BH<sub>3</sub> Moleküllerinin Elektronik Yapısı .....</b>                                | <b>43</b> |
| <b>5.4. BH, BH<sub>2</sub> ve BH<sub>3</sub> Moleküllerinin HFR Kuramı ile İncelenmesi .....</b> | <b>54</b> |
| <b>BÖLÜM 6 – SONUÇ VE TARTIŞMA .....</b>                                                         | <b>59</b> |
| <br><b>KAYNAKLAR.....</b>                                                                        | <b>I</b>  |
| <b>Tablolar .....</b>                                                                            | <b>IV</b> |
| <b>Şekiller.....</b>                                                                             | <b>V</b>  |
| <b>Yaşam Öyküsü.....</b>                                                                         | <b>VI</b> |

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Bilim tarihçileri ve felsefecilerinin fizikte devrim olarak nitelendirdiği kuantum kuramının keşfiyle 2400 yıldır tartışılan atomlarla ilgili sorunlar çözülmüş oldu. Kuantum kuramının ortaya çıkmasıyla beraber Planck, Einstein, Bohr, Heisenberg, Schrödinger, Pauli ve Broglie kuantum kuramı üzerine çalıştılar. Kuantum mekaniği bu bilim adamlarından günümüze miras kaldı (Bozdemir ve Eker, 2007).

Kuantum mekaniğine göre fiziksel bir sistem Schrödinger denklemi ile tanımlanabilir. Fakat Schrödinger denkleminin çözümü sadece tek elektronlu sistemler için mümkündür. Bu nedenle moleküllerin yapılarını incelemek için yaklaşım yöntemlerinden faydalanılır. Literatürde yaygın olarak kullanılan bu yöntemlerden biri öz uyumlu alan yöntemidir (self consistent field-SCF) ve bu yöntem deneylerle iyi uyum sağlar (Hartree, 1928). Öz uyumlu alan yönteminde perdelenmiş alan yaklaşımı kullanılarak çok elektronlu problem tek elektronlu probleme indirgenir. Perdelenmiş alan yaklaşımında, sistemin herhangi bir elektronunun, sistemdeki çekirdeklerin ve diğer elektronların oluşturduğu ortalama bir alanda hareket ettiği varsayılır (Condon ve Shortly, 1970; Aygün ve Zengin, 1998). N elektronlu sistemin Schrödinger denklemi, N-1 sayıda elektronunun çekirdeği perdelediği varsayılarak tek elektronlu denkleme indirgenir ve çözüm yapılır. Her bir elektron için bulunan sonuçlar kullanılarak N elektronlu sistem incelenir. Perdelenmiş alan yaklaşımında dalga fonksiyonu, N elektronun her biri için tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde ifade edilir. Seçilmezlik ilkesi ve serbest elektronlar modeli dikkate alınarak bulunan tek elektronlu dalga fonksiyonlarından, N elektronlu sistemin dalga fonksiyonunu bulmak için determinant dalga fonksiyonundan (Slater, 1930) yararlanılır. N elektronlu sistemin elektronları için bulunan bu denklemler sistemine Hartree-Fock (HF) denklemler sistemi denir.

HF denklemleri sadece sayısal olarak çözülebilir. Bu nedenle HF denklemleri yardımıyla moleküllerin fiziksel özelliklerini incelemek mümkün değildir. Molekülün fiziksel özelliklerini incelemek için analitik çözüm veren moleküler orbital (MO) yaklaşımı önerilmiştir (Roothaan, 1951). Roothaan'ın öne sürdüğü bu yaklaşımda, moleküler orbitaller, analitik ifadeleri bilinen atom orbitallerinin lineer kombinasyonu şeklinde ifade edilir.

HF denklemleri ve MO yaklaşımı dikkate alınarak varyasyon ilkesinin uygulanması ile Hartree-Fock-Roothaan (HFR) denklemleri elde edilir. HFR denklemlerinin çözümü sırasında ortaya çıkan çok merkezli integrallerin hesaplanmasındaki zorlukların giderilmesinde kullanılacak atom orbitallerinin seçimi büyük önem taşımaktadır.

Literatürde, yaygın olarak kullanılan atom orbitalleri Gaussian tipi orbitaller (GTO) ve Slater tipi orbitallerdir (STO). HFR yöntemi ile hesaplamada STO daha avantajlıdır. Çok merkezli integrallerin hesaplanmasında ortaya çıkan zorluklar STO tipi orbital kullanımını sınırlamaktadır. Bu nedenle HFR denklemlerinin çözümünde Guseinov tarafından 2002 yılında önerilen  $\Psi^\alpha$ -Tam ortonormal fonksiyonlar sisteminin kullanılması uygundur.

Bu çalışmada  $\Psi^\alpha$ -Tam ortonormal fonksiyonlar sistemini kullanarak bor hidrür moleküllerinin toplam enerjileri, orbital enerjileri ve lineer kombinasyon katsayıları hesaplandı ve sonuçların literatürle uyumlu olduğu görüldü.

## 1.1. TEZİN KONUSU VE AMACI

Tezin amacı, bor hidrür moleküllerinin multipler terim enerjilerinin, Guseinov (2002) tarafından önerilen  $\Psi^\alpha$  tam ortonormal baz fonksiyonlar sistemi kullanılarak hesaplanmasıdır.

Bor, temizlik maddelerinden tekstile, uzay teknolojilerinden seramiğe kadar çok geniş bir alanda kullanılan bir maddedir. Ayrıca geleceğin motor yakıtı olma konusunda ümit vaat eden kimyasal bir yakıttır (Demirbas, 2008). Bor mineralleri açısından Türkiye dünyadaki en zengin ülkedir (Demirbas, 1998). Dünyadaki fosil yakıtların tükenmesi durumunda bor mineralleri alternatif bir enerji kaynağı olacaktır. Ayrıca bor petrol türevi yakıtlardan da daha çok enerji içerir (Demirbas, 2008).

Bor, başka bir enerji kaynağı olan hidrojen enerjisi açısından da önemlidir. Rohland ve diğ. (1992) hidrojenin yenilenebilir enerji kaynağı olarak gelecekte önemli bir role sahip olacağını ifade etmişlerdir (Ozturk ve Demirbas, 2007). Hidrojen enerjisinin temiz ve yenilenebilir olması gibi birçok avantajı olmasına rağmen dezavantajları da vardır. En temel dezavantajı arabalarda yakıt olarak kullanılmak istenildiğinde, düşük yoğunluklu olduğu için büyük depolara gereksinim olmasıdır. Ozturk ve Demirbas (2007) çalışmalarında hidrojen depolamada bor ve bor bileşiklerinin kullanılmasını ifade ederek borun büyük öneme sahip olduğunu belirtmişlerdir. Balat'da 2005 yılında yaptığı çalışmada borun yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğunu, sıvı hidrojenden daha iyi ve daha güvenli olduğunu ifade etmiştir.

Borun sahip olduğu önem nedeniyle bu çalışmada bor hidrür moleküllerinin elektronik yapısı incelenecektir. Bor hidrür molekülleri incelenirken  $\Psi^\alpha$  - tam ortonormal baz fonksiyonlar sistemi kullanılacaktır. Elde edilen sonuçlar literatürdeki çözümlerle karşılaştırılacak ve yeni yöntemin kullanılabilirliği tartışılacaktır.

## 1.2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Schrödinger denkleminin sadece tek elektronlu sistemler için çözümü olması nedeniyle çok elektronlu sistemler için Hartree(1928) öz uyumlu alan yöntemini (SCF) geliştirmiştir. Bu yöntemde çok elektronlu atom veya molekül gibi bir sistemin dalga fonksiyonu tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımıyla ifade edilir. Fakat bu yöntem seçilmezlik ilkesini sağlamamaktadır. Fock (1930) çalışmasında elektronların spin özelliğini de dikkate alarak yöntemi seçilmezlik ilkesine uygun şekilde geliştirmiştir. Bu bulunan yeni yöntem Hatree-Fock (HF) kuramı olarak adlandırılır. HF denklemleri sadece sayısal olarak çözüm verir. Bu nedenle sistemin fiziksel özelliklerini HF denklemleri ile incelemek mümkün değildir. Sistemin fiziksel özelliklerini inceleyebilmek için Roothaan (1951) moleküler orbital yaklaşımını önermiştir. Bu yaklaşımda orbitaller, analitik ifadeleri bilinen atom orbitallerinin lineer kombinasyonu (Lineer combination of atomic orbitals - LCAO) şeklinde ifade edilir. Lineer kombinasyon katsayıları için varyasyon ilkesi uygulanarak Hartree-Fock-Roothaan (HFR) denklemleri bulunmuştur.

Roothaan kapalı kabuklu sistemleri incelemiş (Roothaan, 1960), açık kabuklu sistemler için genelleştirme yapmıştır. Ancak sistemde birden fazla açık kabuk bulunması durumunda yöntemde bazı yetersizlikler ortaya çıkmıştır. Açık kabuklu sistemler için toplam enerji formülü orbitallerin birimsel dönüşümlerine göre değişmez değildir ve enerji formülü değişmez olmadığı için varyasyon ilkesinden bulunan HF denklemlerini köşegenleştirmek mümkün değildir. Ayrıca hesaplamalarda ortaya çıkan Coulomb ve değiş-tokuş (exchange) integralleri (kapalı kabuklardaki gibi) iki indise bağlıdır. Bu integrallerin genel olabilmesi için dört indisli olması gerekmektedir.

Moleküler sistemlerin teorik olarak incelenmesinde baz fonksiyonlarının seçimi de önemlidir. Bundan dolayı atomik ve moleküler sistemlerin fiziksel özelliklerine uygun olan üstel tipli fonksiyonlar kullanılmalıdır. Atomların özelliklerinin incelenmesinde baz fonksiyonu olarak Slater, (1960) tarafından

önerilen Slater tipli orbitaller (STO) yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Moleküllerde ise, ortaya çıkan çok merkezli integrallerin hesaplanmasındaki zorluklardan dolayı Gaussian tipli orbitaller (GTO) kullanılarak çalışmalar yapılmaktadır. GTO, elektronun çekirdeğin çok yakın ve çok uzağındaki durumlarını iyi temsil edememektedir. Fiziksel anlamı olmamasına rağmen çok merkezli integrallerin hesaplanmasını kolaylaştırdıklarından dolayı bu tip fonksiyonlar kullanılmaktadır.

Son zamanlarda yapılan çalışmalarla HFR kuramında (Guseinov, 1998, 2006) ve STO'lerdeki bu sorunlar aşılmıştır (Guseinov, 2003, 2004). Bu tezdeki hesaplamalar Guseinov tarafından geliştirilen  $\Psi^\alpha - ETO$  kullanarak yapılmıştır.

Literatürde, bor hidrür moleküllerinin özelliklerinin incelendiği birçok çalışma vardır. Sahni (1956), SCF-MO yöntemini kullanarak BH molekülünün temel durumu için dalga fonksiyonunu ve toplam enerjisini hesaplamıştır. 1960 yılında Ransil iki atomlu moleküller için yaptığı çalışmasında BH molekülünü LCAO-MO-SCF yöntemini kullanarak incelemiştir. Boer ve diğ. (1965) ve Palke ve diğ. (1965) çalışmalarında, SCF yöntemini kullanarak  $BH_3$  molekülü için hesaplamalar yapmışlardır. Rico ve diğ. (1998), STO ile moleküler hesaplamalar için geliştirdikleri bir programla  $BH_3$  molekülünü incelemişlerdir.  $BH_2$  molekülüne, BH ve  $BH_3$  moleküllerine göre literatürde daha az rastlanmaktadır. 1966 yılında Herzberg ve Johns  $BH_2$  molekülünün spektrumunu ve yapısını incelemişlerdir. Canuto ve Vyanna (1975), moleküler hesaplamalar için yeni bir baz seti geliştirmişler ve bu baz setini kullanarak yaptıkları hesaplamalarda BH,  $BH_2$  ve  $BH_3$  moleküllerini de ele almışlardır.

## BÖLÜM 2

### ÇOK ELEKTRONLU ATOM VE MOLEKÜLLERİN ELEKTRONİK YAPISI

#### 2.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Prensipite tüm moleküler özellikler moleküle ait Schrödinger denkleminin çözümüyle hesaplanabilir. Fakat Schrödinger denkleminin tam çözümü sadece tek elektronlu sistemler için yapılabilir. Moleküler Schrödinger denkleminin çözümünde ortaya çıkan büyük matematiksel zorluklar nedeniyle yaklaşık yöntemlerden yararlanmak gerekir.

Molekülün Hamilton operatörü

$$\hat{H} = \underbrace{\sum_{\mu=1}^N \frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2}_{\hat{K}_e} - \underbrace{\sum_{i=1}^M \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\hat{K}_N} - \underbrace{\sum_{\mu=1}^N \sum_{i=1}^M \frac{Z_i}{r_{\mu i}}}_{\hat{V}_{Ne}} + \underbrace{\sum_{\mu=1}^N \sum_{\mu > \nu}^N \frac{1}{r_{\mu \nu}}}_{\hat{V}_{ee}} + \underbrace{\sum_{i=1}^M \sum_{i > j}^M \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}}}_{V_{NN}} \quad (2.1.1)$$

şeklinde ifade edilir.  $\hat{K}_N$  çekirdeklerin kinetik enerji operatörü,  $\hat{K}_e$  elektronların kinetik enerji operatörü,  $\hat{V}_{NN}$  çekirdekler arasındaki itme potansiyel enerjisi,  $\hat{V}_{Ne}$  çekirdekler ve elektronlar arasındaki çekme potansiyel enerjisi ve  $\hat{V}_{ee}$  elektronlar arasındaki itme potansiyel enerjisidir.

Molekülde elektronlar çekirdek etrafında hareket ederken, çekirdekler de titreşim hareketi yapar ve çekirdekler arasındaki  $R$  uzaklığı değişir. Ayrıca çekirdek elektronlara göre ağırdır ve çok yavaş hareket eder. 1927 yılında Max Born ve Born Oppenheimer çekirdeklerin hareket etmediğini yani  $R$  uzaklığının sabit kaldığını kabul ederek Born-Oppenheimer yaklaşımını ileri sürdüler. Çekirdekler hareketsiz kabul edildiği için Hamilton operatöründeki çekirdeklerin kinetik enerji terimi  $K_N$  ihmal edilir ve çekirdekler arasındaki itme potansiyel enerjisi  $V_{NN}$  sabit olur. Bu

durumda Hamilton operatörü elektronik Hamilton, Schrödinger denklemi de elektronik Schrödinger denklemi olarak adlandırılır ve

$$\hat{H}_e = \underbrace{\sum_{\mu=1}^N \frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2}_{\hat{K}_e} - \underbrace{\sum_{\mu=1}^N \sum_{i=1}^M \frac{Z_i}{r_{\mu i}}}_{\hat{V}_{Ne}} + \underbrace{\sum_{\mu=1}^N \sum_{\mu > \nu}^N \frac{1}{r_{\mu \nu}}}_{\hat{V}_{ee}} + \underbrace{\sum_{i=1}^M \sum_{i > j}^M \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}}}_{\substack{V_{NN} \\ \text{Sabit}}} \quad (2.1.2)$$

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (2.1.3)$$

ile ifade edilir.  $\psi_e$  elektronik Hamilton operatörünün özfonksiyonu olan elektronik dalga fonksiyonu ve  $E_e$  'de elektronik Hamilton operatörünün özdeğeri olan elektronik enerjidir. Elektronik dalga fonksiyonu elektronların hareketini tanımlar ve açıkça elektronik koordinatlara bağlıdır fakat parametrik olarak çekirdek koordinatlarına da bağlıdır. Parametrik bağlı olması, çekirdeğin farklı diziliminde elektronik koordinatların fonksiyonu  $\psi_e$  'nin farklı olması anlamına gelir. Çekirdek koordinatları  $\psi_e$  'de açıkça ortaya çıkmaz.

$$\psi_e = \psi_e(\{r_{\mu}\}, \{R_i\}) \quad (2.1.4)$$

Hareketsiz çekirdek için toplam enerji çekirdek itme sabitini içermelidir.

$$E_{top} = E_e + \sum_{i=1}^M \sum_{i > j}^M \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}}. \quad (2.1.5)$$

Çekirdeklerin hareketi dikkate alındığında Hamilton operatörü (2.1.1) ifadesinde verildiği gibidir. Bu durumda Schrödinger denklemi

$$H\psi = E\psi \quad (2.1.6)$$

şeklinde olur.  $E$ , moleküldeki tüm etkileşimleri içeren toplam enerjidir. (2.1.6) ifadesindeki sistemin dalga fonksiyonu elektronların ve çekirdeklerin dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak ifade edilir:

$$\psi(r_\mu, R_i) = \psi(r_\mu, R_i) \psi(R_i). \quad (2.1.7)$$

## 2.2. Perdelenmiş Alan Yaklaşımı

Schrödinger denkleminin tek elektronlu sistemler dışında çözümünün yapılamamasından dolayı çok elektronlu atom ve molekül problemlerinin çözülmesi için yaklaşık yöntemlerden faydalanılır. Hartree-Fock (HF) öz uyumlu alan yöntemi de bu yöntemlerden biridir.

