TC
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDROJEN İÇERİKLİ BAZI MOLEKÜLLERİN KİMYASAL REAKSİYON SÜREÇLERİNİN AB INITIO ÇALIŞMASI

Esma ERYILMAZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
Konya, 2007

TC
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDROJEN İÇERİKLİ BAZI MOLEKÜLLERİN KİMYASAL REAKSİYON SÜREÇLERİNİN AB INITIO ÇALIŞMASI

Esma ERYILMAZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
Konya, 2007

Bu tez 22/02/2007 tarihinde oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Başkan

Prof. Dr. Hüseyin YÜKSEL

Üye

Doç. Dr. Ayhan ÖZMEN

Üye

Yrd. Doç. Dr. Mustafa KOYUNCU

ÖZET
Yüksek Lisans Tezi

HİDROJEN İÇERİKLİ BAZI MOLEKÜLLERİN KİMYASAL REAKSİYON SÜREÇLERİNİN AB INITIO ÇALIŞMASI

Esma ERYILMAZ
Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ayhan ÖZMEN
2007 - 91 sayfa

Jüri: Prof. Dr. Hüseyin YÜKSEL
Doç. Dr. Ayhan ÖZMEN
Yrd. Doç. Dr. Mustafa KOYUNCU

Bu çalışmada $HNC \rightarrow HCN$, $HCOH_{trans} \rightarrow H_2CO$, $H_2 + CO \rightarrow H_2CO$, $H_2COH \rightarrow H_3CO$, $SiH_4 \rightarrow SiH_2 + H_2$, kimyasal reaksiyonlarının dinamik süreçleri Gaussian 03 paket programı kullanılarak teorik olarak çalışılmıştır. Reaksiyon mekanizmasının teorik çalışılmasında izlenmesi gereken adımlar sunulmuş, geçiş durumu optimizasyonundaki olası zorluklara değinilmiş ve çalışılan reaksiyonlara ait geçiş yapıları verilmiştir. Reaksiyon yollarının tanımlanması için gerekli olan giren moleküllerin, geçiş yapılarının, ara ürünlerin ve ürün moleküllerin geometri optimizasyonu yapılmıştır. Optimize geometriler HF/6-31g(d) metot ve baz setiyle çalışılmıştır. Teorik reaksiyon yolu grafikleri IRC metodu ile çalışılmış ve sonuçların deneysel çalışmalarla uyum içinde olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Reaksiyon geçiş yapıları, potansiyel enerji yüzeyleri, geometri optimizasyonu, reaksiyon yolu, reaksiyon mekanizmaları.

ABSTRACT

Master Thesis

AB INITIO STUDY OF CHEMICAL REACTION PROCESS OF SOME MOLECULES WITH HYDROGEN ATOM

Esma ERYILMAZ
Selcuk University

Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Physics
Supervisor: Assoc.Prof.Dr.Ayhan ÖZMEN
2007 – 91 pages

Jury: Prof. Dr. Hüseyin YÜKSEL
Doç. Dr. Ayhan ÖZMEN
Yrd. Doç. Dr. Mustafa KOYUNCU

In this study the dynamic processes of the chemical reaction $HNC \rightarrow HCN$, $HCOH_{trans} \rightarrow H_2CO$, $H_2 + CO \rightarrow H_2CO$, $H_2COH \rightarrow H_3CO$, $SiH_4 \rightarrow SiH_2 + H_2$ are dealt with using the program Gaussian 03 packet program. The necessary steps to be followed in the study of reaction mechanisms are presented. In addition the probable difficulties that have to be coped with in the transition state were mentioned and the transition states of the reactions that will be studied were given. The geometry optimizations of the reactant molecules necessary to define the means of reaction are made as well as the geometry optimizations of the transition states , the reactive intermediates and that of the product molecules. The optimized geometries were studied with method and base set of HF/6-31G. The theorical reaction path graphics are studied with IRC method and it has been observed that the results were good agreement with the experimental studies.

Keywords: Reaction transition states, potential energy surface, geometry optimization, reaction path, chemical reactions.

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması S.Ü.Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. Ayhan ÖZMEN yönetiminde hazırlanarak, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsüne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ayhan ÖZMEN'e bilgi, deneyim ve desteği ile bu çalışmama katkısından dolayı sevgi ve saygılarımı sunar, teşekkürlerimi iletirim.

Çalışmalarım boyunca, bilgisayar programı konusunda büyük katkıları olan, sabrı ve ilgisiyle yardımını esirgemeyen Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi öğretim üyelerinden Sayın Yrd. Doç. Dr. Ercan Türkkan ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Ömer Dereli' ye teşekkür ederim.

Daima varlıklarından güç aldığım çok kıymetli dostlarım Filiz Keleş ve S.Ü.Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Araş. Gör. Zahide Tosun'a, her konudaki koşulsuz desteğiyle yanımda olan annem ve babama sonsuz teşekkür ve sevgilerimi sunarım.

KISALTMALARIN LİSTESİ

CI: Configuration Interaction (Konfigürasyon Etkileşmesi)

DFT: Density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisi)

ETO: Exponential Type Orbital (Üstel Tipte Orbitaller)

EF: Eigenvalue Following (Özdeğer İzlenmesi)

HF: Hartree-Fock (Hartree-Fock)

IRC: Intrinsic Reaction Coordinate (Esas Reaksiyon Koordinatı)

LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals (Atomik Orbitallerin Lineer Kombinasyonu)

LST: Linear Synchronous Transit (Çizgisel Eşzamanlı Geçiş)

MP2: Moller-Plesset (Moller-Plesset)

MEP: Minimum Energy Path (Minimum Enerjili Yol)

MO-LCAO: Molecular Orbital -Linear Combination of Atomic Orbitals (Atomik Orbitallerin Lineer Kombinasyonu ile oluşturulan Moleküler Orbital)

PES: Potential Energy Surface (Potansiyel Enerji Yüzeyi)

QST: Quadratic Synchronous Transit (Karesel Eşzamanlı Geçiş)

RFO: Rational Function Optimization (Rasyonel Fonksiyon Optimizasyonu)

RHF: Restricted Hartree-Fock (Spin Sınırlı Hartree-Fock)

SCF: Self Consistent Field (Öz Uyumlu Alan)

SP: Saddle Point (Eyer Noktası)

STO: Slater Type Orbitals (Slater Tipi Orbitaller)

STQN: Synchronous Transit-Guided Quasi-Newton(Quasi-Newton Metodu İzinde Eşzamanlı Geçiş)

TS: Transition State (Geçiş Durumu)

TST: Transition State Theory (Geçiş Durumu Teorisi)