HF yönteminde bir elektronun çekirdeğin veya çekirdeklerin elektrik alanında ve diğer elektronların oluşturduğu ortalama alanda hareket ettiği varsayılır. Hartree sistemdeki (N-1) sayıda elektronun oluşturduğu elektrik alanın sistemin simetrisine sahip olması gerektiğini belirtmiştir. Her bir elektron, atom durumunda küresel simetrik alanda, lineer molekül durumunda eksensel simetrik alanda ve lineer olmayan molekül durumunda molekülün simetri grubunun simetri özelliğine sahip bir alanda hareket eder. Bir başka deyişle atom, lineer molekül ve lineer olmayan molekül için sistemin simetrisine sahip bir ortalama potansiyel ifadesi bulunmalıdır.

Ortalama potansiyeli içeren denklemler varyasyon ilkesinin uygulanması ile bulunabilir. Hartree (1928) ortalama potansiyeli içeren denklemleri Pauli ilkesini dikkate almadan bulmuştur. Fock (1930) Pauli ilkesini de dikkate alarak ortalama potansiyel için yeni denklemler bulmuştur.

Atom ve molekül sistemlerinde çekirdek ve elektronlar arasındaki elektriksel etkileşimlerin yanı sıra elektron spinlerinin yörünge hareketleriyle olan manyetik etkileşimleri (spin-yörünge), elektronlar arasındaki spin-spin etkileşimleri, görelilik etkileri de mevcuttur. Fakat elektriksel etkileşimler diğer etkilere göre oldukça

büyükür. Bu nedenle sadece elektriksel etkileşimler göz önüne alınabilir. Bu durumda N elektronlu ve M çekirdekli sistemin Hamilton operatörü

$$\hat{H}_e = \sum_{\mu=1}^N \frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{i=1}^M \frac{Z_i}{r_{\mu i}} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\mu > \nu}^N \frac{1}{r_{\mu \nu}} \quad (2.2.1)$$

şeklinde olur. Bu ifade de elektronların çekirdeklerle etkileşimini gösteren ikinci terim ile elektronların birbirleriyle etkileşimini gösteren üçüncü terim değerleri birbirine çok yakındır. Bu durumda pertürbasyon yöntemini uygulamak zordur fakat perdelenmiş alan yaklaşımından faydalanarak bu yöntemi uygulayabiliriz.

Sistemin ortalama alan potansiyeli  $V(\vec{r}_{\mu})$  ile gösterilir. Ortalama alan potansiyeli atom durumunda küresel simetriye sahiptir. Lineer molekül durumunda  $V(\vec{r}_{\mu})$  potansiyeli eksensel simetrik olur. Yani molekül atomlarının yer aldığı eksen etrafında döndüğünde ortalama potansiyel değişmez. Lineer olmayan moleküllerde ise molekülün simetri grubunun dönüşümlerine göre ortalama potansiyel değişmez.

$V(\vec{r}_{\mu})$  potansiyelini bulmak için iki limit durum vardır. Bunlardan ilki  $\mu$  numaralı elektronun diğer elektronlara göre atom çekirdeğinden çok uzakta olduğu durum, diğeri ise atom çekirdeğine çok yakın olduğu durumdur. İlk durumda yani  $\mu$  numaralı elektronun diğer elektronlar tarafından perdeleniği durumdaki potansiyel ifadesi

$$V(r_{\mu}) = -\frac{Z'e^2}{r_{\mu}} \quad Z' = Z - (N - 1) \quad (2.2.2)$$

olarak bulunur. Diğer limit durumunda potansiyel

$$V(r_{\mu}) = -\frac{Z'(r_{\mu})e^2}{r_{\mu}} \quad Z'(r_{\mu}) = (Z - r_{\mu}C) \quad (2.2.3)$$

ifadesiyle bulunur. Burada  $C$  sabiti yüzeydeki elektronlarla olan toplam etkileşmeyi gösterir. (2.2.3) ifadesinden görüldüğü gibi  $Z'$  perdelenmiş yük uzaklığına bağlıdır. Bu durumda potansiyel ifadesi de perdelenmiş potansiyel olacaktır.

Hatree'nin önerdiği perdeleme alan yaklaşımı ile elektronlar arası etkileşme enerjisinin büyük bir kısmı çekirdeğin alanına eklenir yani  $V(\vec{r})$  potansiyelinde dikkate alınır. Geride kalan kısmın etkileşme enerjisinin küçük olmasından dolayı pertürbasyon yöntemi uygulanabilir.

Pertürbasyon teorisini uygulamak için sadece elektriksel etkileşimlerin dikkate alınarak yazıldığı (2.2.1) ifadesindeki Hamilton operatörüne  $V(r_\mu)$  terimini ekleyip çıkartalım:

$$\hat{H} = \left( \sum_{\mu=1}^N \frac{1}{2} \nabla_\mu^2 + V(\vec{r}_\mu) \right) + \sum_{\mu=1}^N \left( -V(\vec{r}_\mu) - \sum_{i=1}^M \frac{Z_i}{r_{\mu i}} \right) + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\mu > \nu}^N \frac{1}{r_{\mu \nu}} \quad (2.2.4)$$

Böylece Hamilton operatörü

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W} \quad (2.2.5)$$

şeklinde yazılır. Burada  $\hat{H}_0$  bağımsız elektronlar için Hamilton operatörü ve  $\hat{W}$  ise kalan etkileşimleri gösteren operatördür

$$\hat{H}_0 = \left( \sum_{\mu=1}^N \frac{1}{2} \nabla_\mu^2 + V(\vec{r}_\mu) \right) \quad (2.2.6)$$

$$\hat{W} = \sum_{\mu=1}^N \left( -V(\vec{r}_\mu) - \sum_{i=1}^M \frac{Z_i}{r_{\mu i}} \right) + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\mu > \nu}^N \frac{1}{r_{\mu \nu}}. \quad (2.2.7)$$

$\hat{W} = 0$  durumunda elektronların her biri diğer etkileşimleri dikkate almadan atom çekirdeği ile etkileşir.  $\hat{W} = 0$  olan bu duruma bağımsız elektronlar modeli denir (Slater, 1960). Bağımsız elektronlar durumunda Schrödinger denklemi

$$\hat{H}_0 \psi_0 = E_0 \psi_0 \quad (2.2.8)$$

$$\sum_{\mu=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 + V(\vec{r}_{\mu}) \right) \psi_0 = E_0 \psi_0 \quad (2.2.9)$$

şeklindedir.

İncelenen sistemin geometrik özelliklerinden faydalanılarak sistemin potansiyeli hakkında bilgi sahibi olunabilir. Bu durumda  $H_0$  operatörü de sistemin simetrisinin özelliklerini taşır. Schrödinger denkleminde  $r_{\mu\nu}$  gibi bağımlı değişkenleri içeren terim olmadığına göre denklem değişkenlere ayırma yöntemi ile çözülebilir:

$$\Psi_0 = u(x_1)u(x_2)...u_n(x_n) \quad (2.2.10)$$

(2.2.10) denklemi (2.2.9) denkleminde yerine yazılıp, (2.2.10) denklemine bölüldüğünde;

$$\sum_{\mu=1}^N \left( \frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 + V(\vec{r}_{\mu}) \right) u(x_{\mu}) = \varepsilon_{\mu} u(x_{\mu}) \quad (2.2.11)$$

$$E_0 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + ... + \varepsilon_N = \sum_{\mu=1}^N \varepsilon_{\mu} \quad (2.2.12)$$

eşitlikleri elde edilir.  $\mu = 1, 2, 3, ..., N$  değer alır. (2.2.11) denklemini

$$\sum_{\mu=1}^N \left( \frac{1}{2} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) u(x) = \varepsilon u(x) \quad (2.2.13)$$

şeklinde yazabiliriz. Böylece perdelenmiş alan yaklaşımında N elektronlu problem tek elektronlu problem indirilmiş olur.

### 2.3. Pauli Prensibi

Bir molekülün etkileşimlerini içeren Hamilton operatörü (2.1.1) ifadesindeki gibi yazılır. Hamilton operatörü elektronların üç uzay koordinatı  $(x, y, z)$  ve spin koordinatının  $\sigma$  yer değiştirmesine göre simetriktr.

$$\hat{P}_{12} \hat{H}(1, 2) = \hat{H}(2, 1) = \hat{H}(1, 2) \quad (2.3.1)$$

Bu ifade de  $\hat{P}_{\mu\nu}$  yer değiştirme operatörüdür. Bu operatör Hamilton operatörü ile komütatiftir.

$$\hat{P}_{\mu\nu} \hat{H}(X_1, X_2, \dots, X_N) = \hat{H}(X_1, X_2, \dots, X_N) \hat{P}_{\mu\nu} \quad (2.3.2)$$

Kuantum mekaniğine göre herhangi iki operatör komütatifse bu operatörlerin öz fonksiyonları aynıdır. Bu durumda  $\hat{P}_{\mu\nu}$  yer değiştirme operatörünün özfonksiyonu Hamilton operatörünün özfonksiyonunun aynıdır ve özdeğeri de enerji gibi korunur. Yani  $\hat{P}_{\mu\nu}$  operatörünün özfonksiyonu sistemin dalga fonksiyonudur. N elektronlu bir sistemde tüm etkileşimler göz önüne alındığında dalga fonksiyonu  $X = xyz\sigma$  olmak üzere  $\Psi(X_1, X_2, \dots, X_N)$  şeklinde verilir.  $\hat{P}_{\mu\nu}$  operatörünün öz değer denklemi de

$$\hat{P}_{\mu\nu} \Psi(X_1, X_2, \dots, X_N) = \lambda \Psi(X_1, X_2, \dots, X_N) \quad (2.3.3)$$

şeklinde ifade edilir.  $\lambda$  yer değiştirme operatörünün özdeğeridir ve  $\lambda = \pm 1$  değerlerini alır. Böylece sistemin dalga fonksiyonu yer değiştirmelere göre simetrik

ya da antisimetrik olacaktır. Spini kesirli olan parçacıkların dalga fonksiyonu antisimetrik ( $\lambda = -1$ ) dalga fonksiyonu ( $\Psi_a$ ), spini tam sayıda olan parçacıkların dalga fonksiyonu simetrik ( $\lambda = 1$ ) dalga fonksiyonu  $\Psi_s$  olacaktır. Simetrik ve antisimetrik dalga fonksiyonları, dalga fonksiyonun olasılık özelliğinden faydalanılarak incelenirse, yer değiştirmeden önce ve sonra olasılığın aynı olduğu görülür. Bu da fiziksel özelliklerin de yer değiştirmeden önce ve sonra aynı kaldığını ifade eder. Bu özelliğe özdeş parçacıkların seçilmezliği ilkesi denir.

Pauli 1924 yılında N elektronlu sistemin dalga fonksiyonunun antisimetrik olması gerektiğini ileri sürmüştür. Antisimetrik olması iki elektronun tüm koordinatları (uzay ve spin koordinatları) yer değiştirdiğinde dalga fonksiyonunun işaretinin değişmesi anlamına gelir.

Hartree 1928 yılında geliştirdiği teorisinde spin kavramını dikkate almamıştır. 1930 yılında ise Fock, Hartree'nin geliştirdiği teoriyi spin kavramını da hesaba katarak ele almıştır ve antisimetrik dalga fonksiyonundan ilk defa Fock faydalanmıştır. Hartree'ye göre sistemin dalga fonksiyonu tek elektronlu dalga fonksiyonunun çarpımından oluşurken Fock'a göre sistemin dalga fonksiyonu iki çarpandan oluşur. Bu çarpanlar simetrik-antisimetrik ya da antisimetrik-simetrik özelliğine sahiptir. Bir başka deyişle uzay koordinatlara göre yer değiştirme simetrik ise spin koordinatına göre antisimetrik olacaktır.

$$\Psi = \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_{12}, ...) S(\sigma_1, \sigma_2, ...) \quad (2.3.4)$$

Slater 1929 yılında sistemin antisimetrik dalga fonksiyonunun determinant şeklinde yazılabileceğini ileri sürmüştür. Böylece bağımsız elektronlardan oluşan N elektronlu sistemin determinant dalga fonksiyonu

$$U = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_{n_1}(x_1) & u_{n_2}(x_1) & \dots & u_{n_N}(x_1) \\ u_{n_1}(x_2) & u_{n_2}(x_2) & \dots & u_{n_N}(x_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ u_{n_1}(x_N) & u_{n_2}(x_N) & \dots & u_{n_N}(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.3.5)$$

şeklinde verilir. Eğer iki elektronun kuantum sayısı aynı olursa determinantın iki sütunu birbirine eşit olur ve bu durumda determinantın değeri sıfıra eşit olur. Bu durum özel olarak Pauli dışarlama ilkesi olarak adlandırılır. Pauli ilkesine göre bir sistemde aynı konuma sahip iki elektronun olması mümkün değildir.

#### 2.4. Hartree-Fock (HF) ve Hartree-Fock-Roothaan (HFR) Denklemleri

Kuantum mekaniğinin keşfinden sonra Heitler ve London hidrojen molekülünü çözmek için 1927 yılında valans bağlar yöntemini ileri sürmüşlerdir. Valans bağlar yöntemi ile hidrojen molekülü için bulunan sonuçlar deneylerle oldukça uyumlu olduğu halde büyük moleküller için bulunan sonuçlar deneylerden çıkan sonuçlardan oldukça sapmaktaydı. Büyük moleküller için valans bağlar yönteminin doğru sonuçlar vermemesi üzerine Hund ve Mulliken tarafından moleküler orbital yöntemi geliştirilmiş. Moleküler orbital yöntemi Hartree-Fock yaklaşımının moleküllere uygulanmasıdır.

Atom ve moleküllerin elektronik yapısının kuantum mekaniksel olarak incelenmesi için yapılan hesaplamalar HF denklemlerinin çözümüyle yapılır. HF yaklaşımında toplam enerji ifadesinden moleküler orbitalleri bulmak için varyasyon ilkesinden faydalanmak gerekir. Lagrange'ın belirsiz çarpanlar yönteminin uygulanması sonucu HF denklemleri bulunur.

$$\hat{F}_i u_i = \varepsilon_i u_i \quad (2.4.1)$$

$\varepsilon_i$ ,  $i$ . orbitalin enerjisidir. Fock operatörü  $\hat{F}$

$$\hat{F} = \hat{h} + \hat{G} \quad (2.4.2)$$

$$\hat{G} = \sum_k \left( 2\hat{J}_{kk} - \hat{K}_{kk} \right) \quad (2.4.3)$$

şeklinde  $\hat{h}$  tek elektronlu operatör ve  $\hat{G}$  iki elektronlu operatördür.

(2.4.1) ile verilen Hartree-Fock denklemler sistemi analitik olarak çözülemez. Çözüm ancak sayısal olabilir. Sayısal çözümde koordinatların her değeri için orbitallerin sayısal değeri bulunur ve bu sayısal değerlerle sistemin özelliklerinin incelenmesi mümkün değildir. Roothan (1951), moleküler orbitallerin atom orbitallerinin lineer kombinasyonu şeklinde yazmayı önermiştir. Bu yaklaşımla (2.4.1) denklemi analitik denkleme dönüşecek ve bilinen matris yöntemleriyle çözülebilecektir. Bu durumda moleküler orbitaller atom orbitallerin lineer kombinasyonu olarak

$$u_i = \sum_q \chi_q C_{qi} \quad (2.4.4)$$

ifadesiyle verilir. Burada  $C_{qi}$  lineer kombinasyon katsayılarıdır ve  $C_{qi}$  katsayılarına varyasyon ilkesi uygulanarak HFR denklemleri bulunur:

$$\sum_q (\hat{F}_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) C_{qi} = 0. \quad (2.4.5)$$

(2.4.5) denklemindeki operatörler ve matris elemanları

$$S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q dv \quad (2.4.6)$$

$$\hat{F}_{pq}^i = f_i h_{pq} + \hat{G}_{pq}^i \quad (2.4.7)$$

$$h_{pq} = \int \chi_p^* \left( -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{a1}} \right) \chi_q dv_1 \quad (2.4.8)$$

$$\hat{G}_{pq}^i = \sum_{j,rs} \left( 2\hat{a}_{rs}^{ij} I_{rs}^{pq} - \hat{b}_{rs}^{ij} K_{rs}^{pq} \right) \quad (2.4.9)$$

(2.4.9) denklemindeki  $\hat{a}_{rs}^{ij}$  ve  $\hat{b}_{rs}^{ij}$  operatörleri yoğunluk matris operatörleri  $\hat{a}^{ij}$  ve  $\hat{b}^{ij}$ 'nin matris elemanları olan çiftlenim-izdüşüm operatörleridir:

$$\hat{a}^{ij} = C\hat{A}^{ij}C^+ \quad (2.4.10)$$

$$\hat{b}^{ij} = C\hat{B}^{ij}C^+. \quad (2.4.11)$$

$I_{rs}^{pq}$  ve  $K_{rs}^{pq}$  integralleri sırasıyla Coulomb ve değiş tokuş etkileşme integralleridir ve

$$I_{rs}^{pq} = \int \int \chi_p^*(x_1)\chi_r^*(x_2)f(x_{21})\chi_q(x_1)\chi_s(x_2)dv_1dv_2, \quad (2.4.12)$$

$$K_{rs}^{pq} = \int \int \chi_p^*(x_1)\chi_r^*(x_2)f(x_{21})\chi_s(x_1)\chi_q(x_2)dv_1dv_2, \quad (2.4.13)$$

$$K_{rs}^{pq} = I_{rq}^{ps} \quad (2.4.14)$$

eşitlikleri ile ifade edilir. Denklemlerde yer alan p, q, r, s indisleri lineer kombinasyona dahil olan atom orbitallerinin kuantum sayıları toplumdur. Moleküller için HFR denklemlerini çözmek için (2.4.6), (2.4.8) ve (2.4.9) ifadeleriyle verilen çok merkezli integrallerin hesaplanması gerekir. HFR denklemleri denklem sistemi oluşturur ve matris şeklinde de gösterilebilir:

$$F^iC = SC\varepsilon. \quad (2.4.15)$$

Roothaan'ın 1960 yılındaki çalışmasında açık kabuklu atom ve moleküllerde toplam enerji için bir ifade önermiştir. Önerdiği toplam enerji ifadesi açık kabuk sayısı birden fazla olan durumlarda geçerli değildir. Ayrıca bu ifade orbitallerin birimsel dönüşümlerine göre değişmez değildir.

$$E = 2 \sum_k H_k + \sum_{kl} (2J_{kl} - K_{kl}) + f \left[ 2 \sum_m H_m + f \sum (2aJ_{mn} - bK_{mn}) + 2 \sum_{km} (2J_{km} - K_{km}) \right] \quad (2.4.16)$$

Roothaan'ın kuramında ortaya çıkan bu yetersizlikler Guseinov'un 1998 yılında yaptığı çalışmada ortadan kaldırılmıştır. Seçilmezlik ilkesine uyan ve orbitallerin birimsel dönüşümlerine göre değişmez kalan toplam enerji ifadesi

$$E = 2 \sum_i^n f_i h_i + \sum_{ijkl}^n (2A_{kl}^{ij} J_{kl}^{ij} - B_{kl}^{ij} K_{kl}^{ij}) \quad (2.4.17)$$

şeklinde önerilmiştir. Bu ifade de  $n_k$  kapalı orbitallerin ve  $n_a$  açık orbitallerin sayısı olmak üzere  $n$  toplam orbital sayısıdır ( $n = n_k + n_a$ ).  $f_i$ ,  $i$ . orbitalin elektronlarca kesirsel dolma oranını verir ve

$$f_i = \frac{N_i}{N_{0i}} \quad (2.4.18)$$

şeklinde ifade edilir.  $N_{0i}$  orbitalin alabileceği elektron sayısını ve  $N_i$  orbitaldeki elektron sayısını gösterir.  $A_{kl}^{ij}$  ve  $B_{kl}^{ij}$  çiftlenim-izdüşüm katsayılarıdır. Kapalı-Kapalı ve kapalı-açık orbital etkileşimleri için ( $1 \leq i, j \leq n_k, 1 \leq k, l \leq n$  ve  $1 \leq i, j \leq n, 1 \leq k, l \leq n_c$ )  $A_{kl}^{ij}$  ve  $B_{kl}^{ij}$  katsayıları

$$A_{kl}^{ij} = B_{kl}^{ij} = f_i f_k \delta_{ij} \delta_{kl} \quad (2.4.19)$$

ifadesi ile bulunur. Açık-açık orbital etkileşmelerinde ise çiftlenim-izdüşüm katsayıları incelenen konfigürasyona bağlıdır ve analitik ifadesi yoktur. Hartree-Fock-Roothaan (HFR) denklemlerine dahil olan bu katsayıların önceden bulunması ve bilgisayar hesaplamalarında veri olarak girilmesi lazımdır.  $A_{kl}^{ij}$  ve  $B_{kl}^{ij}$  katsayılarını bulmak için elektron diziliminden bulunan ve Slater determinantlarının

doğrusal kombinasyonlarından oluşan  $\Psi_{M_\Gamma}^\Gamma$  dalga fonksiyonlarına göre enerjinin beklenen değeri için verilen

$$E_\Gamma^\omega = \frac{1}{N_\Gamma} \sum_{M_\Gamma} \int \Psi_{M_\Gamma}^{\Gamma*} \hat{H} \Psi_{M_\Gamma}^\Gamma d\tau \quad (2.4.20)$$

ifadesinden yararlanılması gerekir.  $N_\Gamma$  ve  $\Psi_{M_\Gamma}^\Gamma$  ifadeleri

$$\Psi_{M_\Gamma}^\Gamma = \begin{cases} \Psi_{M_L M_S}^{LS} \\ \Psi_{M_\Lambda M_S}^{\Lambda S} \\ \Psi_{M_\Gamma M_S}^{\Gamma S} \end{cases}, N_\Gamma = \begin{cases} (2L+1)(2S+1) \\ (2-\delta_{\Lambda 0})(2S+1) \\ \Gamma_d(2S+1) \end{cases} \begin{array}{l} \text{atom için} \\ \text{lineer molekül için} \\ \text{lineer olmayan molekül için} \end{array}$$

şeklindedir.  $\Gamma, M_\Gamma$  ve  $N_\Gamma$  sistemin toplam spin, açısal momentum kuantum sayılarına ve dejenere durumuna bağlı katsayılarıdır.

Açık-açık kabuk etkileşmeleri durumunda çiftlenim-izdüşüm  $A_{kl}^{ij}$  ve  $B_{kl}^{ij}$  katsayılarını bulmak için sistemin konfigürasyonundan oluşacak terimler belirlenir. Bu terimlere ait determinant dalga fonksiyonları (DDF) bulunur. (2.4.20) denkleminde verilen enerjinin beklenen değerinde spinler üzere toplam yapılır ve bulunan ifade (2.4.17) ifadesiyle karşılaştırılarak  $A_{kl}^{ij}$  ve  $B_{kl}^{ij}$  katsayılarının sayısal değeri elde edilir.

## 2.5. Baz Setleri

Moleküler kuantum mekaniksel hesaplamalarda uygun atom orbitalinin seçimi büyük önem taşımaktadır ve birçok kuantum mekaniksel yöntemde hesaplamalara atom orbitali seçilerek başlanır. Atom orbitalinin seçiminde iki önemli kriter vardır:

- Dalga fonksiyonunu tanımlamada ne kadar uygun olduğu yani sistemin yapısını ne kadar iyi temsil ettiği

- Yapılan hesaplamaların sistemin fiziksel özelliklerini temsil edebilme becerisi ve bilgisayar programlarının verimliliği.

Kuantum mekaniksel hesaplamalarda kullanılan çok sayıda atom orbitali vardır. Fakat en yaygın olarak kullanılanları Slater tipli ve Gaussian tipli orbitallerdir.

**2.5.1. Gaussian Tipi Orbitaller (GTO):** a, b ve c kuantum sayılarıyla

$$\chi_{a,b,c}(r, \theta, \varphi) = N'_{a,b,c,\alpha} x^a y^b z^c \exp(-\alpha r^2) \quad (2.5.1)$$

formülüyle ifade edilir.  $\alpha$  baz fonksiyonun açısal kısmıyla ilgili bir katsayıdır. GTO'ler, elektronun çekirdeğe çok yakın ve çok uzak durumlarında sistemin fiziksel özelliklerinin etkili biçimde tanımlanmasında yetersiz kalmaktadır.

**2.5.2. Slater Tipi Orbitaller (STO):** Sistemin fiziksel özellikleri STO ile daha etkili bir şekilde ifade edilir. STO'ler kullanılmasıyla, matematiksel hesaplamalarda ortaya çıkan büyük uzaklıklardaki üssel bozulma ortadan kalkar. STO radyal ve küresel iki fonksiyonun çarpımıyla ifade edilir:

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}) = R_n(\zeta, r) S_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.5.2)$$

$n$ ,  $l$  ve  $m$  kuantum sayıları,  $\zeta$  perdeleme katsayısıdır. Toplam enerjinin minimum değerine karşılık gelen  $\zeta$  optimizasyon yöntemi ile bulunur. (2.5.2) ifadesinde;

$$R_n(\zeta, r) = \frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n!)}} r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (2.5.3)$$

$S_{lm}$  fonksiyonu kompleks ya da reel küresel harmoniktir ve

$$S_{lm}(\theta, \varphi) = P_{|m|}(\cos \theta) \Phi_m(\varphi) \quad (2.5.4)$$

ile ifade edilir. Kompleks küresel harmonikler için

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}, \quad (2.5.5)$$

Reel küresel harmonikler için

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi(1+\delta_{m0})}} \begin{cases} \cos |m| \varphi & m \geq 0 \text{ ise} \\ \sin |m| \varphi & m < 0 \text{ ise} \end{cases} \quad (2.5.6)$$

ve  $P_{|m|}$  normalleşmiş Legendre fonksiyonudur.

Sistemin fiziksel özelliklerini etkili bir biçimde tanımladığı için GTO'lere göre daha avantajlıdır. Fakat moleküller için HFR denklemlerinin çözümünde ortaya çıkan çok merkezli moleküler integrallerin hesaplanmasında STO kullanılması zordur. Bu zorluklar Guseinov'un (2002) önerdiği  $\Psi^\alpha - ETO$  tam ortonormal fonksiyonlar sisteminden yararlanarak giderilir.

**2.5.3.  $\Psi^\alpha$  -Tam Ortonormal Fonksiyonlar Sistemi:** HFR denklemlerinin çözümünde ortaya çıkan çok merkezli moleküler integrallerin hesaplanmasında ortaya çıkan zorlukları gidermek için önerilen  $\Psi^\alpha - ETO$  tam ortonormal fonksiyonlar sistemi Laguerre polinomlarından, eksponansiyel fonksiyonlardan ve küresel harmoniklerden oluşur.  $\Psi^\alpha - ETO$  tam ortonormal fonksiyonlar sistemi STO'lerin lineer kombinasyonu şeklinde yazılabilir.

$$\Psi_{nlm}^\alpha(\zeta, \vec{r}) = R_{nl}^\alpha(\zeta, r) S_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.5.7)$$

$$R_{nl}^{\alpha}(\zeta, \vec{r}) = (-1)^{\alpha} \left[ \frac{(2\zeta)^3 (n-l-1)!}{(2n)^{\alpha} [(n+l+1)!]} \right]^{1/2} (2\zeta r)^l e^{-\zeta r} L_{n+l+1-\alpha}^{2l+2-\alpha}(2\zeta r) \quad (2.5.8)$$

Burada  $(1 \leq n \leq \infty)$ ,  $(0 \leq l \leq n-1)$ ,  $(-l \leq m \leq l)$ ,  $\alpha = 1, 0, -1, -2, \dots$ ,  $L_q^p$  genelleşmiş Laguerre polinomu,  $S_{lm}(\theta, \varphi)$  kompleks ya da gerçekte reel harmonik ve  $\zeta$  perdeleme katsayısıdır.

$$L_p^q(x) = \sum_{i=0}^{q-p} \beta_{qi}^p x^i \quad (2.5.9)$$

$$\beta_{qi}^p = (-1)^{p+i} (q-i)! F_i(q) F_{p+i}(q) \quad (2.5.10)$$

$F_m(n)$  binomial katsayısıdır:

$$F_m(n) = \begin{cases} n!/(m!(n-m)!) & 0 \leq m \leq n \\ 0 & m < 0, m > n \end{cases} \quad (2.5.11)$$

$\Psi^{\alpha} - ETO$  'lerin STO bazında ifadesi;

$$\Psi_{nlm}^{\alpha}(\zeta, \vec{r}) = \sum_{n'=l+1}^n \omega_{nn'}^{\alpha l} \chi_{n'lm}(\zeta, \vec{r}) \quad (2.5.12)$$

$$\omega_{nn'}^{\alpha l} = (-1)^{n'-l-1} \left[ \frac{(n'+l+1)! F_{n'+l+1-\alpha}^{(n+l+1-\alpha)} F_{n'-l-1}^{(n-l-1)} F_{n'-l-1}^{(2n')}}{(2n)^{\alpha} (n'+l+1-\alpha)!} \right]^{1/2} \quad (2.5.13)$$

STO'lerin  $\Psi^{\alpha} - ETO$  bazındaki ifadesi;

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}) = \sum_{n'=l+1}^n \bar{\omega}_{nn'}^{\alpha l} \Psi_{n'lm}^{\alpha}(\zeta, \vec{r}) \quad (2.5.14)$$

$$\bar{\omega}_{nn'}^{\alpha l} = (-1)^{n'-l-1} \left[ \frac{(2n')^\alpha (n+l+1-\alpha)! F_{n'+l+1-\alpha}(n+l+1-\alpha) F_{n'-l-1}(n-l-1)}{(n+l+1)! F_{n-l-1}(2n)} \right]^{1/2}. \quad (2.5.15)$$

## BÖLÜM 3

### MOLEKÜLLERDE SİMETRİ İŞLEMİ

Schrödinger denklemi sadece tek elektronlu sistemler için çözülebilir. Çok atomlu ve çok elektronlu sistemler için ise çözüm mümkün değildir. Fakat Schrödinger denklemini çözmeden sistemde simetri varsa sistemin bazı fiziksel özellikleri ile ilgili bilgi edinebiliriz. Sistemde simetri varsa enerji seviyelerin simetriye göre sınıflandırılması yapılabilir, bu seviyelere ait olan dalga fonksiyonlarının simetrisi bulunabilir, seviyeler arası geçişin mümkün olup olmadığı kesin olarak belirlenebilir.

Bir cisim üzerindeki simetri işlemlerinin tümüne simetri dönüşüm grubu denir. Simetri dönüşüm grupları matematiğin bir dalı olan grup teorisi ile açıklanır.

#### 3.1. Grup Teorisi

Belirli kurallara göre aralarında ilişki bulunan elemanların oluşturdukları topluluğa grup denir. Bir topluluğun grup olabilmesi için aşağıdaki dört özelliği sağlaması gerekmektedir:

##### 3.1.1. Birim Eleman

Grup elemanları arasında bir birim eleman olmalıdır ve bu birim eleman grubun diğer elemanlarına etkideğinde o eleman üzerinde herhangi bir değişiklik meydana gelmemelidir.

$$EA = AE = A \quad (3.1.1)$$

### 3.1.2. Kapalılık Özelliği

Grup içerisinde herhangi iki elemanın etkileşmesiyle oluşan eleman da grubunu elemanı olmalıdır.

$$A.B = C$$

(3.1.2)

### 3.1.3. Birleşme Özelliği

Grup içerisindeki birden fazla elemanın yan yana çarpımında işlem önceliği yoktur. Örneğin üç elemanın art arda etkisinin sonucu, ilk ikisinin ve ya son ikisinin etkisinin birleşik değerinin alınmasıyla değişmez.

$$A.B.C = (A.B)C = A(B.C) \quad (3.1.3)$$

### 3.1.4. Ters Eleman

Grubun içinde herhangi bir elemana karşılık ters eleman olmalıdır ve ters elemanda grubun elemanı olmalıdır. Grupta yer alan her eleman tersiyle çarpıldığında birim elemanı verir. Herhangi bir  $A$  elemanının tersi  $A^{-1}$  ile gösterilir.

$$AA^{-1} = A^{-1}A = E \quad (3.1.4)$$

## 3.2. Grup Teorisinin Moleküllere Uygulanması

Schrödinger denkleminin çözümünün mümkün olmadığı durumlarda simetri önem kazanır. Simetri göz önüne alınarak moleküllere ilişkin hesaplamalar basitleştirilir. Simetri Schrödinger denklemini çözmeden fiziksel sistemin durumları hakkında ve sistemde geçen olaylar ile ilgili kesin bilgiler edinmemizi sağlar.