UHF: Unrestricted Hartree-Fock (Spin Sınırsız Hartree-Fock)

KULLANILAN ATOMLARIN LİSTESİ

							
KARBON	OKSİJEN	HİDROJEN	KROM	KLOR	AZOT	FLOR	SİLİSYUM

İÇİNDEKİLER

ÖZET ……iii

ABSTRACT ……..iv

ÖNSÖZ ……v

1. GİRİŞ ……..1

2. ELEKTRONİK YAPI TEORİSİ METOTLARI ……4

2.1. *Ab-Initio* Yöntemleri ……..…6

2.1.1. Hartree-Fock Yöntemi ……..7

2.1.2. Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisi …… …. 11

3. TEMEL SETLER …….....12

3.1. Üstel Tipli Orbitaller(ETO) ve Slater Tipi Orbitaller(STO) ……...13

3.2. Gaussian Tipi Orbitaller(GTO) ……...14

4. MOLEKÜLER GEOMETRİ …….....16

4.1. Denge Geometrisi ……..17

5. POTANSİYEL ENERJİ YÜZEYLERİ ……..18

5.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı …….....18

5.2. Potansiyel Enerji Yüzeyinin Analizi ……...21

5.3. Reaksiyon Potansiyel Yüzeyleri ……..…23

5.4. Geçiş Durumu …….....26

5.5. Geçiş Yapısının Tespiti ……...27

6. GEOMETRİ OPTİMİZASYONU ……..29

6.1. Optimize Yapı Analizi …….....31

7. GAUSSIAN İLE REAKSİYON YOLLARININ HESAPLANMASI ……...……32

7.1. Z-Giriş Matrisinin Oluşturulması ……...32

7.1.1. Moleküler Yapıyı Belirleme ……...…32

7.1.1.1. Kartezyen Koordinat Girişi ……..33

7.1.1.2. Z-Matrisi Girişi ……34

7.1.1.3. Karışık İçsel ve Kartezyen Koordinatlar Girişi …..38

7.2. Geçiş Yapısı Optimizasyonu için Temel Bilgiler ……...42

7.2.1. İçsel Koordinatlar, Simetri ve Sanal Atomlar …….....43
7.2.2. İçsel Koordinatların Sayısı ve Tam Optimizasyon ……45
7.2.3. İçsel Koordinatlar Arasında Kuvvetli Çiftlenme ……46
7.2.4. Bağ Uzunlukları ve Açılar için İlk Tahminler ……51
7.2.5. Geçiş Yapısına Gittikçe Yaklaşma …….....52
7.2.6. Kararlı Noktaları Test Etme ……..….53
7.2.7. Gaussian 03'de Geçiş Yapısı Optimizasyon Metotları …..….54
7.2.7.1. STQN Metodunu Kullanan TS Optimizasyonu …..54
7.2.7.2. Bern Algoritmasını Kullanan TS Optimizasyonu….55
7.2.8. Optimizasyon Başarısız Olduğunda Denenmesi Gereken Durumlar ……...56
7.3. Reaksiyon Yolu Çizimi ……59
7.3.1. IRC Hesaplarını Çalıştırma ……60
7.3.2. İlk Kuvvet Sabitlerini Elde Etme Yolları ……..….62
8. REAKSİYON MEKANİZMASINA İLİŞKİN BAZI KAVRAMLAR ……..……65
8.1. Reaksiyonlarda Kararlılık ve İnertlik ……...….65
8.2. Moleküllerde Bağ Enerjileri ……..66
8.3. Kimyasal Denge ……...69
8.3.1. Ekzotermik Reaksiyon ……...70
8.3.2. Endotermik Reaksiyon ……..71
8.4. Aktivasyon Enerjisi ……..71
8.5. Kimyasal Reaksiyon Çeşitleri ……...72
9. BAZI REAKSİYONLARIN IRC HESAPLAMALARI …….74
10. SONUÇLAR VE TARTIŞMA ……..…86
KAYNAKLAR ……...89

1. GİRİŞ

Kimyasal reaksiyon mekanizmalarının açıklığa kavuşması, kuantum teori için önemli bir sorundur. Giren ve ürün moleküllerin geometrileri, çeşitli spektroskopik metotlar kullanılarak deneysel olarak elde edilebildiği halde, bu teknikler geçiş yapısına ilişkin bir bilgi yoksa, reaksiyon süreci hakkında kayda değer bir bilgi vermez. Bir moleküler sistemin potansiyel enerji yüzeyinin genel enerji maksimumları (geçiş yapıları TS) çok kısa süreli var olan yapılar oldukları için deneysel olarak incelemek, en azından şimdilik mümkün değildir [1]. Reaksiyona giren moleküllere bağlı olarak geçiş yapılarının enerjisi olan aktivasyon enerjileri, geçiş durumu teorisi (TST) kullanılarak hız ölçümlerinden elde edilebilir [2(a-c)]. Kinetik izotop etkisi [3(a-d)] ve aktivasyon entropisinden [4] bazen, reaksiyona ait nitel, yapısal bilgilere ulaşılabilir. Fakat bu yollarla reaksiyon sürecine ait bazı bilgilere ulaşılabilse de, reaksiyon geçiş yapısının geometrisini elde edebilmenin tek yolu, teorik çalışmalardır.

Reaksiyon mekanizmalarının teorik olarak incelenmesi derin bir geçmişe sahip değildir. 1996 yılında Wen Lin Feng ve arkadaşları tarafından

$$HCO + HCN \Leftrightarrow HCHO + CN$$

reaksiyonunun süreci ve kinetiği, teorik olarak çalışılmış, esas reaksiyon koordinatı boyunca potansiyel enerji profili çizilmiştir [5]. 2004 yılında gaz fazdaki CF_3OH'ın oluşum ve ayrışmasına götüren reaksiyonların kinetik çalışması [6], serbest baz Porphyrazine'nin iç çift Hidrojen atom transferinin mekanik ve kinetiğinin teorik çalışması [7], Asetilen'li dichlorocarbene CCl_2 ve H_2O'nun temel düzeyi için mutlak reaksiyon hız sabitleri ölçümü yapılmıştır [8]. Hidroksil radikali tarafından H ve Cl atomlarının ayırma reaksiyonları için *ab initio* hesaplamaları yapılmış, giren moleküller, geçiş yapıları ve ürün moleküller için MP2/cc-pVTZ teorik seviyesi ile geometri optimizasyonu ve titreşim frekansı analizi yapılmıştır [9].

Geçiş yapıları başta olmak üzere, ara ürünler ve yüksek seviyeli eyer noktalarının optimizasyonu reaksiyon mekanizmalarının tasviri ve ilerleme sürecinin çalışılmasında temel adımlar oldukları için büyük önem taşırlar.