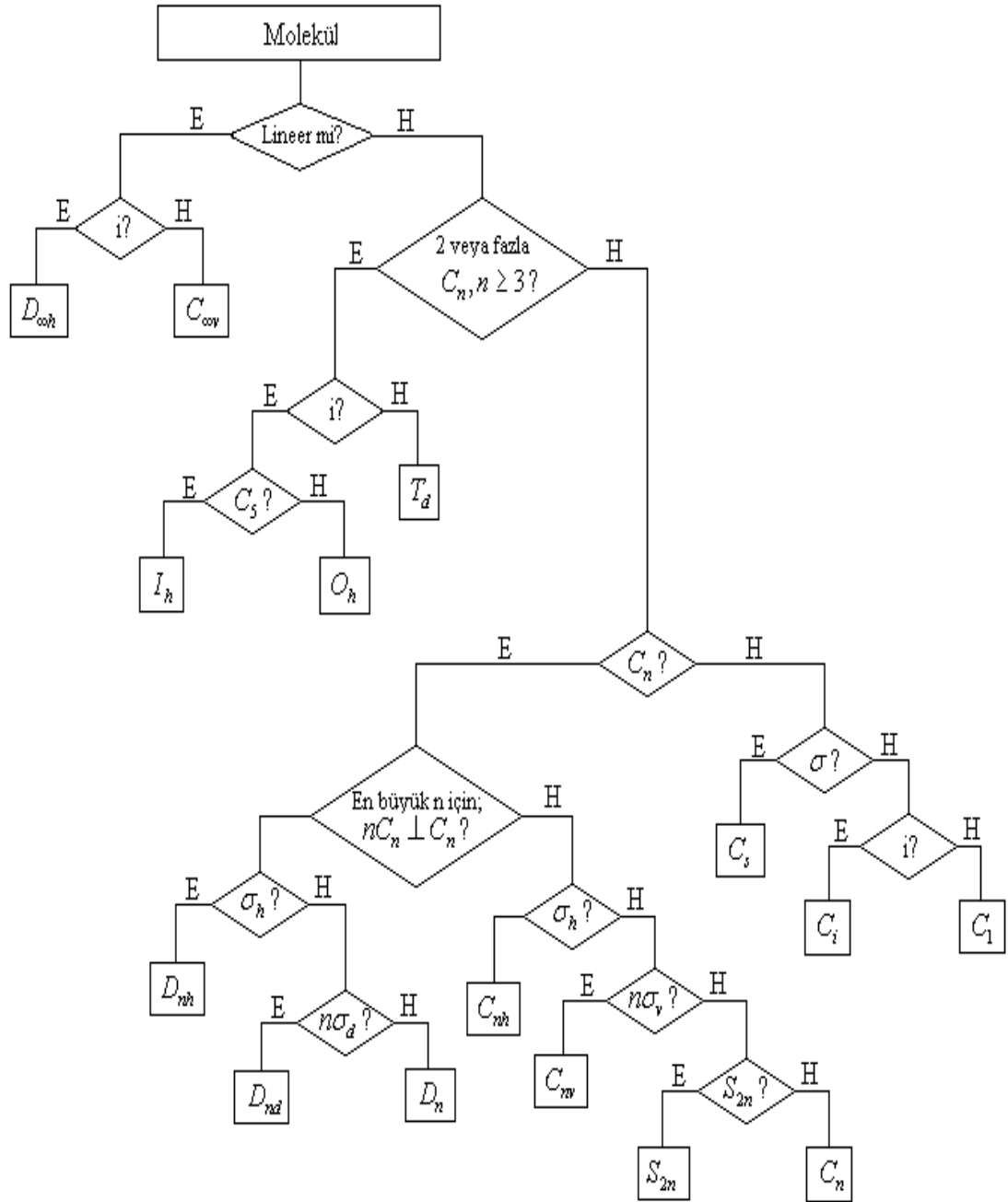
Bir cismin herhangi bir yoldan ilk görünümünden ayırt edilmeyen bir görünümüne getirilmesine simetri işlemi denir. Simetri işlemi dönme, yansıma ve inversiyon işlemlerini içerir. Simetri işlemi, bir nokta, bir doğru ya da bir düzleme göre yapılmaktadır. Sırasıyla, simetri noktası, simetri eksenini ve simetri düzlemi denilen bu geometrik ifadeler simetri elemanı denir. Her bir simetri işlemine bir simetri elemanı karşılık gelir. Bir molekülün en fazla 5 olmak üzere birden fazla simetri elemanı bulunmaktadır. Farklı simgelerle gösterilen bu simetri elemanları özdeşlik elemanı (E), inversiyon merkezi (i), n katlı dönme eksenini ( $C_n$ ), yansıma düzlemi ( $\sigma$ ) ve n katlı dönme-yansıma eksenini ( $S_n$ ) şeklinde sıralanır.

Moleküllere grup kuramı uygulanırken molekülün geometrisinden faydalanılarak öncelikle simetri grubu belirlenir. Molekülün simetri grubunun belirlenmesi Şekil 1 yardımıyla yapılır (Bishop, 1973). Atomların ve moleküllerin simetri grupları nokta gruplarıdır. Simetri işlemleri uygulandığında, sistemin en az bir noktası değişmeden kalıyorsa böyle gruplara nokta grubu denir.

Bir molekülün simetri grubunu bulduktan sonra, molekülün simetri elemanlarına karşı gelen simetri işlemleri moleküle uygulanarak baz fonksiyonlarının dönüşüm tablosu yapılır. Baz fonksiyonlarının dönüşüm tablosundan ve simetri grubunun indirgenemez temsillerinin karakter tablosundan faydalanarak simetrik bazlar bulunur.

Simetri grubunun işlemlerini moleküllere uyguladığımızda moleküldeki atomlardan bazılarının koordinatları aynı kalırken bazılarının ki değişmektedir. Simetri işlemlerini uyguladıktan sonra bulunan koordinatlar, işlemi uygulamadan önceki koordinatların lineer kombinasyonu olarak yazılabilir. Bu şekilde geometrik simetri işlemlerini matematiksel ifadelerle dönüştürmek için matrislerden yararlanılır. Yani simetri grubunun her bir simetri işlemi bir matrisle temsil edilir. Bu şekilde simetri grubunu oluşturan simetri işlemlerinin oluşturduğu matrisler toplumuna simetri grubunun indirgenebilir matris temsilleri denir. İndirgenebilir matris temsillerinin boyutu baz fonksiyonlarının sayısına eşittir. Moleküllerle çalışırken baz fonksiyonu olarak atom orbitalleri (AO) kullanılır. Bu durumda indirgenebilir matris

temsillerinin baz fonksiyonlarının sayısı atom orbitallerinin sayısı kadar olacaktır ve incelenen moleküle göre farklı olacaktır.



**Şekil 1.** Moleküllere ait nokta gruplarının sınıflandırılması

Simetri işlemlerini, baz fonksiyonları olan atom orbitallerine uygularken küresel simetrik olan s orbitallerinde sorun yoktur. Fakat küresel simetriye sahip olmayan diğer atom orbitalleri için

$$x_i' = \sum_{k=1}^3 x_k a_{ki}(\vec{n}, w) \quad (3.2.1)$$

formülünden yararlanılır.  $a(\vec{n}, w)$  matrisi keyfi bir eksen etrafında  $w$  açısı kadar dönme işlemine karşılık gelir ve

$$a(\vec{n}, w) = \cos w \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + (1 - \cos w) \begin{pmatrix} n_x^2 & n_x n_y & n_x n_z \\ n_y n_x & n_y^2 & n_y n_z \\ n_z n_x & n_z n_y & n_z^2 \end{pmatrix} + \sin w \begin{pmatrix} 0 & -n_z & n_y \\ n_z & 0 & -n_x \\ -n_y & n_x & 0 \end{pmatrix} \quad (3.2.2)$$

formülüyle bulunur.  $\vec{n} = (n_x, n_y, n_z)$ , dönme eksenine yönelmiş birim vektör,  $w$  dönme açısıdır.

Bishop (1973), herhangi bir düzlemdeki yansıma işleminin, bu düzleme dik iki katlı ekseninde dönme ve ters dönme işlemlerinin art arda uygulanmasıyla aynı olduğunu ifade etmiştir. Düzlemde yansıma işlemine karşılık gelen matris

$$\sigma = IC_2^\perp = C_2^\perp I \quad (3.2.3)$$

ifadesiyle bulunur. Bu ifadeler yardımıyla simetri işlemlerinin indirgenebilir matris temsilleri elde edilir.

Simetri işlemlerine karşılık gelen indirgenebilir kare matris temsillerinin köşegenleri üzerindeki daha küçük boyutlu matrislere indirgenemez temsiller denir. İndirgenemez temsilleri bulmak için indirgenebilir matris temsillerini köşegen matrislere dönüştürmek gerekir. İndirgenemez matris temsillerinden daha küçük boyutlu temsil matrisleri bulmak mümkün değildir. Köşegenleştirme için

$$\varphi_p = \sum_q \chi_q g_{qp} \quad (3.2.4)$$

ifadesiyle simetrik olmayan baz  $(\chi_1, \chi_2, \dots)$  simetrik baza  $(\varphi_1, \varphi_2, \dots)$  dönüştürülmelidir. Simetrik olmayan bazdan simetrikleştirilmiş baz  $g$  dönüşüm matrisi ile bulunur. Simetri grubunun herhangi bir işlemine simetrik olmayan bazda karşılık gelen matris  $A$  ve simetrikleştirilmiş bazda karşılık gelen matris  $A'$  ise  $A$  ve  $A'$  arasındaki ilişki

$$A' = g^{-1} A g \quad (3.2.5)$$

formülüyle bulunur. Burada simetrikleştirilmiş baza karşılık gelen  $A'$  matrisi indirgenemez matris temsilidir.

$$A' = \begin{pmatrix} A'_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & A'_{22} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & . & . & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & . & . & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & . & . & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & . & . & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & . \end{pmatrix} \quad (3.2.6)$$

Farklı bazlardan bulunan küçük boyutlu indirgenemez temsil matrislerinin karakterleri aynı olacaktır ve literatürde verilen karakterlere eşit olacaktır. Yani bulunan yeni bazı değiştirerek daha küçük boyutlu indirgenemez temsil matrisleri bulmak mümkün değildir.

Yeni baz fonksiyonları bulunurken eski baz fonksiyonlarının dönüşüm tablosundan bulunan indirgenebilir matrislerin karakterinden ve indirgenemez temsillerin karakter tablosundan faydalanılır. İndirgenemez temsillerden bulunacak baz fonksiyonlarının sayısı

$$\chi(R) = \sum_{s=1}^n C_{\gamma_s} \chi^{\gamma_s}(R) \quad (3.2.7)$$

formülüyle bulunur. Bu ifade de R grubun herhangi bir simetri işlemi,  $\chi(R)$  R işlemine karşı gelen ve dönüşüm tablosundan bulunan indirgenebilir temsil matrisinin karakteri,  $\chi^{\gamma_s}(R)$  R işlemine karşılık bulunan indirgenemez temsillerin ( $\gamma_s$ 'lerin) karakterleri,  $C_{\gamma_s}$ ,  $\gamma_s$  indirgenemez temsilden bulunacak yeni baz fonksiyonlarının sayısı ve n indirgenemez temsillerin sayısıdır.

(3.2.7) formülüyle sayısı belirlenen indirgenemez temsillerden bulunan simetrikleştirilmiş baz fonksiyonları

$$\bar{\varphi}_{\mu}(\gamma_s) = \sum_{\bar{R}}^h \chi^{\gamma_s}(R) R \chi_p \quad (3.2.8)$$

formülü ile bulunur.  $\mu = n\gamma m_{\gamma}$  moleküler kuantum sayıları ve h simetri işlemlerinin sayısıdır. h simetri işlemlerinin sayısına grubun mertebesi de denir. (3.2.8) formülünde toplam simetri işlemleri üzerinden yapılır. Buradan bulunan fonksiyonlar toplumu içinde lineer bağımlı veya sıfıra eşit olanlar olabilir. Lineer bağımlılık söz konusu ise baz fonksiyonları içerisinde sadece lineer bağımsız olanlar dikkate alınır. Ayrıca herhangi bir indirgenemez temsilden bulunan baz fonksiyonlarının sayısı (3.2.7) ifadesi ile bulunan sayıdan fazla ve lineer bağımlılık söz konusu değilse, bu indirgenemez temsilde dejenere durumun olduğunu gösterir.

$C_{\gamma_s}$  tane lineer bağımsız  $\bar{\varphi}_{\mu}(\gamma_s)$  bulunur ve bulunan bu  $\bar{\varphi}_{\mu}(\gamma_s)$ 'lar  $\gamma_s$  indirgenemez temsil için simetrikleştirilmiş baz fonksiyonlarıdır. Aynı indirgenemez temsilden bulunan farklı baz fonksiyonları ortogonal değilken farklı indirgenemez temsillerden bulunan baz fonksiyonları ortogonaldır. Dejenere durum söz konusu ise aynı takımın baz fonksiyonları da ortogonaldır.

İndirgenemez temsillerden bulunan bu baz fonksiyonlarının ayrıca normalleştirilmesi gerekir. Dejenere olmayan durumlarda bulunan her bir simetrikleştirilmiş fonksiyonun kendi normalleştirici çarpanı vardır. Dejenere durumda ise her bir takım fonksiyonun normalleştirici çarpanı aynıdır. Normalleştirici çarpan normallik şartından bulunur.

$$\varphi_\mu = N_\mu \bar{\varphi}_\mu \quad (3.2.9)$$

$$\int (N_\mu \bar{\varphi}_\mu)^* (N_\mu \bar{\varphi}_\mu) dV = 1 \quad (3.2.10)$$

$$N_\mu = \frac{1}{\sqrt{\int \bar{\varphi}_\mu^* \bar{\varphi}_\mu dV}} \quad (3.2.11)$$

## BÖLÜM 4

### MOLEKÜLLERİN ELEKTRONİK YAPISI

Schrödinger denklemi sadece tek elektronlu sistemler için çözülebilir. Çok atomlu ve çok elektronlu sistemler için ise çözümü mümkün değildir. Fakat Schrödinger denklemini çözmeden sistemde simetri varsa sistemin bazı fiziksel özellikleri ile ilgili bilgi edinebiliriz. Ayrıca sistemde korunan niceliklerle de ilgili bilgi edinebiliriz. Korunum kanunlarının belirlenebilmesi için sistemin etkileşme potansiyelinin bulunması gerekir. Potansiyel ifadesinin simetrisi belli ise sistemde bulunan korunum kanunu söylemek mümkün olur. Sistemi ifade eden potansiyel herhangi bir koordinata bağlı değilse lineer momentumun o yöndeki bileşeni korunur. Eğer potansiyel herhangi bir eksen etrafında dönmelere göre simetrikse bu yöndeki açısal momentum vektörü korunur. Örneğin atom durumunda potansiyel küresel simetriktir. Yani atom durumunda merkezden geçen keyfi bir eksen etrafında dönmelere göre potansiyel değişmez. Bu durumda açısal momentumun tüm bileşenleri korunur. Lineer molekülde ise çekirdeklerin yer aldığı eksen etrafında dönmelere göre potansiyel değişmez ve o yöndeki açısal momentum korunur. Çekirdeklerin yer aldığı eksen  $z$  eksenine olarak alırsak potansiyel  $z$  eksenine göre simetriktir yani açısal momentumun sadece  $z$  bileşeni korunur. Lineer olmayan molekülde ise eksenler etrafında belirli açılarla dönmelere göre simetri sağlanır. Bu durumda da açısal momentumun bileşenlerinin korunumu söz konusu değildir.

Kuantum mekaniğine göre sistemi tanımlayan kuantum sayıları korunum kanunlarından bulunur. Korunum kanunlarının sayısı yani kuantum sayıları parçacığın koordinatlarının sayısına eşittir. Böylece atom, lineer molekül ve lineer olmayan moleüller için spini de dikkate aldığımızda 4 tane kuantum sayısı ortaya çıkacaktır.

Tablo 1. Atom ve moleküller için kuantum sayılarının ifadeleri

| Atom        | Lineer Molekül           | Lineer Olmayan Molekül |
|-------------|--------------------------|------------------------|
| $nlm_l m_s$ | $n\lambda m_\lambda m_s$ | $n\gamma m_\gamma m_s$ |

#### 4.1. Lineer Moleküllerin Elektronik Yapısı

Çekirdekleri  $z$  ekseninde yer alan iki atomlu bir molekülün  $L_z$  (açısal momentum operatörünün  $z$  bileşeni) operatörü Hamilton operatörü ile komütatifken  $L_x$ ,  $L_y$  ve  $L^2$  operatörleri ile komütatif değildir. Bu iki atomlu moleküle ait Hamilton operatörü  $z$  ekseninde dönmelerde değişmezken  $x$  ve  $y$  eksenleri etrafında dönmelerle değişir. Kuantum mekaniği postulatlarına göre komütatif olan iki operatörün özfonksiyonları aynıdır. Bu durumda iki atomlu bir moleküle ait hamiltonun operatörünün özfonksiyonu,  $L_z$  operatörünün de özfonksiyonu olacaktır. Tek elektronlu bir molekül (örneğin  $H_2^+$ ) için  $L_z$  operatörü

$$\hat{L}_z \psi = \lambda \psi \quad (4.1.1)$$

eşitliğini sağlar.  $\psi$  molekülün dalga fonksiyonu ve  $\lambda$  moleküler kuantum sayısıdır.  $\lambda$  kuantum sayısının rolü atomdaki  $l$  kuantum sayısının rolüyle benzerdir. Buradan atom durumuna benzer olarak  $\Lambda$  kuantum sayısı ortaya çıkar. Çok elektronlu lineer molekülde ise  $L_z$  operatörü

$$\hat{L}_z \psi = \Lambda \psi \quad (4.1.2)$$

eşitliğini sağlar. Bu ifade de  $\Lambda$

$$\Lambda = \sum_{\mu=1}^N \lambda_\mu \quad (4.1.3)$$

şeklinde ifade edilir.

Atomlarda orbitalleri simgelemek için kullanılan  $s, p, d, f, \dots$  ve terimleri simgelemek için kullanılan  $S, P, D, F, \dots$  gösterimlerine benzer olarak lineer moleküllerde  $\lambda$  kuantum sayısının değerlerine göre moleküler orbitali ifade eden simgeler ve  $\Lambda$ 'nın değerlerine göre terimler belirlenir.

$$\begin{aligned}\lambda &= 0, 1, 2, 3, \dots \\ &\quad \sigma, \pi, \delta, \phi, \dots \\ \Lambda &= 0, 1, 2, 3, \dots \\ &\quad \Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots\end{aligned}\tag{4.1.4}$$

Lineer bir molekülde ince yapı etkileşimleri ihmal edildiğinde  $\hat{S}_z$  ve  $\hat{S}^2$  operatörleri Hamiltonien operatörü ile komütatiftir. Bu durumda lineer bir molekül için terim sembolü

$$^{2S+1}\Lambda_{g\text{ veya }u}^{\pm}\tag{4.1.5}$$

şeklinde yazılır.  $S$  ile ilgili  $2S+1$  niceliği,  $2S+1$  sayıda dejenerelik olduğunu ifade eder ve terimin çokluğu olarak adlandırılır.  $g$  ve  $u$  indisleri dalga fonksiyonun inversiyon simetrisini ifade eder.  $D_{\infty h}$  nokta grubuna dahil olan  $H_2, O_2, CO_2, \dots$  gibi lineer moleküllerin simetri merkezi bulunur. Bu simetri merkezini koordinat merkezi olarak seçerek tüm elektronlara bu noktaya göre inversiyon işlemi yani  $\vec{r}_i \rightarrow -\vec{r}_i$  işlemi uygulandığında sistemin dalga fonksiyonu değişmiyorsa bu durum terim sembolünde  $g$  indisi ile ifade edilir ve grade düzeyler olarak bilinir. Eğer  $\vec{r}_i \rightarrow -\vec{r}_i$  dönüşümü sonucunda dalga fonksiyonu işaretini değiştiriyorsa bu durum  $u$  indisi ile ifade edilir ve ungrade düzeyler olarak bilinir. Bu şekilde dalga fonksiyonu işaret değiştiren  $CO, HCN, OCS, \dots$  gibi lineer moleküllerin simetri merkezi yoktur ve  $C_{\infty v}$  nokta grubunda yer alırlar.

(4.1.4) ifadesinde de belirtildiği gibi  $\Lambda=0$  olduğu durumda terim  $\Sigma$  simgesiyle gösterilir. Fakat  $\Sigma$  bu düzeyi tamamen tanımlamak için yeterli değildir. Lineer bir molekülde çekirdeklerin bulunduğu eksen içeren tüm düzlemlerden

yansıma ile Hamiltonien değişmez.  $x-z$  düzlemi böyle bir düzlemdir ve elektronların koordinatlarının bu düzlemden yansıması  $y_i \rightarrow -y_i$  işlemi ile temsil edilir. Eğer sistemin dalga fonksiyonu  $y_i \rightarrow -y_i$  dönüşümü sonucunda değişmeden kalıyorsa terim  $\Sigma^+$ , dalga fonksiyonu işaretini değiştiriyorsa  $\Sigma^-$  şeklinde gösterilir.

$y_i \rightarrow -y_i$  yansıma işlemini gerçekleştiren operatör  $A_y$  ile ifade edilirse

$$[A_y, H] = 0 \quad (4.1.6)$$

olur ve  $L_z$  operatörü  $L_z = -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$  olduğundan

$$A_y L_z = -L_z A_y \quad (4.1.7)$$

eşitliği elde edilir. Bu durumda  $\Lambda \neq 0$  olduğunda  $A_y$  operatörü,  $L_z$  operatörünün özdeğeri  $\Lambda\hbar$  olan özfonksiyonuna uygulanırsa, bu fonksiyon özdeğeri  $-\Lambda\hbar$  olan başka bir fonksiyona dönüşür. Her iki fonksiyonda aynı enerjidedir. Bu nedenle  $\Lambda \neq 0$  olan terimler  $(\Pi, \Delta, \Phi, \dots)$  iki kat dejeneredir. Her enerji değerine yörünge açıl momentumun molekülün yer aldığı eksen üzerindeki izdüşümünün yönleri zıt olan iki durum karşılık gelir.

#### 4.2. Lineer Olmayan Moleküllerin Elektronik Yapısı

Lineer moleküllerde açıl momentumun yardımıyla elektronik düzeyler lineer olmayan moleküllere göre kolaylıkla bulunabilir. Lineer olmayan moleküllerde ne  $\hat{L}^2$  ne de  $\hat{L}_z$  operatörlerinin Hamiltonien ile komütatif olmamasından dolayı bu işlem kolay değildir. Bu tür moleküllerde elektronik yapıyı belirlerken molekülün ait olduğu nokta grubundan ve spin açıl momentumundan faydalanılır.

## BÖLÜM 5

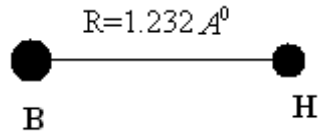
## ARAŞTIRMA BULGULARI

### 5.1. BH Molekülünün Elektron Yapısı

$BH$  molekülünün temel düzeyde elektron konfigürasyonu  $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2$  şeklindedir. Simetri merkezi olmadığı için  $C_{\infty v}$  nokta grubundadır. Temel durumda

$$\begin{aligned}\chi_1 &= H(1s), \chi_2 = B(1s), \chi_3 = B(2s) \\ \chi_4 &= B(2p_x), \chi_5 = B(2p_y), \chi_6 = B(2p_z)\end{aligned}$$

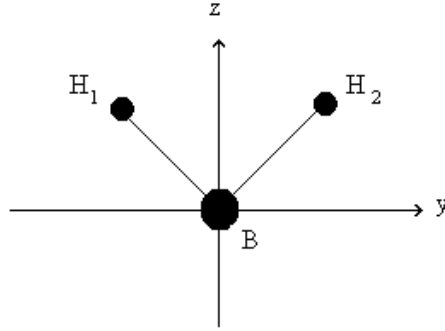
olmak üzere 6 tane baz fonksiyonu vardır ve eşleşmemiş elektronu yoktur.



Şekil 2.  $BH$  molekülünün geometrik yapısı

$BH$  molekülünde sadece  $\sigma$  moleküler orbitali vardır.  $\lambda$  kuantum sayısı 0 ve  $\Lambda = 0$ 'dır. Bu durumda bu molekülün terimi  $\Sigma$ 'dır.  $BH$  molekülü inversiyon simetrisine sahip olmadığı için terim sembolünün sağ altında  $u$  indisi ile bu belirtilmelidir. Ayrıca molekülün toplam spini  $S = 0$ 'dır. Bu durumda  $BH$  molekülünün terimi  $^1\Sigma_u$  şeklinde ifade edilir.

## 5.2. BH<sub>2</sub> Molekülünün Elektron Yapısı



Şekil 3. BH<sub>2</sub> molekülünün geometrik yapısı

BH<sub>2</sub> molekülü 7 elektronlu ve eşleşmemiş bir elektronu olan bent şeklinde bir moleküldür. Molekülün nokta grubunun Şekil 1 yardımıyla C<sub>2v</sub> olduğu belirlenir. C<sub>2v</sub> simetri grubunun karakter tablosundan da simetri işlemlerinin E, C<sub>2</sub>, σ<sub>v</sub>(xz), σ<sub>v</sub>(yz) olduğu görülür.

BH<sub>2</sub> molekülünün minimal baz durumunda  $\chi_1 = H(1s)$ ,  $\chi_2 = H(1s)$ ,  $\chi_3 = B(1s)$ ,  $\chi_4 = B(2s)$ ,  $\chi_5 = B(2p_x)$ ,  $\chi_6 = B(2p_y)$ ,  $\chi_7 = B(2p_z)$  olmak üzere 7 tane baz fonksiyonu vardır. Bu baz fonksiyonlarından  $\chi_1, \chi_2, \chi_3$  ve  $\chi_4$  küresel simetriktir ve simetri işlemleri kolaylıkla uygulanabilir. Diğer baz fonksiyonlarına simetri işlemlerini uygularken (3.2.2) ifadesinden yararlanılır.  $\chi_5, \chi_6$  ve  $\chi_7$  baz fonksiyonları için simetri işlemlerinin matris gösterimi

$$C_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \sigma_v(xz) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \sigma_v(yz) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.2.1)$$

şeklinde bulunur. Bu durumda C<sub>2v</sub> nokta grubuna dahil olan BH<sub>2</sub> molekülünün baz fonksiyonlarının simetri işlemlerine karşılık gelen dönüşüm matrisleri aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\begin{aligned}
E &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, C_2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\
\sigma_v(xz) &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \sigma_v(yz) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.2.2)
\end{aligned}$$

Baz fonksiyonlarının bu dönüşüm matrislerinden yararlanarak baz fonksiyonlarının dönüşümlerini gösteren Tablo.2 oluşturulur.

Tablo 2.  $BH_2$  molekülünün  $\chi_p$  baz fonksiyonlarının dönüşüm ifadeleri

|                    | $E$      | $C_2$     | $\sigma_v(xz)$ | $\sigma_v(yz)$ |
|--------------------|----------|-----------|----------------|----------------|
| $\chi_1 = H_1(1s)$ | $\chi_1$ | $\chi_2$  | $\chi_2$       | $\chi_1$       |
| $\chi_2 = H_2(1s)$ | $\chi_2$ | $\chi_1$  | $\chi_1$       | $\chi_2$       |
| $\chi_3 = B(1s)$   | $\chi_3$ | $\chi_3$  | $\chi_3$       | $\chi_3$       |
| $\chi_4 = B(2s)$   | $\chi_4$ | $\chi_4$  | $\chi_4$       | $\chi_4$       |
| $\chi_5 = B(2p_x)$ | $\chi_5$ | $-\chi_5$ | $\chi_5$       | $-\chi_5$      |
| $\chi_6 = B(2p_y)$ | $\chi_6$ | $-\chi_6$ | $-\chi_6$      | $\chi_6$       |
| $\chi_7 = B(2p_z)$ | $\chi_7$ | $\chi_7$  | $\chi_7$       | $\chi_7$       |
|                    | 7        | 1         | 3              | 5              |

$C_{2v}$  nokta grubuna dahil olan  $BH_2$  molekülünün indirgenebilir matris temsillerini bulunduktan sonra indirgenemez temsiller bulunmalıdır. Bunun için  $C_{2v}$  grubuna ait karakter tablosundan,  $\chi_p$  baz fonksiyonlarının dönüşüm ifadelerinden ve (3.2.7) formülünden faydalanılır.

Tablo3.  $C_{2v}$  grubunun karakter tablosu

| $C_{2v}$ | $E$ | $C_2$ | $\sigma_v(xz)$ | $\sigma_v(yz)$ |
|----------|-----|-------|----------------|----------------|
| $a_1$    | 1   | 1     | 1              | 1              |
| $a_2$    | 1   | 1     | -1             | -1             |
| $b_1$    | 1   | -1    | 1              | -1             |
| $b_2$    | 1   | -1    | -1             | 1              |

$$\begin{aligned}
 7 &= C_{a_1} + C_{a_2} + C_{b_1} + C_{b_2} \\
 1 &= C_{a_1} + C_{a_2} - C_{b_1} - C_{b_2} \\
 3 &= C_{a_1} - C_{a_2} + C_{b_1} - C_{b_2} \\
 5 &= C_{a_1} - C_{a_2} - C_{b_1} - C_{b_2}
 \end{aligned} \tag{5.2.3}$$

Bu denklem sisteminden simetrikleştirilmiş baz fonksiyonlarının sayısı  $C_{a_1} = 4, C_{a_2} = 0, C_{b_1} = 1, C_{b_2} = 2$  şeklinde bulunur.  $C_{a_2}$  katsayısının sıfıra eşit olması molekülün elektron diziliminde bu indirgenemez temsilin olmadığını ifade eder.

$$\begin{aligned}
 C_{a_1} &= 4 \\
 \bar{\varphi}_1(a_1) &= 2(H_1 + H_2) \\
 \bar{\varphi}_2(a_1) &= 2(H_1 + H_2) \\
 \bar{\varphi}_3(a_1) &= 4B(1s) \\
 \bar{\varphi}_4(a_1) &= 4B(2s) \\
 \bar{\varphi}_5(a_1) &= 0 \\
 \bar{\varphi}_6(a_1) &= 0 \\
 \bar{\varphi}_7(a_1) &= 2B(2p_z)
 \end{aligned} \tag{5.2.4}$$

$$\begin{aligned}
C_{b_1} &= 1 \\
\bar{\varphi}_1(b_1) &= 0 \\
\bar{\varphi}_2(b_1) &= 0 \\
\bar{\varphi}_3(b_1) &= 0 \\
\bar{\varphi}_4(b_1) &= 0 \\
\bar{\varphi}_5(b_1) &= 4B(2p_x) \\
\bar{\varphi}_6(b_1) &= 0 \\
\bar{\varphi}_7(b_1) &= 0
\end{aligned} \tag{5.2.5}$$

$$\begin{aligned}
C_{b_2} &= 2 \\
\bar{\varphi}_1(b_2) &= 2(H_1 - H_2) \\
\bar{\varphi}_2(b_2) &= 2(H_2 - H_1) \\
\bar{\varphi}_3(b_2) &= 0 \\
\bar{\varphi}_4(b_2) &= 0 \\
\bar{\varphi}_5(b_2) &= 0 \\
\bar{\varphi}_6(b_2) &= 4B(2p_y) \\
\bar{\varphi}_7(b_2) &= 0
\end{aligned} \tag{5.2.6}$$

Böylece  $BH_2$  molekülünün baz fonksiyonları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

$$\begin{aligned}
\bar{\varphi}_1(a_1) &= H_1 + H_2 & \bar{\varphi}_5(b_1) &= 2(p_x) \\
\bar{\varphi}_2(a_1) &= B(1s) & \bar{\varphi}_6(b_2) &= H_1 - H_2 \\
\bar{\varphi}_3(a_1) &= B(2s) & \bar{\varphi}_7(b_2) &= B(2p_y) \\
\bar{\varphi}_4(a_1) &= B(2p_z)
\end{aligned} \tag{5.2.7}$$

Simetrikleştirilmiş baz fonksiyonları bulunduktan sonra bu fonksiyonlar (3.2.10) ifadesiyle normalleştirilerek normalleşme katsayılarının bulunması gerekir.

$$\begin{aligned}
\int (\varphi_1(a_1))^* \varphi_1(a_1) dV &= \int N_1(H_1 + H_2)^* N_1(H_1 + H_2) dV = 1 \\
N_1^2(H_{11} + H_{12} + H_{21} + H_{22}) &= 1
\end{aligned} \tag{5.2.8}$$

$H_{pp} = 1$  ve  $H_{pq} = s$  olmak üzere normalleştirme katsayıları

$$N_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+s)}}, N_6 = \frac{1}{\sqrt{2(1-s)}}, N_2 = N_3 = N_4 = N_5 = N_7 = 1 \quad (5.2.9)$$

şeklinde bulunur.  $\bar{\varphi}_\mu(\gamma_s)$  baz fonksiyonlarından elde edilen ortonormal baz fonksiyonları ise

$$\begin{aligned} \bar{\varphi}_1(a_1) &= \frac{1}{\sqrt{2(1+s)}}(H_1 + H_2) \\ \bar{\varphi}_2(a_1) &= B(1s) \\ \bar{\varphi}_3(a_1) &= B(2s) \\ \bar{\varphi}_4(a_1) &= B(2p_z) \\ \bar{\varphi}_5(b_1) &= B(2p_x) \\ \bar{\varphi}_6(b_2) &= \frac{1}{\sqrt{2(1-s)}}(H_1 - H_2) \\ \bar{\varphi}_7(b_2) &= B(2p_y) \end{aligned} \quad (5.2.10)$$

şeklinde sıralanır.