1.Derece Eyer noktası (1.Saddle Point, TS), tüm potansiyel enerji yüzeyindeki en yüksek enerjili, yüzeyin bir doğrultusunda maksimum iken, diğer kalan doğrultularda minimum enerjiye sahip kararlı noktadır. Bu noktalar kimyasal reaksiyon mekanizmalarının iki denge yapısına bağlı olan geçiş yapısına karşılık gelir. Bu noktadaki geometri (geçiş durumu geometrisi, TS) kararlı bir molekül değildir. Giren moleküllerden ürün moleküllere düzgün bir geçiş adımıdır. Bununla birlikte bazı reaksiyon hız teorisi çalışmalarında, titreşim frekansları, entropi, serbest enerji gibi özellikleri tanımlamak için oldukça kullanışlı bir yapıdır [10]. Bu noktada (geçiş durumunda) reaksiyon tersinmezdir ve giren moleküller, ürün moleküllerini oluşturmak için kesinlikle reaksiyon sürecine devam ederler.

Geçiş yapıları genellikle zayıf kısmi bağlarla (oluşan veya kırılan bağlar) karakterize edilir. Bu kararsız yapıda, bağ ayrılması neredeyse gerçekleşmiştir ve geçiş yapısı sadece iyonik yapılar ve diradikallerin bir karışımı olarak tanımlanabildiğinden, HF modelleri yetersiz kalabilmektedir. Bu noktada kuantum kimyasal metotlardan herhangi birine ihtiyaç duyulabilir.

Geçiş yapısının geometrisi reaksiyon mekanizmasını tanımlayan bilgilerin önemli bir parçasını oluşturur. Fakat geçiş yapısının tahmini, bir bilgi desteği yoksa yerel minimumlardan daha zordur. Geçiş yapısı civarındaki potansiyel enerji yüzeyi, kararlı bir geometri etrafındaki yüzeyden genellikle daha yassıdır. Bu sebeple geçiş yapısı optimizasyonu için verilen başlangıç geometrisi, minimizasyon için verilenden çok daha iyi seçilmiş olmalıdır. Geçiş yapılarının içinde bulunduğu bu dar enerji çukurları sebebiyle, benzer iki reaksiyon için enerjideki çok küçük farklar bile geçiş yapısı geometrilerinde büyük farklar oluşturabilir.

Her zaman kolay olmadığı halde, son yıllarda bilgisayar teknikleri ile geçiş yapılarını belirlemek mümkündür. Deneysel olarak ise son zamanlarda femtosecond pulsed laser spectroscopy tekniği kullanılarak doğrudan reaksiyon mekanizmasını incelemek mümkündür [11]. Bu teknikler, geçiş yapısı için gerçek bir geometriden ziyade titreşim bilgileri verir.

Reaksiyon yollarının teorik uygulaması zorluklarla doludur. Bir kimyasal reaksiyonun teorik çalışmasında reaksiyon yolu, giren ve ürün moleküllerini geçiş yapısı vasıtasıyla birleştirir. Bir geçiş yapısı bulunduktan sonra, daha düşük enerjili diğer geçiş yapıları üzerinden ilerleyen alternatif yolların olasılığından kurtulmak

zordur. Biz bu noktada, IRC metodu vasıtasıyla çizilen esas reaksiyon yoluna işaret etmek üzere ***reaksiyon yolu*** terimini kullanacağız. **Bu metotta (IRC) reaksiyon yolu,** kütle merkezi koordinatlarında en düşük enerjili yol olarak düşünülebilir. Çalışmamızda reaksiyon yolu hesaplamaları, Gaussian 03 paket programı yardımı ile çözülmüştür.

2. ELEKTRONİK YAPI TEORİSİ METOTLARI

Kuantum mekaniğine göre, bir sisteme ait Schrödinger denklemi tam olarak çözülebilirse, sistemin enerjisi ve buna bağlı olarak diğer fiziksel özellikleri hesaplanabilmektedir. Çok elektronlu sistemlerin Schrödinger denkleminin tam çözümü yapılamamaktadır. Elektronik yapı teorisi çok elektronlu sistemlerde bazı matematiksel yaklaşımlar kullanarak, Schrödinger denklemine yaklaşık çözümler sunmayı amaçlayan bir teoridir.

Elektronik yapı teorisinde hesaplama metotları ikiye ayrılır:

- Yarı deneysel metotlar
- *Ab initio* metotları

Yarı deneysel metotlarda bilinen bazı deneysel ölçüm sonuçları teorik hesaplamalarda kullanılarak Schrödinger denklemine yaklaşık çözümler elde edilmeye çalışılmaktadır.

Ab initio metotlarında ise hiçbir deneysel veri kullanılmaksızın kuantum mekaniği kanunları kullanılarak teorik hesaplamalar yapılmaktadır. *Ab initio* metodları, *Ab initio* Moleküler Orbital Teori (*Ab initio* MO) ve Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) olmak üzere iki farklı teoriye dayandırılarak türetilen metotlardan oluşmaktadır. Her iki teorinin de temelinde elektronik Schrödinger denklemine yaklaşık çözümler sağlamak vardır. Bu çalışmada yapılan hesaplamalar tamamıyla teorik olduğundan yarı deneysel metotlardan bahsedilmeyecektir.

Ab initio metotlarıyla hesaplama yapılırken öncelikle hesaplamanın yapılacağı sisteme ve hesaplanacak özelliklere uygun olacak şekilde bir hesaplama yöntemi kurulmalıdır. Hesaplama yöntemi kurulurken dikkat edilmesi gereken iki önemli nokta vardır:

i) Hesaplamanın yapılacağı metodun seçilmesi

ii) Hesaplamada kullanılacak olan baz setinin seçimi

i) Hesaplamanın yapılacağı metodun seçilmesi

Ab initio metotlarıyla hesaplama yapmak demek, bu metotlardan herhangi birisinin kullanılması ile elde edilen dalga fonksiyonlarının hesaplamalarda kullanılması demektir. Hesaplanacak olan fiziksel parametreye, istenilen hassasiyet değerine ve hesaplamanın yapılacak olduğu bilgisayar sistemine bağlı olarak uygun olan metotlardan biri seçilerek hesaplamada kullanılır. Burada metot seçimi tamamıyla araştırmacının konu hakkındaki bilgi ve deneyimine bağlıdır. *Ab initio* hesaplamalarında kullanılacak olan bir metodun aşağıda belirtilen özelliklere sahip olması istenir [12].

-*Büyüklük uyumlu:* Birbirinden bağımsız olarak parçalara ayrılabilen herhangi bir moleküler sistem düşünelim. Öyle ki parçalardan herbiri yine bir molekül olsun. Böyle bir sistemin herhangi bir özelliği bir metotla hesaplanmak istendiğinde, ayrı ayrı parçalar için yapılan hesaplama sonuçlarının toplamı, toplam sistem için parçalar arasındaki mesafe sonsuza gittiği zaman yapılan hesaplamanın sonucuna eşitse hesaplamada kullanılan metot büyüklük uyumludur. Başka bir deyişle bir dizi molekül için yapılan hesaplamalarda ortaya çıkan hatalar sadece molekül büyüklüğü ile orantılı olarak artıyorsa hesaplamada kullanılan metodun büyüklük uyumlu olduğu söylenebilir.

-*Schrödinger denkleminin tam çözümüne uygun:* Hesaplamalarda kullanılan metodun teorik alt yapısı, çok elektronlu sistemler için Schrödinger denkleminin tam çözümüne mümkün olduğu kadar yakın sonuçlar verecek şekilde olmalıdır.

-*Varyasyonel:* Hesaplamalarda kullanılacak olan metot varyasyonel olmalıdır. Metotla hesaplanan enerji, gerçek enerji değerinin bir üst sınırı olmalıdır.

-*Verimli:* Atomik ve moleküler sistemlerde yapılan *ab-initio* hesaplamaları oldukça fazla sayıda integral hesaplaması gerektirmekte ve hesaplamalarda varyasyonel bir döngü kurulmaktadır. Bu nedenle bu hesaplamalar ancak bilgisayarda yapılabilmektedir. Hesaplamalarda kullanılacak olan metot bilgisayar için verimli olmalıdır. Yani metodun çok fazla hafıza gereksinimi olmamalı ve hesaplamalar makul bir süre içerisinde yapılabilmelidir.

-Doğruluk: Hesaplamalarda kullanılacak olan metot, hesaplanacak olan özelliği mümkün olduğunca doğru hesaplamalıdır.

Fakat henüz bu kriterlerin hepsini birlikte sağlayan ideal bir metot yoktur.

ii) Hesaplamalarda kullanılacak olan baz setinin seçimi

Baz setleri, hesaplamalarda atomik veya moleküler orbitalleri temsil etmek üzere tasarlanmış matematiksel fonksiyonlar kümesidir. Baz setlerinin boyutu büyüdükçe atomik ve moleküler orbitaller daha iyi temsil edilebilmekte, fakat buna bağlı olarak hesaplamalarda metodun verimi düşmektedir.

Temel setler hakkında ayrıntılı bilgi 3. bölümde verilmiştir.

2.1. *Ab Initio* Yöntemleri

Hiçbir deneysel veri kullanılmaksızın atomik ve moleküler sistemlere ait fiziksel ve kimyasal özelliklerin teorik olarak hesaplanmasında *ab initio* hesaplama yöntemleri kullanılır. *Ab initio* hesaplamalarında kuantum mekaniği ve göreli mekanik kanunları, pek çok matematiksel dönüşüm ve yaklaşım teknikleri kullanılmaktadır. Hesaplamalarda deneysel verilere ihtiyaç duyulmaması ve tamamıyla teorik olması deneysel sonuçların karşılaştırılabilmesi olanağı sağlamaktadır.

Bütün *ab initio* hesaplamaları temelde zamana bağlı veya zamandan bağımsız Schrödinger denklemlerini yaklaşık yöntemlerle çözmeyi amaçlamaktadır. Çok parçacıklı sistemlerde parçacıklar arasındaki etkileşimleri tanımlamakta karşılaşılan zorluklar nedeniyle Schrödinger denkleminin çözümü neredeyse imkânsız hale gelmektedir. Bu nedenle çok parçacıklı sistemleri kuantum mekaniksel olarak incelerken bir dizi yaklaşık yöntemler kullanılır:

a. Hartree-Fock Yöntemi (HF)
b. Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisi (DFT)
c. Spin Sınırsız Hartree-Fock Yöntemi (UHF)
d. Elektron Korelasyonu ve Konfigürasyon Etkileşim Yöntemi (CI)

e. Sınırlandırılmamış Konfigürasyon Etkileşim Yöntemi

Burada sadece sıklıkla kullanmış olduğumuz Hartree-Fock yöntemine ve Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisine değinilecektir.

2.1.1. Hartree-Fock Yöntemi

Hartree-Fock yöntemi çok elektronlu sistemlerde elektronik Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümlerinin yapılabilmesi amacıyla kullanılır. Elde edilen dalga fonksiyonları antisimetriktir ve Pauli ilkesine uygundur. Yöntemin en önemli özelliği varyasyonel mantığa uygun bir formalizme sahip olmasıdır.

1928'de Hartree çok elektronlu atomların Schrödinger denkleminin çözümü için öz uyumlu alan (SCF) adı verilen başarılı bir varyasyonel yöntem geliştirmiştir [13]. Bu yönteme göre her elektron, çekirdeğin çekim alanı ile diğer elektronlardan kaynaklanan itme etkileşmelerinin ortalama etkisini hesaba katan bir etkin potansiyelde hareket etmektedir. Bu nedenle çok elektronlu sistemdeki her elektron kendi dalga fonksiyonu ile tanımlanır.

Atom veya moleküldeki elektronların birbiri ile etkileşmediği kabul edildiğinde her bir elektronu bağımsız olarak tanımlayan dalga fonksiyonuna ***orbital*** *denir.* Şayet atomlarla ilgileniliyorsa atom içindeki bir elektronu tanımlayan dalga fonksiyonuna **atomik orbital**, moleküllerle ilgileniliyorsa molekül içerisindeki bir elektronu tanımlayan dalga fonksiyonuna da **moleküler orbital** denir. Sadece radyal kısımları tanımlayan $\psi_i(r)$ şeklindeki orbitallere **uzaysal orbitaller** adı verilir.