$BH_2$  molekülünün temel durumda elektron dizilimi  $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^1$  şeklindedir. Elektron diziliminde de görüldüğü gibi 1 eşlenmemiş elektron yani bir açık kabuk ve 4 tane moleküler orbital vardır. Moleküler orbitaller kuantum sayılarına numaralar verilerek indislenir.

$$\begin{array}{cccc} n\gamma m_\gamma & = & 1a_1 & 2a_1 & 1b_2 & 3a_1 \\ i & = & 1 & 2 & 3 & 4 \end{array}$$

Eşlenmemiş elektronlarının sayısı 1 olduğundan bağımsız determinantların sayısı 2 olur. Dizilimde tek açık kabuk olduğundan determinantların sadece son sütunları birbirinden farklı olacaktır.

$$U = \frac{1}{\sqrt{7!}} \begin{vmatrix} u_{1a_1 \frac{1}{2}}(x_1) & u_{1a_1 - \frac{1}{2}}(x_1) & \dots & u_{3a_1 m_s}(x_1) \\ u_{1a_1 \frac{1}{2}}(x_2) & u_{1a_1 - \frac{1}{2}}(x_2) & \dots & u_{3a_1 m_s}(x_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ u_{1a_1 \frac{1}{2}}(x_7) & u_{1a_1 - \frac{1}{2}}(x_7) & \dots & u_{3a_1 m_s}(x_7) \end{vmatrix} \quad (5.2.11)$$

$BH_2$  molekülünün kapalı orbitaller dışında sadece tek elektronu vardır. Tek açık kabuk olduğundan dolayı açık-açık orbital etkileşimi yoktur. Çiftlenim izdüşüm katsayıları (2.4.9) formülüyle bulunabilir.  $BH_2$  molekülüne ait determinant dalga fonksiyonları, dalga fonksiyonları ve terimleri ve çiftlenim izdüşüm katsayıları sırasıyla Tablo 4, Tablo 5 ve Tablo 6'de verilmiştir.

Tablo 4.  $BH_2$  molekülünün determinant dalga fonksiyonları

| $m_s$          | $M_s$          | $U(..., 3a_1 m_s)$             |
|----------------|----------------|--------------------------------|
| $\frac{1}{2}$  | $\frac{1}{2}$  | $U_1(..., 3a_1 \frac{1}{2})$   |
| $-\frac{1}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ | $U_2(..., 3a_1 - \frac{1}{2})$ |

Tablo 5.  $BH_2$  molekülünün dalga fonksiyonları ve terimi

| Terim   | $\Psi_{M_s}^S$             |
|---------|----------------------------|
| $^1A_1$ | $\Psi_{1/2}^{1/2} = U_1$   |
|         | $\Psi_{-1/2}^{-1/2} = U_2$ |

Tablo 6.  $BH_2$  molekülünün çiftlenim izdüşüm katsayıları

| $ij$ | $kl$ | $A_{kl}^{ij} = A_{ij}^{kl}$ | $B_{kl}^{ij} = B_{ij}^{kl}$ |
|------|------|-----------------------------|-----------------------------|
| 11   | 11   | 1                           | 1                           |
|      | 22   | 1                           | 1                           |
|      | 33   | 1                           | 1                           |
|      | 44   | 1/2                         | 1/2                         |
| 22   | 22   | 1                           | 1                           |
|      | 33   | 1                           | 1                           |
|      | 44   | 1/2                         | 1/2                         |
| 33   | 33   | 1                           | 1                           |
|      | 44   | 1/2                         | 1/2                         |

### 5.3. BH<sub>3</sub> Molekülünün Elektron Yapısı

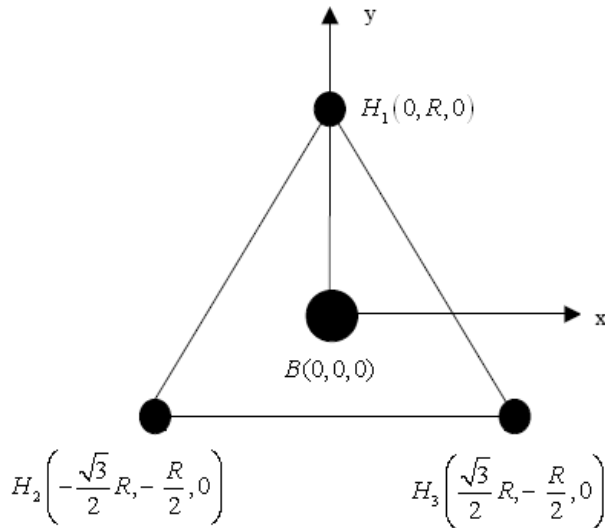
BH<sub>3</sub> molekülünün minimal baz durumunda sekiz tane baz fonksiyonu vardır. Bunlar;

$$\begin{aligned}
 \chi_1 &= H_1(1s) \\
 \chi_2 &= H_2(1s) & \chi_6 &= B(2p_x) \\
 \chi_3 &= H_3(1s) & \chi_7 &= B(2p_y) \\
 \chi_4 &= B(1s) & \chi_8 &= B(2p_z) \\
 \chi_5 &= B(2s)
 \end{aligned} \tag{5.3.1}$$

şeklindedir. BH<sub>3</sub> molekülünün temel durumda bağ uzunluğu  $R(BH) = 1.190 \text{ Å}$ 'dur.

BH<sub>3</sub> molekülünün koordinatları ve geometrik yapısı aşağıdaki gibidir:

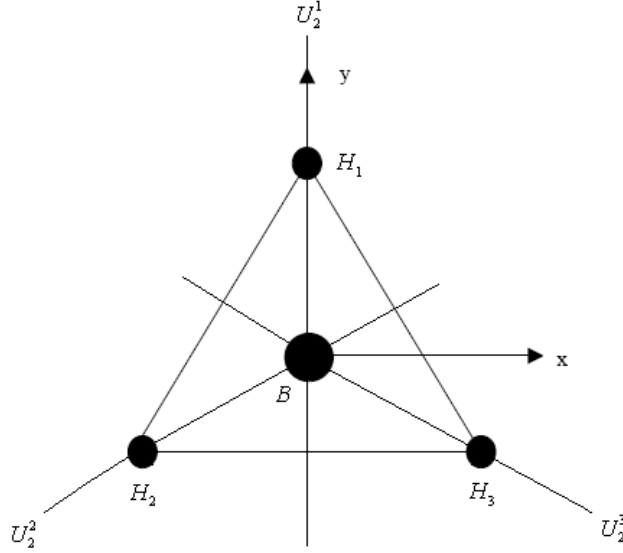
|                | X                      | Y              | Z |         |
|----------------|------------------------|----------------|---|---------|
| H <sub>1</sub> | 0                      | R              | 0 |         |
| H <sub>2</sub> | $-\frac{\sqrt{3}}{2}R$ | $-\frac{R}{2}$ | 0 |         |
| H <sub>3</sub> | $\frac{\sqrt{3}}{2}R$  | $-\frac{R}{2}$ | 0 |         |
| B              | 0                      | 0              | 0 | (5.3.2) |



Şekil 4. BH<sub>3</sub> molekülünün geometrik yapısı

BH<sub>3</sub> molekülünün simetri grubu  $D_3$  nokta grubudur ve grubun 4 tane simetri

elemanı vardır. Bu simetri elemanları  $C_3, U_2^{(1)}, U_2^{(2)}, U_2^{(3)}$  ve bu elemanlara karşılık gelen simetri işlemleri toplumu şöyledir:  $D_3 : E, C_3^1, C_3^2, U_2^1, U_2^2, U_2^3$ .  $C_3$  molekül düzlemine dik ve  $z$  eksenindedir.



Şekil 5.  $BH_3$  molekülünün dönme eksenleri

Simetri işlemlerini matematiksel ifadelere taşımak için bu simetri işlemlerine karşılık gelen dönüşüm matrisleri bulunmalıdır. Dönüşüm matrislerini bulmak için simetri grubu işlemleri molekülü oluşturan atom orbitallerine uygulanır.  $BH_3$  molekülünü oluşturan atomların  $\chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4, \chi_5$  orbitalleri küresel simetrik olduğundan simetri işlemlerini bu atom orbitallerine uygulamada problem çıkmaz. Fakat  $\chi_6, \chi_7, \chi_8$  orbitallerine simetri işlemlerini uygularken (3.2.1) ve (3.2.2) ifadelerinden yararlanılır.  $BH_3$  molekülünün ait olduğu  $D_3$  nokta grubunun simetri işlemlerine karşılık gelen matrisler aşağıdaki gibi bulunur.

$$\begin{aligned}
C_3^1 &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, C_3^2 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\
U_2^1 &= \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, U_2^2 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, U_2^3 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{5.3.3}$$

İndirgenebilir matris temsillerinden faydalanarak  $BH_3$  molekülünün baz fonksiyonlarının dönüşüm ifadeleri Tablo 7'deki gibidir. Tablonun son satırı indirgenebilir matris temsillerinin karakterlerini göstermektedir. Karakterler dönüşüm işlemlerine karşılık gelen matrislerin köşegen elemanlarının toplamından bulunur.

Tablo7.  $BH_3$  molekülünün baz fonksiyonlarının dönüşümü

|                    | $E$      | $C_3^1$                                         | $C_3^2$                                         | $U_2^1$   | $U_2^2$                                        | $U_2^3$                                         |
|--------------------|----------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| $\chi_1 = H_1(1s)$ | $\chi_1$ | $\chi_2$                                        | $\chi_3$                                        | $\chi_1$  | $\chi_3$                                       | $\chi_2$                                        |
| $\chi_2 = H_2(1s)$ | $\chi_2$ | $\chi_3$                                        | $\chi_1$                                        | $\chi_3$  | $\chi_2$                                       | $\chi_1$                                        |
| $\chi_3 = H_3(1s)$ | $\chi_3$ | $\chi_1$                                        | $\chi_2$                                        | $\chi_2$  | $\chi_1$                                       | $\chi_3$                                        |
| $\chi_4 = B(1s)$   | $\chi_4$ | $\chi_4$                                        | $\chi_4$                                        | $\chi_4$  | $\chi_4$                                       | $\chi_4$                                        |
| $\chi_5 = B(2s)$   | $\chi_5$ | $\chi_5$                                        | $\chi_5$                                        | $\chi_5$  | $\chi_5$                                       | $\chi_5$                                        |
| $\chi_6 = B(2p_x)$ | $\chi_6$ | $-\frac{1}{2}\chi_6 + \frac{\sqrt{3}}{2}\chi_7$ | $-\frac{1}{2}\chi_6 - \frac{\sqrt{3}}{2}\chi_7$ | $-\chi_6$ | $\frac{1}{2}\chi_6 + \frac{\sqrt{3}}{2}\chi_7$ | $\frac{1}{2}\chi_6 - \frac{\sqrt{3}}{2}\chi_7$  |
| $\chi_7 = B(2p_y)$ | $\chi_7$ | $-\frac{\sqrt{3}}{2}\chi_6 - \frac{1}{2}\chi_7$ | $\frac{\sqrt{3}}{2}\chi_6 - \frac{1}{2}\chi_7$  | $\chi_7$  | $\frac{\sqrt{3}}{2}\chi_6 - \frac{1}{2}\chi_7$ | $-\frac{\sqrt{3}}{2}\chi_6 - \frac{1}{2}\chi_7$ |
| $\chi_8 = B(2p_z)$ | $\chi_8$ | $\chi_8$                                        | $\chi_8$                                        | $-\chi_8$ | $-\chi_8$                                      | $-\chi_8$                                       |
|                    | 8        | 2                                               | 2                                               | 2         | 2                                              | 2                                               |

Tablo 8.  $D_3$  grubunun karakter tablosu

| $D_3$ | $E$ | $2C_3$ | $3U_2$ |
|-------|-----|--------|--------|
| $a_1$ | 1   | 1      | 1      |
| $a_2$ | 1   | 1      | -1     |
| $e$   | 2   | -1     | 0      |

Tablo 8’de  $D_3$  grubunun indirgenemez temsillerinin karakter tablosu verilmiştir. Baz fonksiyonlarının dönüşüm tablosundan ve Tablo 8’den faydalanarak simetrik baz fonksiyonları bulunur. Tablodan da görüldüğü gibi  $D_3$  grubunun

$$\gamma_1 = a_1, \gamma_2 = a_2, \gamma_3 = e \quad (5.3.4)$$

olmak üzere 3 tane indirgenemez temsili vardır. Tablo 6 ve Tablo 7’den faydalanarak  $C_{\gamma_s}$  katsayılarını bulmak için aşağıdaki denklemlerden faydalanılır:

$$\begin{aligned} E &\Rightarrow 8 = C_{a_1} + C_{a_2} + 2C_e \\ C_3 &\Rightarrow 2 = C_{a_1} + C_{a_2} - C_e \\ U_2 &\Rightarrow 2 = C_{a_1} - C_{a_2} \end{aligned} \quad (5.3.5)$$

Buradan  $C_{\gamma_s}$  katsayıları şöyle bulunur:

$$C_{a_1} = 3, C_{a_2} = 1, C_e = 2. \quad (5.3.6)$$

Sayıları bulunan baz fonksiyonları (3.2.8) ifadesi kullanılarak bulunur.

$$\begin{aligned}
C_{a_1} &= 3 \\
\bar{\varphi}_1(a_1) &= 2(H_1 + H_2 + H_3) \\
\bar{\varphi}_2(a_1) &= 2(H_1 + H_2 + H_3) \\
\bar{\varphi}_3(a_1) &= 2(H_1 + H_2 + H_3) \\
\bar{\varphi}_4(a_1) &= 6B(1s) \\
\bar{\varphi}_5(a_1) &= 6B(2s) \\
\bar{\varphi}_6(a_1) &= 0 \\
\bar{\varphi}_7(a_1) &= 0 \\
\bar{\varphi}_8(a_1) &= 0
\end{aligned} \tag{5.3.7}$$

$$\begin{aligned}
C_{a_1} &= 1 \\
\bar{\varphi}_1(a_2) &= 0 \\
\bar{\varphi}_2(a_2) &= 0 \\
\bar{\varphi}_3(a_1) &= 0 \\
\bar{\varphi}_4(a_1) &= 0 \\
\bar{\varphi}_5(a_1) &= 0 \\
\bar{\varphi}_6(a_1) &= 0 \\
\bar{\varphi}_7(a_1) &= 0 \\
\bar{\varphi}_8(a_1) &= 6B(2p_z)
\end{aligned} \tag{5.3.8}$$

$$\begin{aligned}
C_e &= 2 \\
\bar{\varphi}_1(e) &= 2H_1 - H_2 - H_3 \\
\bar{\varphi}_2(e) &= 2H_2 - H_3 - H_1 \\
\bar{\varphi}_3(e) &= 2H_3 - H_1 - H_2 \\
\bar{\varphi}_4(e) &= 0 \\
\bar{\varphi}_5(e) &= 0 \\
\bar{\varphi}_6(e) &= 3B(2p_x) \\
\bar{\varphi}_7(e) &= 3B(2p_y) \\
\bar{\varphi}_8(e) &= 0
\end{aligned} \tag{5.3.9}$$

Normalleştirilmemiş yeni baz fonksiyonları (5.3.7), (5.3.8) ve (5.3.9) ifadelerindeki gibi bulunur. (5.3.9) ifadesinden görüldüğü gibi  $e$  indirgenemez temsilde 2 mertebeden dejenere vardır yani 2 değil 2 takım baz fonksiyonu bulunmuştur.

(5.3.9) ifadesinde  $H$  atom orbitallerinden bulunan 3 baz fonksiyonunun ikisi lineer bağımsızdır. Yani  $\bar{\varphi}_3$ ,  $\bar{\varphi}_1$  ve  $\bar{\varphi}_2$  baz fonksiyonları cinsinden yazılabilir:

$$\bar{\varphi}_3(e) = -\bar{\varphi}_1(e) - \bar{\varphi}_2(e). \quad (5.3.10)$$

$a_1$  ve  $a_2$  indirgenemez temsillerinin lineer bağımsız  $\bar{\varphi}_\mu(a_1)$  ve  $\bar{\varphi}_\mu(a_2)$  baz fonksiyonları kolaylıkla bulunabilir.  $e$  indirgenemez temsilinden bulunan 2 takım baz fonksiyonundan  $C(2p_x)$  ve  $C(2p_y)$  bellidir.  $H$  atomlarından bulunan baz fonksiyonlarından simetri işlemleri uygulandığında Tablo 6'ya göre  $x$  ve  $y$  gibi dönüşen baz fonksiyonları bulunmalıdır.

$$\bar{\varphi}_\mu(e_x) = a_x \bar{\varphi}_1(e_x) + b_x \bar{\varphi}_2(e_x) \quad (5.3.11)$$

$a_x$  ve  $b_x$  katsayılarını bulmak için önce  $\bar{\varphi}_\mu(e_x)$  baz fonksiyonuna ve daha sonra  $\bar{\varphi}_1(e)$  ve  $\bar{\varphi}_2(e)$  baz fonksiyonlarına keyfi bir simetri işlemi uygulanır.

$$\begin{aligned} U_2^1 \bar{\varphi}_\mu(e_x) &= -a_x \bar{\varphi}_1(e_x) - b_x \bar{\varphi}_2(e_y) \\ &= -a_x (2H_1 - H_2 - H_3) - b_x (2H_2 - H_3 - H_1) \end{aligned} \quad (5.3.12)$$

$$\begin{aligned} U_2^1 \bar{\varphi}_\mu(e_x) &= a_x U_2^1 \bar{\varphi}_1(e_x) + b_x U_2^1 \bar{\varphi}_2 \\ &= a_x (2H_1 - H_3 - H_2) + b_x (2H_3 - H_2 - H_1) \end{aligned} \quad (5.3.13)$$

(5.3.12) ve (5.3.13) ifadeleri birbirine eşit olduğu için bu iki eşitlikten

$$b_x = 2a_x \quad (5.3.14)$$

ifadesi elde edilir. Bu durumda (5.3.11) eşitliği

$$\bar{\varphi}_\mu(e_x) = 3a_x (H_2 - H_3) \quad (5.3.15)$$

şeklde yazılır.

Benzer işlemler  $y$  gibi dönüşen baz fonksiyonları bulmak için de yapılır.

$$\bar{\varphi}_\mu(e_y) = a_y \bar{\varphi}_1(e_y) + b_y \bar{\varphi}_2(e_y) \quad (5.3.16)$$

$a_y$  ve  $b_y$  katsayıları için

$$b_y = 0, a_y \neq 0 \quad (5.3.17)$$

ifadeleri bulunur ve (5.3.16) eşitliği

$$\bar{\varphi}_\mu(e_y) = a_y (2H_1 - H_2 - H_3) \quad (5.3.18)$$

şeklinde elde edilir.

(5.3.15) ve (5.3.18) eşitliklerindeki  $a_x$  ve  $a_y$  katsayıların bulmak için yine keyfi bir simetri işlemi uygulanır.

$$C_3^1 \bar{\varphi}_\mu(e_x) = -\frac{1}{2} \bar{\varphi}_\mu(e_x) + \frac{\sqrt{3}}{2} \bar{\varphi}_\mu(e_y) \quad (5.3.19)$$

$C_3^1$  işlemini  $\bar{\varphi}_\mu(e_x)$  ve  $\bar{\varphi}_\mu(e_y)$  baz fonksiyonlarına da uyguladığımız da  $a_y = -\sqrt{3}a_x$  bulunur. Bu durumda  $BH_3$  molekülünün baz fonksiyonları aşağıdaki gibi olur:

$$\begin{aligned} \bar{\varphi}_1(a_1) &= H_1 + H_2 + H_3 & \bar{\varphi}_4(e_x) &= H_2 - H_3 & \bar{\varphi}_8(a_2) &= B(2p_z) \\ \bar{\varphi}_2(a_1) &= B(1s) & \bar{\varphi}_5(e_x) &= B(2p_x) & & \\ \bar{\varphi}_3(a_1) &= B(2s) & \bar{\varphi}_6(e_y) &= \frac{\sqrt{3}}{2} (-2H_1 + H_2 + H_3) & & \\ & & \bar{\varphi}_7(e_y) &= B(2p_y) & & \end{aligned} \quad (5.3.20)$$

Bulunan bu simetrikleştirilmiş baz fonksiyonlarının (3.2.11) formülü kullanılarak normalleştirme katsayılarının belirlenmesi gerekir.

$$\int (\varphi_1(a_1))^* \varphi_1(a_1) dV = \int N_1(H_1 + H_2 + H_3)^* N_1(H_1 + H_2 + H_3) dV = 1$$

$$N_1^2(H_{11} + H_{12} + H_{13} + H_{21} + H_{22} + H_{23} + H_{31} + H_{32} + H_{33}) = 1 \quad (5.3.21)$$

$H_{pp} = 1$  ve  $H_{pq} = s$  olmak üzere

$$N_1 = \frac{1}{\sqrt{3(1+2s)}}$$

bulunur. Diğer simetrikleştirilmiş baz fonksiyonlarını da benzer olarak normalleştirildiğinde normalleştirme katsayıları aşağıdaki gibi bulunur:

$$N_2 = N_3 = N_5 = N_7 = N_8 = 1, N_4 = \frac{1}{\sqrt{2(1-s)}}, N_6 = \frac{1}{\sqrt{2(1-s)}} \quad (5.3.22)$$

$\bar{\varphi}_\mu(\gamma_s)$  baz fonksiyonlarından elde edilen ortonormal baz fonksiyonları ise

$$\begin{aligned} \varphi_1(a_1) &= \frac{1}{\sqrt{3(1+2s)}} (H_1 + H_2 + H_3) \\ \varphi_2(a_1) &= B(1s) \\ \varphi_3(e_x) &= \frac{1}{\sqrt{2(1-s)}} (-H_2 + H_3) \\ \varphi_4(e_y) &= \frac{1}{\sqrt{6(1-s)}} (-2H_1 + H_2 + H_3) \\ \varphi_5(a_2) &= B(2p_z) \\ \varphi_6(e_x) &= B(2p_x) \\ \varphi_7(e_y) &= B(2p_y) \\ \varphi_8(a_1) &= B(2s) \end{aligned} \quad (5.3.23)$$

şeklinde bulunur.

$\chi_p$  baz fonksiyonlarının dönüşüm tablosundan ve (5.3.8) ifadelerinden yararlanarak  $\phi_\mu(\gamma_s)$  baz fonksiyonlarının dönüşüm tablosu yapılabilir. Ayrıca simetrik olmayan ve simetrik baz fonksiyonlarını birleştiren  $g$  matrisini de (3.2.4) ifadesi ve (5.3.23) ifadesini karşılaştırarak bulabiliriz.

$$g = \begin{pmatrix} 0.51700126 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0.87214513 & 0 \\ 0.51700126 & 0 & 0 & 0 & -0.75529984 & 0 & -0.43607256 & 0 \\ 0.51700126 & 0 & 0 & 0 & 0.75529984 & 0 & -0.43607256 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.3.24)$$

Tablo 9.  $BH_3$  molekülünün moleküler orbitallerinin dönüşümü

|            | $E$        | $C_3^1$                                             | $C_3^2$                                             | $U_2^1$       | $U_2^2$                                            | $U_2^3$                                             |
|------------|------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| $u_1(a_1)$ | $u_1(a_1)$ | $u_1(a_1)$                                          | $u_1(a_1)$                                          | $u_1(a_1)$    | $u_1(a_1)$                                         | $u_1(a_1)$                                          |
| $u_2(a_1)$ | $u_2(a_1)$ | $u_2(a_1)$                                          | $u_2(a_1)$                                          | $u_2(a_1)$    | $u_2(a_1)$                                         | $u_2(a_1)$                                          |
| $u_3(e_x)$ | $u_3(e_x)$ | $-\frac{1}{2}u_3(e_x) + \frac{\sqrt{3}}{2}u_4(e_y)$ | $-\frac{1}{2}u_3(e_x) - \frac{\sqrt{3}}{2}u_4(e_y)$ | $-u_3(e_x)$   | $\frac{1}{2}u_3(e_x) + \frac{\sqrt{3}}{2}u_4(e_y)$ | $\frac{1}{2}u_3(e_x) - \frac{\sqrt{3}}{2}u_4(e_y)$  |
| $u_4(e_y)$ | $u_4(e_y)$ | $-\frac{\sqrt{3}}{2}u_3(e_x) - \frac{1}{2}u_4(e_y)$ | $\frac{\sqrt{3}}{2}u_3(e_x) - \frac{1}{2}u_4(e_y)$  | $\phi_4(e_y)$ | $\frac{\sqrt{3}}{2}u_3(e_x) - \frac{1}{2}u_4(e_y)$ | $-\frac{\sqrt{3}}{2}u_3(e_x) - \frac{1}{2}u_4(e_y)$ |
| $u_5(a_2)$ | $u_5(a_2)$ | $u_5(a_2)$                                          | $u_5(a_2)$                                          | $-u_5(a_2)$   | $-u_5(a_2)$                                        | $-u_5(a_2)$                                         |
| $u_6(e_x)$ | $u_6(e_x)$ | $-\frac{1}{2}u_6(e_x) + \frac{\sqrt{3}}{2}u_7(e_y)$ | $-\frac{1}{2}u_6(e_x) - \frac{\sqrt{3}}{2}u_7(e_y)$ | $-u_6(e_x)$   | $\frac{1}{2}u_6(e_x) + \frac{\sqrt{3}}{2}u_7(e_y)$ | $\frac{1}{2}u_6(e_x) - \frac{\sqrt{3}}{2}u_7(e_y)$  |
| $u_7(e_y)$ | $u_7(e_y)$ | $-\frac{\sqrt{3}}{2}u_6(e_x) - \frac{1}{2}u_7(e_y)$ | $\frac{\sqrt{3}}{2}u_6(e_x) - \frac{1}{2}u_7(e_y)$  | $u_7(e_y)$    | $\frac{\sqrt{3}}{2}u_6(e_x) - \frac{1}{2}u_7(e_y)$ | $-\frac{\sqrt{3}}{2}u_6(e_x) - \frac{1}{2}u_7(e_y)$ |
| $u_8(a_1)$ | $u_8(a_1)$ | $u_8(a_1)$                                          | $u_8(a_1)$                                          | $u_8(a_1)$    | $u_8(a_1)$                                         | $u_8(a_1)$                                          |

### 3.4. $BH$ , $BH_2$ ve $BH_3$ Moleküllerinin Hartree-Fock-Roothaan (HFR) Kuramıyla İncelenmesi

$BH$  ,  $BH_2$  ve  $BH_3$  moleküllerinin belirlenen simetri özellikleri yardımıyla HFR denklemleri Turbo Pascal 7.0 programa diliyle yazılan program kullanılarak çözülmüştür. HFR denklemlerinin çözümünde  $\Psi^\alpha - ETO$  baz seti kullanılmıştır. Hesaplamalarda kullanılan orbitallerin perdelenme katsayıları Clementi ve Raimondi'den alınmıştır.

$BH$  ,  $BH_2$  ve  $BH_3$  molekülleri için toplam enerji, kinetik enerji, orbital enerjileri, lineer kombinasyon katsayıları ve virial katsayıları sırasıyla tablolar şeklinde verilmiştir.

Bu tezde  $BH$  molekülü için toplam enerji değerini -25.070683 a.u olarak bulduk. Sahni (1956) yaptığı çalışmasında SCF-MO yöntemini kullanarak bu molekülün toplam enerjisini hesaplamış ve -25.05696 a.u (-681.8 ev) bulmuştur. Benzer bir çalışma 1960 yılında Ransil tarafından yapılmış ve molekülün toplam enerji değeri -25.06210 a.u bulunmuştur. Cade ve Huo ise SCF yöntemini kullanarak Hartree-Fock-Roothaan denklemlerini AH formülündeki hidritler için çözmüşlerdir. Hade ve Hou,  $BH$  molekülünü de inceleyerek toplam enerji için -25.13137 a.u değerini elde etmişlerdir. İncelediğimiz diğer bir molekül olan  $BH_2$  için toplam enerji değerini Tablo 11'den de gördüğümüz gibi -25.644586 a.u olarak hesapladık.  $BH_2$  molekülü için Herzberg ve Johns spektrum ve yapı çalışmaları yapmışlar fakat toplam enerji değerini hesaplamamışlardır.  $BH_3$  için yaptığımız hesaplamalarda ise toplam enerji değerini -26.362082 a.u bulduk. Boer ve diğ. (1965),  $BH_3$  molekülünün deneysel olarak elde edilemediğini fakat SCF hesaplamalarıyla  $D_3$  simetri grubunda ve düzlemsel olduğunu, toplam enerji değerinin de -26.338 a.u olduğunu buldular. Boer ve diğ.'in çalışmasıyla aynı yıl yapılan başka bir çalışmada Palke ve Lipscomb (1965) bir dizi molekül için SCF yöntemiyle hesaplamalar yapmış ve  $BH_3$  molekülü için toplam enerji değerini -26.3377 a.u bulmuşlardır.

Ayrıca çalışmalarında bu molekül için orbital enerji değerlerini ve lineer kombinasyon katsayılarını da vermişlerdir. Son olarak 1998 yılında Rico ve diğ. moleküler hesaplamalar bir program geliştirip, geliştirdikleri programı moleküllere uygulamışlardır. STO ve GTO baz setlerini kullanarak yaptıkları hesaplamalarında  $BH_3$  için toplam enerji değerlerini sırasıyla -26.37489 a.u ve -26.37621 a.u bulmuşlardır.

Tablo10.  $BH ((1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2, {}^1\Sigma_u)$  molekülünün lineer kombinasyon katsayıları ve orbital enerji değerleri

| $\mathcal{E}_i$                                                           | $\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_{1\sigma}$ | $\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_{2\sigma}$ | $\mathcal{E}_3 = \mathcal{E}_{3\sigma}$ | $\mathcal{E}_4 = \mathcal{E}_{1\pi_1}$ | $\mathcal{E}_5 = \mathcal{E}_{1\pi_2}$ | $\mathcal{E}_6 = \mathcal{E}_{4\sigma}$ |
|---------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|
| $\varphi_p$                                                               | -7.71690112                             | -0.65341835                             | -0.33946651                             | 0.09093845                             | 0.09093845                             | 0.56428059                              |
| $\varphi_1 = \varphi_{1\sigma}$                                           | 0.00477993                              | -0.46983423                             | -0.43897402                             | 0.00000000                             | 0.00000000                             | -1.38957061                             |
| $\varphi_2 = \varphi_{2\sigma}$                                           | -0.99722625                             | 0.16756831                              | -0.13735926                             | 0.00000000                             | 0.00000000                             | -0.08772101                             |
| $\varphi_3 = \varphi_{3\sigma}$                                           | -0.01447628                             | -0.61851798                             | 0.74386135                              | 0.00000000                             | 0.00000000                             | 0.83952828                              |
| $\varphi_4 = \varphi_{1\pi_1}$                                            | 0.00000000                              | 0.00000000                              | 0.00000000                              | 1.00000000                             | 0.00000000                             | 0.00000000                              |
| $\varphi_5 = \varphi_{1\pi_2}$                                            | 0.00000000                              | 0.00000000                              | 0.00000000                              | 0.00000000                             | 1.00000000                             | 0.00000000                              |
| $\varphi_6 = \varphi_{4\sigma}$                                           | -0.00440318                             | -0.24230252                             | -0.60936329                             | 0.00000000                             | 0.00000000                             | 1.11258125                              |
| Toplam Enerji= -25.070683    Kinetik Enerji= 24.95693197    Virial=2.0045 |                                         |                                         |                                         |                                        |                                        |                                         |

Tablo 11.  $BH_2 ((1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^1, ^1A_1)$  molekülünün lineer kombinasyon katsayıları ve orbital enerji değerleri

| $\mathcal{E}_i$                                                               | $\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_{1a_1}$ | $\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_{2a_1}$ | $\mathcal{E}_3 = \mathcal{E}_{3a_1}$ | $\mathcal{E}_4 = \mathcal{E}_{4a_1}$ | $\mathcal{E}_5 = \mathcal{E}_{1b_1}$ | $\mathcal{E}_6 = \mathcal{E}_{1b_2}$ | $\mathcal{E}_7 = \mathcal{E}_{2b_2}$ |
|-------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| $\varphi_p$                                                                   | -7.768165042                         | -0.68486180                          | -0.52420721                          | -0.543915767                         | -0.184665383                         | 0.00000000                           | 0.00000000                           |
| $\varphi_1 = \varphi_{1a_1}$                                                  | -0.03938496                          | 0.38969737                           | 0.37250025                           | 0.05062273                           | 0.00000000                           | 0.99347496                           | -1.09098259                          |
| $\varphi_2 = \varphi_{2a_1}$                                                  | -0.03938475                          | 0.38969735                           | -0.37249951                          | 0.05062851                           | 0.00000000                           | 0.99347496                           | 1.09098259                           |
| $\varphi_3 = \varphi_{3a_1}$                                                  | 0.99048947                           | -0.17414031                          | 0.00000075                           | 0.06138662                           | 0.00000000                           | 0.19172427                           | 0.00000000                           |
| $\varphi_4 = \varphi_{1a_2}$                                                  | 0.06880315                           | 0.50494786                           | -0.00000244                          | -0.31599815                          | 0.00000000                           | -1.41824914                          | 0.00000000                           |
| $\varphi_5 = \varphi_{1e_x}$                                                  | 0.00000000                           | 0.00000000                           | 0.00000000                           | 0.00000000                           | 1.00000000                           | 0.00000000                           | 0.00000000                           |
| $\varphi_6 = \varphi_{2e_x}$                                                  | -0.02364222                          | -0.04165358                          | -0.00000732                          | -0.94219123                          | 0.00000000                           | 0.59491532                           | 0.00000000                           |
| $\varphi_7 = \varphi_{1e_y}$                                                  | -0.00000015                          | 0.00000001                           | 0.56874138                           | -0.00000441                          | 0.00000000                           | 0.00000000                           | 1.42908853                           |
| Toplam Enerji= -25.644586      Kinetik Enerji= 24.92048583      Virial=2.0209 |                                      |                                      |                                      |                                      |                                      |                                      |                                      |