Atom veya moleküldeki bir elektronu tam olarak tanımlayabilmek için dalga fonksiyonu, elektronun spinini tanımlayan bir spin fonksiyonu da içermelidir. Elektron spinini belirleyen $\alpha(\omega)$ ve $\beta(\omega)$ şeklinde ortonormal iki spin fonksiyonu vardır. Bunlardan birincisi elektron spininin yukarı yönlü, ikincisi de aşağı yönlü olduğunu ifade eder. *Bir elektronun hem uzaysal hem de spin dalga fonksiyonlarını aynı anda tanımlayan dalga fonksiyonuna da* $\chi(x)$ ***spin orbitali*** *adı verilir.*

Böylece her bir $\psi_i(r)$ uzaysal α ve β spin fonksiyonu ile çarpılmasından iki tane spin orbitali oluşmaktadır:

$$\chi(x) = \begin{cases} \psi(r)\alpha(\omega) = \Psi(r) \\ \psi(r)\beta(\omega) = \overline{\psi(r)} \end{cases} \qquad (2.1)$$

Bu spin orbitalleri

$$\chi_{2i-1}(x) = \psi_i(r)\alpha(\omega)$$
$$\chi_{2i}(x) = \psi_i(r)\beta(\omega) \qquad \text{i=1, 2, …, N} \qquad (2.2)$$

şeklinde olup ortonormaldirler. Spin fonksiyonları da ortonormal olduğundan spin orbitalleri de ortonormal olacaktır. Hartree N elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonunu tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde ifade etmiştir.

$$\Psi(r_1, r_2, ..., r_N) = \chi_a(r_1)\chi_b(r_2)...\chi_n(r_N) \qquad (2.3)$$

Hartree sezgi yoluyla bireysel elektron dalga fonksiyonlarının denklemlerini yazmış ve öz uyum gerekliliğini temel alan tekrarlama süreciyle (SCF) bu denklemleri çözmüştür. Fakat Denk.(2.3) ile verilen dalga fonksiyonları Pauli dışarılama ilkesine uygun değildir. Bu sebeple Pauli'nin dışarılama ilkesine de uygun dalga fonksiyonları yazılmalıdır.

Slater N elektronlu bir sistem için Hartree tarafından tanımlanmış olan dalga fonksiyonları yerine 1930 yılında Slater determinant dalga fonksiyonlarını geliştirmiştir [14]. Slater tarafından geliştirilen bu dalga fonksiyonları Pauli Dışarlama İlkesi'ne uygundur.

Slater determinantlarında, Pauli İlkesi'ni sağlamak üzere, herhangi iki elektronun uzay ve spin koordinatlarına göre antisimetrik olan toplam N elektron dalga fonksiyonu $\Psi(x_1 x_2 ... x_N)$, tek elektron spin orbitallerinden oluşturulur. Burada bahsedilen N elektronlu sistem atom veya molekül olabilir. Atomda bağımsız parçacıkların durumlarına karşılık gelen (n,l,m_l,m_s) dört kuantum sayısı x_i'lerle temsil edilirse, N elektronlu bir sistem için en genel Slater determinant dalga fonksiyonu ;

$$\psi(x_1, x_2, ..., x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & ... & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & ... & \chi_N(x_2) \\ .. & .. & ... & .. \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & ... & \chi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.4)$$

dir. Burada N tane elektron ve N tane spin orbitali vardır. Hangi elektronun hangi spin orbitalinde bulunduğu kesin olarak belli değildir. Bu durum elektronların ayrılamazlığı ilkesini karşılar. Determinantın satırlarını elektronlar, sütunlarını da spin orbitalleri etiketlemiştir. İki elektronun koordinatlarının yer değiştirmesi, Slater determinantında iki satırın yer değiştirmesi anlamına gelir ve bu da determinantın işaret değiştirmesine sebep olur. Böylece *Slater determinant dalga fonksiyonları antisimetrikliği de sağlar.* İki elektronun aynı spin orbitalini işgal etmesi determinantın iki sütununun aynı olması anlamına gelir ve bu da determinantın değerini sıfır yapar. Bu ise *Slater determinant dalga fonksiyonlarının Pauli ilkesine uygun olduğunu gösterir.*

Ab initio hesaplamalarında spin orbitalleri, tam set olan bazı temel fonksiyonlar cinsinden yazılabilmektedir. Böylelikle dalga fonksiyonları spin orbitallerinin yerine kullanılan temel setlerin açılım katsayıları cinsinden ifade edilebilecektir.

Fock daha sonra Hartree ve Slater tarafından yapılan bu çalışmaları sistematik bir hale getirmiş ve N tane elektron içeren kapalı kabuklu bir sistem için Fock denklemlerini yazmıştır [15,16]. Literatürde Hartree-Fock denklemleri olarak bilinen denklemler,

$$F(r_i)\chi_i(x_i) = \varepsilon_i \chi_i(x_i) \qquad \text{i=1,2,…,N} \quad (2.5)$$

şeklinde verilir. Burada N tane elektron ve N_N tane çekirdekten oluşan bir molekül için F Fock operatörü atomik birimlerde

$$\mathrm{F}(\mathrm{r}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{N_N} V_{iA}(r_{iA}) + \sum_{b \neq a}^{N} \chi_a(r_i)\left[J_b(r_i) - K_b(r_i)\right] \quad (2.6)$$

şeklinde yazılır. Buradaki ilk terim elektronun kinetik enerjisi, ikinci terim çekirdek-elektron etkileşmesidir. Bununla birlikte $J_b(r_i)\chi_a(r_i)$ terimi Coulomb etkileşim terimi ve $K_b(r_i)\chi_a(r_i)$ terimi değiş tokuş (exchange) etkileşimi terimidir.

Hartree-Fock denklemleri nümerik yöntemlerle çözülebilmektedir. Fakat bu çözümler pratik değildir. Roothaan ve Hall HF denklemlerinin çözümünü basitleştirmek amacıyla moleküler orbitalleri atomik orbitallerin lineer kombinasyonları (MO-LCAO) şeklinde yazmışlardır [17,18]. Böylece HF denklemlerinin çözümü basit bir dizi matris denkleminin çözümüne indirgenmiştir. Herhangi bir ψ_i moleküler orbitali, ϕ_i atomik orbitalleri cinsinden

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^{N} C_{\mu i}\phi_\mu \tag{2.7}$$

şeklinde yazılabilmektedir. Burada $C_{\mu i}$'ler açılım katsayıları, N ise atomik orbitallerin sayısıdır. Atomik orbitaller ise temel baz setleri cinsinden yazılmaktadır [19]. Denk.(2.7) de verilen açılım Denk.(2.5) de yerine yazılırsa,

$$\sum_{\mu=1}^{N} C_{\mu i}(F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \qquad \nu = 1,2,\ldots,\mathrm{N} \tag{2.8}$$

elde edilir. Burada $F_{\mu\nu}$ Fock matrisinin elemanları, $S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle$ ise overlap integralleridir .

HF yöntemiyle yapılan hesaplamalarda başlangıçta sisteme ait Denk.(2.4) de verilen başlangıç dalga fonksiyonları kurulur. Slater determinantının içerdiği spin orbitalleri LCAO şeklindedir. Daha sonra Denk.(2.8) Hartree tarafından önerilen varyasyonel bir yöntem olan SCF yöntemiyle çözülerek Denk.(2.7) de verilen $C_{\mu i}$katsayıları elde edilir. ϕ_μ atomik orbitalleri de bilinen baz setleri cinsinden yazıldığı için SCF hesaplamalarının sonunda enerjiyi minimum yapan ψ_i moleküller orbitalleri, dolayısıyla Denk.(2.2) de verilen spin orbitalleri ve sistemin toplam dalga fonksiyonu belirlenmiş olur.

Kapalı kabuklu sistemler için yapılan HF hesaplamalarına literatürde spin sınırlı HF (RHF), açık kabuklu sistemler için ise spin sınırsız HF (UHF) denir.

2.1.2. Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisi (DFT)

1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından ortaya konmuş olan iki ana teorem DFT'nin temellerini oluşturmuştur [20]. Bu teoremler:

1. Durağan bir kuantum mekaniksel sistemin her gözlenebiliri, örneğin enerji prensipte tam olarak sadece taban durum yoğunluğundan hesaplanabilir. Yani her gözlenebilir taban durum yoğunluğunun fonksiyoneli olarak yazılabilir.

2. Taban durum yoğunluğu prensipte sadece yoğunluğu içeren varyasyonel yöntem kullanılarak tam olarak hesaplanabilir.

Bu teoremler orijinal bir mantık ile türetilmiştir. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre, elektronlardan oluşmuş sistemin taban durumu, çekirdeğin çeşitli konumları sonucu oluşmuştur. Belirli bir çekirdek alanında elektron yoğunluğu dâhil her nicelik, sistemin enerjisinin en düşük olmasını gerektirecek şekilde düzenlenir.

Birinci teorem N elektronlu bir sistemin V(r) dış potansiyelinin bağımsız olarak $\rho(r)$ elektron yoğunluklarıyla belirlenebileceğini ifade eder. Sisteme ait hamiltoniyen ve taban durumu dalga fonksiyonları sadece elektron yoğunluğuna bağlıdır. Böylece sistemin enerjisi, elektron yoğunluklarının bir fonksiyoneli olarak

$$E[\rho] = \int \rho(r)V(r)dr \; + \mathrm{T}[\,\rho\,] + V_{ee}[\rho] \tag{2.9}$$

Şeklinde yazılabilir. Burada $\mathrm{T}[\,\rho\,]$ kinetik enerji, $V_{ee}[\rho]$ ise elektron-elektron etkileşme enerjisidir.

İkinci teorem ise varyasyon prensibine benzemektedir. Herhangi bir sisteme ait $\rho(r)$ elektron yoğunluğuna karşılık gelen $E[\rho]$ enerjisi, sistemin taban durumuna karşılık gelen gerçek enerji değerine bir üst sınırdır.

$$E[\rho'] \geq E[\rho] \tag{2.10}$$

Burada $E[\rho]$ sistemin taban durumuna karşılık gelen gerçek enerjiyi temsil eder.

3. TEMEL SETLER

Moleküllerin kuantum mekaniksel hesaplamalarında moleküler orbitaller, atomik orbitallerin lineer kombinasyonlarından oluşturulmaktadır. Bu yaklaşım literatürde (MO-LCAO) kısaltılmış ifadesi ile gösterilir.

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^{n} C_{\mu i} \phi_\mu \tag{3.1}$$

Burada Ψ_i, i. moleküler orbital, ϕ_μ μ. atomik orbital, $C_{\mu i}$ ise lineer kombinasyon katsayılarıdır. Atomik orbitaller, o atom için yazılan Hartree-Fock denklemlerinin çözümünden elde edilir. Hartree-Fock denklemlerinin çözümünden elde edilen atomik orbitaller dışında başka bir fonksiyon gerçek anlamda atomik orbitalleri tam olarak temsil edemez. Fakat hesaplamalarda kolaylık sağlayacak şekilde bir takım temel setler, atomik orbitalleri temsil etmek üzere seçilebilir. Slater determinantını oluşturan $\chi_{nlm_l m_s}(q_i)$ (i=1,2,3…,N) tek elektron spin orbitallerinin uzaysal kısımları, ψ_p baz fonksiyonlarının lineer kombinasyonu olarak

$$\chi_{nlm_l m_s}(r_i) = \sum_p C_{ip} \psi_p \tag{3.2}$$

şeklinde tanımlanabilir. Çok sayıda farklı kombinasyon baz fonksiyonları olarak seçilebilir. Ancak bu baz fonksiyonları kullanılarak hesaplanan çok merkezli integrallerin çoğunda güçlükler ortaya çıkar. Ya da bu fonksiyonların gerçek atomik orbitalleri çok iyi tanımlayamamaları, tanımlasalar bile çok sayıda baz fonksiyonu içermeleri sebebiyle birçoğu kullanışsızdır. Çünkü baz fonksiyonlarının sayısı arttıkça bilgisayar tekniği açısından çok fazla zaman ve çok fazla bilgisayar hafızası gerektiğinden sıkıntılar ortaya çıkmaktadır. En çok kullanılan baz fonksiyonları üstel tipte fonksiyonlardan oluşan baz fonksiyonları ve Gaussian tipi fonksiyonlardır (Atkins 1983).

3.1. Üstel Tipte Orbitaller (ETO) ve Slater Tipi Orbitaller (STO)

Üstel Tipte Orbitalleri (ETO) üç grupta inceleyebiliriz. Bunlardan birincisi ile Hidrojen'e benzer atomlar için Schrödinger denkleminin çözümünde karşılaşılabilir. Schrödinger denkleminin çözümleri genellikle doğru değerlere en yakın olarak kabul edildiğinden atomlar için uygun baz olurlar. Bu dalga fonksiyonlarına **Hidrojenik dalga fonksiyonları** denir. Bu fonksiyonlar içerisindeki **Associated Laguerre polinomları** tam bir settir. Ancak bunlar atomik ve moleküler hesaplamalar için kullanışlı değildirler.

ETO'lerin ikinci grubunda Weniger ve Steinborn'un (1983) **B fonksiyonlarını** ele alabiliriz. Bu fonksiyonların asimtotik durumları, Bessel polinomlarının bazı özelliklerine dayanmaktadır. Bessel polinomları ise indirgenmiş Bessel fonksiyonları ile yakından ilişkilidir. Ancak indirgenmiş Bessel foksiyonlarının asimtotik açılımlarında yer alan yüksek mertebeli terimlerin türetilmesi için uygun hızlandırıcı metotlara ihtiyaç vardır. İndirgenmiş Bessel fonksiyonları lineer ve logaritmik yakınsak seriler için kullanılan bağıntılarla hızlandırılmadıkça kullanışlı sayılmazlar (WenigerSteinborn 1983).