Tablo 12.  $BH_3 ((1a_1)^2(2a_1)^2(1e_x)^2(1e_y)^2, ^1A_1)$  molekülünün lineer kombinasyon katsayıları ve orbital enerji değerleri

| $\mathcal{E}_i$                                                            | $\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_{1a_1}$ | $\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_{2a_1}$ | $\mathcal{E}_3 = \mathcal{E}_{1e_x}$ | $\mathcal{E}_4 = \mathcal{E}_{1e_y}$ | $\mathcal{E}_5 = \mathcal{E}_{1a_2}$ | $\mathcal{E}_6 = \mathcal{E}_{3a_1}$ | $\mathcal{E}_7 = \mathcal{E}_{2e_x}$ | $\mathcal{E}_8 = \mathcal{E}_{2e_y}$ |
|----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| $\varphi_p$                                                                | -7.75364476                          | -0.73431275                          | -0.52420721                          | -0.52420700                          | 0.07047330                           | 0.56911661                           | 0.60983642                           | 0.61002167                           |
| $\varphi_1 = \varphi_{1a_1}$                                               | 0.00715993                           | -0.46983423                          | 0.00000000                           | 0.00000000                           | 0.00000000                           | -0.16559120                          | 0.00000000                           | 0.00000000                           |
| $\varphi_2 = \varphi_{2a_1}$                                               | -0.99670499                          | 0.18782755                           | 0.00000000                           | 0.00000000                           | 0.00000000                           | -0.16559120                          | 0.00000000                           | 0.00000000                           |
| $\varphi_3 = \varphi_{3a_1}$                                               | -0.01919680                          | -0.59633593                          | 0.00000000                           | 0.00000000                           | 0.00000000                           | 1.64208636                           | 0.00000000                           | 0.00000000                           |
| $\varphi_4 = \varphi_{1a_2}$                                               | 0.00000000                           | 0.00000000                           | 0.00000000                           | 0.00000000                           | 0.00000000                           | 0.00000000                           | 0.00000000                           | 0.00000000                           |
| $\varphi_5 = \varphi_{1e_x}$                                               | 0.00000000                           | 0.00000000                           | -0.51032510                          | 0.00000000                           | 1.00000000                           | 0.00000000                           | -1.35729900                          | 0.00000000                           |
| $\varphi_6 = \varphi_{2e_x}$                                               | 0.00000000                           | 0.00000000                           | -0.56646435                          | 0.00000000                           | 0.00000000                           | 0.00000000                           | 1.33484475                           | 0.00000000                           |
| $\varphi_7 = \varphi_{1e_y}$                                               | 0.00000000                           | 0.00000000                           | 0.00000000                           | 0.51029281                           | 0.00000000                           | 0.00000000                           | 0.00000000                           | 1.35731092                           |
| $\varphi_8 = \varphi_{2e_y}$                                               | 0.00000000                           | 0.00000000                           | 0.00000000                           | 0.56649613                           | 0.00000000                           | 0.00000000                           | 0.00000000                           | -1.33483101                          |
| Toplam Enerji -26.362082    Kinetik Enerji= 25.7896246    Virial= 2.020607 |                                      |                                      |                                      |                                      |                                      |                                      |                                      |                                      |

## BÖLÜM 6

### SONUÇ VE TARTIŞMA

Kuantum mekaniğinin temel problemlerinden biri çok parçalı atom-molekül ve çekirdek sistemlerinin incelenmesidir. Schrödinger denkleminin sadece tek elektronlu sistemler için çözümü olması nedeniyle yaklaşım yöntemlerinden faydalanılır. Yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri de Hartree-Fock (HF) yöntemidir. Bu yöntem son zamanlarda yapılan çalışmalarla (Guseinov, 1998, 2006) keyfi sayıda açık kabuğa sahip sistemler için genelleştirilmiştir.

Moleküler sistemlerde simetri yardımıyla, Schrödinger denklemini çözmeden sistemin bazı özellikleri ile ilgili bilgi sahibi olabiliriz. Simetri, Hartree-Fock- Roothaan (HFR) denklemlerini çözmeden çözümün analitik yapısını vermektedir. Bu çalışmada grup kuramı uygulanarak bor hidrür moleküllerinin simetri özellikleri incelenmiştir. Bor hidrür moleküllerinin çiftlenim-izdüşüm katsayıları bulunarak HFR denklemleri çözülmüştür.

Hesaplamalarda kullanılacak baz setlerinin belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Elektronik yapıyı incelemek amacıyla yapılan bilgisayar programının verimliliği ve yapılan hesaplamaların sistemin fiziksel özelliğini temsil edebilme becerisi seçilen baz setine bağlı olarak değişmektedir. Literatürde yaygın olarak kullanılan baz setlerinden biri olan STO tipi bazlar, sistemin fiziksel özelliklerini temsil edebilme açısından diğer bir baz set olan GTO tipi bazlara göre daha avantajlıdır. Fakat STO tipi bazlar kullanıldığında hesaplamalarda ortaya çıkan çok merkezli çok elektronlu integrallerin çözümünde zorluklar ortaya çıkmaktadır. Guseinov (2002) tarafından önerilen  $\Psi^\alpha$  - tam ortonormal fonksiyonlar sistemi ile bu zorluklar aşılmıştır.

Bu tezde  $\Psi^\alpha$  - tam ortonormal fonksiyonlar sistemi kullanılarak ilk kez  $BH$ ,  $BH_2$  ve  $BH_3$  molekülleri için HFR denklemleri çözülmüştür. Bulunan sonuçların literatürle uyumlu olduğu görülmüştür.

## KAYNAKLAR

- Bozdemir, S., ve Eker, S., (10.04.2007). Fizikte yeni bir çağ açan buluş: Kuantum Kuramı (1) 11 Eylül 2008. <http://strateji.cu.edu.tr/EGITIM/egitim-gec.php>.
- Hartree, D. R., 1928. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24 : 426-437
- Condon, E. U. ve Shortly, G. H., 1970. The Theory of Atomic Spectra. *Cambridge University Press*, Cambridge. 441 p.
- Aygün, E. ve Zengin, M., 1998. *Atom ve Molekül Fiziği*. Bilim Yayınları. 273 p.
- Slater, J. C., 1930. Cohesion in Monovalent Metals. *Phys. Rev.*, 35:509-529.
- Fock, V., 1930. Self Consistent Field. *Mit Austausch für Natrium, Z. Physik*, 61:126-148.
- Roothaan, C. C. J., 1951. New Development in Molecular Orbital Theory. *Rev. Mod. Phys.*, 23:69-89.
- Roothaan, C. C. J., 1960. Self Consistent Field Theory for Open Shells of Electronic Systems. *Rev. Mod. Phys.*, 32:179-185.
- Slater, J. C., 1960. *Quantum Theory of Atomic Structure*. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York. 439p.
- Clementi, E. ve Raimondi, D. L., 1963. Atomic Screening Constants from SCF Functions. *J. Chem. Phys.*, 38:2686-2689.
- Guseinov, I. I., 1998. Restricted open shell Hartree-Fock Theory. *J. Mol. Struct.* 422:69-73.
- Guseinov, I. I., 2006. Combined open shell Hartree-Fock theory of atomic-molecular and nuclear systems. *J. Math. Chem.*, 42:177-189.

- Guseinov, I.I., 2003. Addition theorems for Slater-type orbitals and their application to multicenter multielectron integrals of central and noncentral interaction potentials. *J. Mol. Model.*, 9:190-194.
- Guseinov, I.I. 2004. Analytical Evaluation of Multicenter Multielectron Integrals of Central and Noncentral Interaction Potentials over Slater Orbitals Using Overlap Integrals and Auxiliary Functions. *J. Math. Chem.* 36:83-91.
- Bishop, D. M., 1973. *Group Theory and Chemistry*. Clarendon Press, Oxford. 300 p.
- Guseinov, I. I., 2002. New Complete Orthonormal Sets of Exponential Type Orbitals and Their Application to Translation of Slater Orbitals. *Int. J. Quant. Chem.*, 90:114-118.
- Demirbas, A., 2008. Energy from boron and non-nuclear metallic fuels. *Energy Sources*, Part A, 30: 1108-1113.
- Demirbas, A., 1998. Dehydration kinetics of colemanite using thermogravimetric data. *Energy Edu. Sci. Technol.*, 1:37-44.
- Osturk, T. Ve Demirbas, A., 2007. Boron compounds as hydrogen storage materials. *Energy Sources*, Part-A, 29:1415-1423.
- Balat, M., 2005. Current alternative engine fuels. *Energy Sources*, 27:569-577.
- Sahni, R. C., 1956. Electronic states of molecules. I. Electronic structure of BH. *J. Chem. Phys.*, 25:332-336.
- Ransil, B.J., 1960. Studies in molecular structure. II. LCAO-MO-SCF wave functions for selected first-row diatomic molecules. *Rev. of Mod. Phys.*, 32:245-254.
- Boer, F.P., Newton, M.D., ve Lipscomb, W.N., 1965. Molecular orbitals for boron hydrides parametrised from SCF Model calculations, *J. Am. Chem. Soc.*, 88:2361-2366.

- Palke, W.E., ve Lipscomb, W.N., 1965. Molecular SCF calculations  $CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, BH_3, B_2H_6, NH_3$ , and  $HCN$ . *J. Am. Chem. Soc.*, 8:2384-2393.
- Rico, J.F., Lopez, R., Aguado, A., Ema, I., ve Ramirez, G., 1998. Reference program for molecular calculations with Slater-Type orbitals. *J. Comp. Chem.*, 19:1284-1293.
- Herzberg, F.R.S.G., ve Johns, J.W.C., 1966. The spectrum and structure of the free  $BH_2$  radical. *Proc. Roy. Soc. A*, 298:142-159.
- Canuto, S.R.A., ve Vyanna, J.D.M., 1975. New basis set for molecular calculations I. A study of  $AH_n$  molecules using the complete neglect of differential overlap method of Boyd and Whitehead. *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.*, 8:2987-2994.
- Cade, P.E., ve Huo, W.M., (1967. Electronic structure of diatomic molecules. VI.A. Hartree-fock wavefunctions and energy quantities for the greound states of the first-row hydrides,  $AH$ . *J. Chem. Phys.*, 47:614-648.

## TABLolar

| <b><u>Tablo No</u></b> | <b><u>Tablonun Adı</u></b>                                                    | <b><u>Tablonun Sayfası</u></b> |
|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| Tablo 1                | Atom ve moleküllerde kuantum sayıları                                         | 32                             |
| Tablo 2                | $BH_2$ molekülünün baz fonksiyonlarının dönüşümü                              | 37                             |
| Tablo 3                | $C_{2v}$ grubunun karakter tablosu                                            | 38                             |
| Tablo 4                | $BH_2$ molekülünün determinant dalga fonksiyonları                            | 41                             |
| Tablo 5                | $BH_2$ molekülünün dalga fonksiyonları ve terimi                              | 41                             |
| Tablo 6                | $BH_2$ molekülünün çiftlenim izdüşüm katsayıları                              | 42                             |
| Tablo 7                | $BH_3$ molekülünün baz fonksiyonlarının dönüşümü                              | 46                             |
| Tablo 8                | $D_3$ grubunun karakter tablosu                                               | 47                             |
| Tablo 9                | $BH_3$ molekülünün moleküler orbitallerinin dönüşümü                          | 53                             |
| Tablo 10               | $BH$ molekülünün lineer kombinasyon katsayıları ve orbital enerji değerleri   | 56                             |
| Tablo 11               | $BH_2$ molekülünün lineer kombinasyon katsayıları ve orbital enerji değerleri | 57                             |
| Tablo 12               | $BH_3$ molekülünün lineer kombinasyon katsayıları ve orbital enerji değerleri | 58                             |

## ŞEKİLLER

| <u>Şekil No</u> | <u>Seklin Adı</u>                                   | <u>Seklin Sayfası</u> |
|-----------------|-----------------------------------------------------|-----------------------|
| Şekil 1         | Moleküllere ait nokta gruplarının sınıflandırılması | 26                    |
| Şekil 2         | BH molekülünün geometrik yapısı                     | 35                    |
| Şekil 3         | $BH_2$ molekülünün geometrik yapısı                 | 36                    |
| Şekil 4         | $BH_3$ molekülünün geometrik yapısı                 | 43                    |
| Şekil 5         | $BH_3$ molekülünün dönme eksenleri                  | 44                    |

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Sezen ÇİÇEK

Doğum Tarihi: 13.04.1983

Doğum Yeri: İzmir

### ÖĞRENİM DURUMU

**Lisans:** 2000-2004, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü

**Tezsiz Yüksek Lisans:** 2004-2005, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi Anabilim Dalı

**Yüksek Lisans:** 2005-2008, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı

**SCI (Science Citation Index), SSCI (Social Science Citation Index), AHCI (Arts and Humanities Citation Index) tarafından taranan dergilerde yayımlanan teknik not, editöre mektup, tartışma, vaka takdimi ve özet türünden yayınlar dışındaki makaleler**

1. Cicek, S., Guseinov, I.I., Mamedov, B.A., Andic, Z. (2008). Use of unsymmetrical one-range addition theorems of Slater type orbitals in molecular electronic structure determination. J. Math. Chem., Online.

**SCI, SSCI, ve AHCI dışındaki indeks ve özler tarafından taranan dergilerde yayımlanan teknik not, editöre mektup, tartışma, vaka takdimi ve özet türünden yayınlar dışındaki makaleler**

1. Cicek, S., Guseinov, I.I., Mamedov, B.A., Andic, Z. (2008). Computation of Rotation-Angular Functions Arising in the Study of Electronic Structure of Nonlinear Molecules. Balkan Physics Letters, Special Issue: Proceedings of Turkish Physical Society 24th annual meeting, 2008.

**Uluslararası kongre, sempozyum, panel gibi bilimsel toplantılarda sunularak, programda yer alan özet metin olarak yayınlanan bildiri ya da poster veya gösteri**

1. Guseinov, I.I., Mamedov, B.A., Andic, Z., Cicek, S. (2008). Application of unsymmetrical one-range addition theorems to the study of electronic structure of molecules. 8. Kimyasal Fizik Kongresi, 24-25 Nisan 2008, İstanbul.
2. Guseinov, I.I., Mamedov, B.A., Cicek, S., Andic, Z. (2008). Application of combined Hartree-Fock-Roothaan theory to the structure of molecules using auxiliary functions. Türk Fizik Derneği, 25. Uluslararası Fizik Kongresi, 25-29 Ağustos 2008, Muğla.
3. Cicek, S., Andic, Z. (2007). Computation of Rotation-Angular Functions Arising in Study of Electronic Structure of Nonlinear Molecules. Türk Fizik Derneği, 24. Uluslararası Fizik Kongresi, 28-31 Ağustos 2007, Malatya.

**Ulusal kongre, sempozyum, panel gibi bilimsel toplantılarda sunularak, programda yer alan özet metin olarak yayımlanan bildiri ya da poster veya gösteri**

1. Hacıömeroğlu, G., Doğanay, M., & Çiçek, S. (2008). Geogebra: Dinamik geometri, cebir ve analiz' in birleşimi. 7. Matematik Sempozyumu, 13-15 Kasım 2008, İzmir Özel Türk Koleji ve İzmir Ekonomi Üniversitesi, İzmir.
2. Hacıömeroğlu, G. & Çiçek, S. (2008). Tangram aktivitesi ile çevre ve alan hesaplaması. 7. Matematik Sempozyumu, 13-15 Kasım 2008, İzmir Özel Türk Koleji ve İzmir Ekonomi Üniversitesi, İzmir