ETO'ların üçüncüsü **Slater Tipi Orbital (STO)**'lerdir. Moleküler hesaplamalarda en çok kullanılan orbital tipi, bir elektronlu Slater fonksiyonlarıdır. Her bir dolu orbital için bir veya daha fazla STO'in göz önüne alındığı çok elektronlu bir atoma ait temel bir set oluşturulabilir (Pauling ve Wilson 1935). Dolu her bir orbital için genellikle üstel terimleri aynı olan bir temel minimum set tanımlanabilir.

STO'ler atomlardaki ve özellikle küçük moleküllerdeki hesaplamalar için ideal temel fonksiyonlar olarak kullanılırlar. STO'ler kullanılarak yapılan hesaplamalarda karşılaşılan güçlük, bu tip atom orbitallerinin bulunduğu çok merkezli iki elektron integralinin oldukça zor ve sayısal integrasyon tekniklerinin zaman alıcı olmasıdır. Bu durum, daha büyük moleküller için ciddi bir problemdir.

Gaussian tipi temel setler hesaplamalarda STO'lerden daha kullanışlıdır. Ancak STO'ler gerçek orbitalleri GTO'lerden daha iyi tanımladığı gibi Gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonunu Slater orbitallerine göre düzenlemek daha elverişli olacaktır(Sharma 1976).

Gerçekte GTO'ler, STO'ler üzerinden iki elektron integrallerinin hesaplanmasında bir takım kolaylıklar sağlayan 'Model STO'ler olarak kullanılır.

3.2. Gaussian Tipi Orbitaller (GTO)

ETO'lerle hesaplamalarda ortaya çıkan çok merkezli integraller, beraberinde zorluklar da getirmektedir. Bu nedenle bu integrallerin daha hızlı ve daha kolay bir şekilde hesaplanmasında kolaylık sağlayan GTO'leri burada tanıtacağız.

Farklı katsayılara ve farklı üslere sahip birçok Gaussian tipi fonksiyonun lineer kombinasyonu alınarak STO'lere yakın fonksiyonlar elde edilebilir. Bir STO'yu dört, beş veya daha fazla GTO ile temsil etsek bile integral hesaplamaları, STO'lerle yapılan integral hesaplamalarından daha hızlı ve daha kolay olmaktadır.

Kartezyen Gaussian fonksiyonlar aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$g(\alpha,l,m,n,x,y,z)=Ne^{-\alpha r^2}x^l y^m z^n \tag{3.3}$$

Burada N normalizasyon sabiti, n,l,m ise kuantum sayıları değil pozitif tam sayılardır.

Gaussian tipi orbital şeklinde bir tanımlama yapmak, aslında çok uygun değildir. Çünkü bunlar gerçek orbital değildirler. Ancak bunların lineer kombinasyonu ile oluşturulan ve STO'lere benzetilen bir küme bir orbital oluşturabilir.

Bu nedenle yukarıdaki fonksiyonlara Gaussian ilkel fonksiyonları diyeceğiz. Gaussian ilkellerinin STO'lerden farkı r^{n-l} çarpanının olmaması ve açısal momentuma bağlı kısmın kartezyen koordinatların bir fonksiyonu olarak yazılmasıdır. Ayrıca üstel ifadenin üssü ise r yerine r^2 olarak yazılır. Gaussian fonksiyonlarda veya Gaussian ilkellerinde r^{n-l} teriminin yokluğu nedeni ile sadece 1s, 2p, 3d, 4f tipi orbitaller belirlenebilir. Diğer orbitaller ise bu temel ilkel fonksiyonların lineer kombinasyonları şeklinde yazılabilir. Örneğin 2s, 1s'lerin lineer kombinasyonu, 3p, 2p'lerin lineer kombinasyonu şeklinde yazılabilir. Bu durum ise integral hesaplamalarında bize kolaylık sağlamakta ve integrallerin hesaplanması daha az zaman almaktadır [21].

Gaussian ilkel fonksiyonlar aşağıdaki gibidir:

$1s = Ne^{-ar^2}$

$2p_x = Ne^{-ar^2}\,x$

$2p_y = Ne^{-ar^2}\,y$

$2p_z = Ne^{-ar^2}\,z$

$3d_{xx} = Ne^{-ar^2}\,x^2$

$3d_{xy} = Ne^{-ar^2}\,xy$

$3d_{xz} = Ne^{-ar^2}\,xz$

$3d_{yy} = Ne^{-ar^2}\,y^2$

$3d_{yz} = Ne^{-ar^2}\,yz$

$3d_{zz} = Ne^{-ar^2}\,z^2$

$4f_{xxx} = Ne^{-ar^2}\,x^3$

$4f_{xxy} = Ne^{-ar^2}\,x^2 y$

$4f_{xyz} = Ne^{-ar^2}\,xyz$

Kartezyen koordinatların üslerinin toplamı atomik dalga fonksiyonlarının açısal momentum kuantum sayılarını belirler. Gaussian ilkel fonksiyonlarındaki l,m,n tam sayılarının toplamı atomik dalga fonksiyonunun açısal momentum kuantum sayısına eşittir L=l+m+n . Dolayısıyla

$L=0 \rightarrow s$ tipi ilkel fonksiyonu

$L=1 \rightarrow p$ tipi ilkel fonksiyonu

$L=2 \rightarrow d$ tipi ilkel fonksiyonu

$L=3 \rightarrow f$ tipi ilkel fonksiyonu

temsil eder.

4. MOLEKÜLER GEOMETRİ

Bir moleküldeki atomların birbirine göre konumu, çekirdekler arasındaki uzaklıklar ve bağlar arasındaki açılar verilerek anlatılabilir. İki atomlu bir molekülde molekülün geometrisini belirtmek için yalnızca çekirdekler arasındaki uzaklığı vermek yeterlidir. Çünkü böyle moleküller ister istemez doğrusal bir yapıda olacaklardır. İkiden çok atom içeren H_2O, CO_2 gibi moleküllerde ise, bütün atomlar bir doğru üzerinde bulunabildikleri (bağ açısı 180 derece) gibi, bağlar arasında farklı açılar da oluşabilir. Böyle bir molekülün geometrisini saptayabilmek için bağ açısını da bilmek gerekir.

Moleküler geometriye, makul bir yaklaşım için şu bilgiler önemlidir :

- Bir atomu çevreleyen elektron çiftleri, birbirinden olabildiğince uzak duracak şekilde yönelirler. Bu basit ilkenin nedeni, bağları meydana getiren elektron çiftlerinin birbirine uyguladığı elektriksel itmeden başka bir şey değildir. Berilyum flörür (BF_3) molekülündeki üç B-F bağı, ancak 60 derecelik açı yapacak kadar uzaklaşabilirler.

- Ortaklanmamış elektron çiftleri de, geometrik bakımdan tıpkı ortaklanmış çiftler gibi davranırlar. Fakat, ortaklanmamış çiftler ortaklanmışlara göre, daha fazla eksi yük yoğunluğuna sahip olduklarından, ortaklanmış çiftleri biraz daha kuvvetle iter ve kendilerine daha büyük bir yer açarlar. Örneğin su molekülünde iki tane ortaklanmamış elektron çifti bağ açısını daha da küçültür (su molekülünde bağ açısı 120 değil, 105 .4 derecedir).

- Molekül geometrisi bakımından, katlı bağlar da(ikili, üçlü) tekli bağlar gibi davranır. Bu varsayıma göre, CO_2 molekülü tıpkı BeF_2 molekülü gibi doğrusal bir yapıya sahiptir.

F-Be-F O=C=O

Bu ilke üçlü bağlara da uygulanabilir. Örneğin asetilen molekülü de doğrusaldır. Deney sonuçları da bu yapıyı doğrulamaktadır.

-Bağ uzunluğu ile bağ enerjisi arasında, ters orantı vardır. Kısa bağlar kuvvetli, uzun bağlar zayıf bağlardır. Veya; bağ uzunluğu azaldıkça bağ enerjisi artar da denilebilir.

- Kovalent bağlanma gösteren iki atomun bağ uzunluğu ve bağ enerjisi bir bileşikten ötekine önemli bir fark göstermez.

- Tekli bağlara kıyasla çift bağların, çift bağlara kıyasla da üçlü bağların, bağ uzunluğu daha az, enerjileri daha fazladır.

4.1. Denge Geometrisi

Bir molekülün denge geometrisi, nükleer itişmeyi de içeren moleküler elektronik enerjiyi minimum yapan nükleer yerleşime karşılık gelir. Çekirdeklerin bu konumu, en düşük enerjili durumdur.

Gerçekte moleküler sistemin enerjisi, onun yapısındaki küçük değişimlerle değişir. Bir molekülün farklı geometrilerinin, enerji seviyelerindeki etkisini incelemenin bir yolu, potansiyel enerji yüzeylerini hesaplamaktan geçer.

5. POTANSİYEL ENERJİ YÜZEYLERİ (PES)

Potansiyel enerji yüzeyi (PES), çalışılan özel moleküler yapıyla, onun tek nokta enerjisini ilişkilendiren matematiksel bir bağıntıdır. ***Tek nokta enerjisi*** belirli bir çekirdekler arası uzaklıkta sistemin sahip olduğu enerjidir.

5.1 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

PES, moleküler kuantum mekaniğinde, Born-Oppenheimer yaklaşımı ile ilgilidir. İlk yaklaşım olarak, çekirdek ve elektronlar noktasal kütleler olarak düşünülür ve spin-yörünge ve diğer rölativistik etkileşmeler ihmal edilirse moleküler hamiltoniyen:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{\alpha}\frac{1}{m_\alpha}\nabla_\alpha^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha}\sum_{\beta>\alpha}\frac{Z_\alpha Z_\beta e'^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha}\sum_{i}\frac{Z_\alpha e'^2}{r_{\alpha\beta}} + \sum_{j}\sum_{i>j}\frac{e'^2}{r_{ij}}. \tag{5.1}$$

Burada α ve β çekirdekleri, i ve j ise elektronları temsil eder. Denk.(5.1) deki ilk terim çekirdeğin kinetik enerji operatörünü, ikinci terim elektronların kinetik enerji operatörünü, üçüncü terim Z_α, Z_β atom numaralı α ve β çekirdeklerinin $r_{\alpha\beta}$ mesafesindeki itişme potansiyel enerjisini, dördüncü terim çekirdek ve elektronlar arasındaki çekim potansiyelini ve son terim ise elektronlar arasındaki itişme potansiyelini temsil etmektedir.

Bir molekülün dalga fonksiyonları ve enerjileri Schrödinger denkleminden bulunabilir:

$$\hat{H}\psi(q_i, q_\alpha) = E\psi(q_i, q_\alpha). \tag{5.2}$$

Buradaki q_i ve q_α sırasıyla elektronik ve nükleer koordinatları temsil eder. Denk.(5.1) deki nükleer hamiltoniyenle çalışmak son derece sıkıntılı bir iştir. Bu yüzden diğer bir yaklaşım şudur: Çekirdekler elektronlardan daha ağır parçacıklar olduklarından, elektronlar çekirdeklerden çok daha hızlı hareket ederler ($m_\alpha >> m_e$, $V_\alpha << V_e$). Bu durumda elektronlar hareketlerini gerçekleştirirken, çekirdek sabit olarak alınabilir. Yani klasik anlayışa göre; elektronik hareketin bir devri süresince nükleer konfigürasyondaki değişim ihmal edilebilir. Böylelikle çekirdek sabit alındığından Denk.(5.1) deki nükleer kinetik enerji terimi ihmal edilir:

$$(\hat{\mathrm{H}}_{\mathrm{el}} + \hat{\mathrm{V}}_{\mathrm{NN}})\psi_{\mathrm{el}} = \mathrm{U}\,\psi_{\mathrm{el}}\,. \tag{5.3}$$

Buradaki $\hat{\mathrm{H}}_{\mathrm{el}}$ saf elektronik hamiltoniyen:

$$\hat{\mathrm{H}}_{\mathrm{el}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i \nabla_i^2 \; - \; \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e'^2}{r_{\alpha i}} \; + \; \sum_j \sum_{i>j} \frac{e'^2}{r_{ij}} \tag{5.4}$$

Nükleer itişmeyi de içeren elektronik hamiltoniyen, $\hat{\mathrm{H}}_{\mathrm{el}} + \hat{\mathrm{V}}_{\mathrm{NN}}$'dir. Nükleer itişme terimi V_{NN} ise;

$$V_{NN} = \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{\mathrm{Z}_\alpha \mathrm{Z}_\beta e'^2}{r_{\alpha\beta}} \quad . \tag{5.5}$$

Denk.(5.3) deki U enerjisi, nükleer itişmeyi de içeren elektronik enerjidir. Çekirdekler arası uzaklık $r_{\alpha\beta}$ sabittir. Fakat $r_{\alpha\beta}$'nın çeşitli değerleri için olası nükleer konfigürasyonların sonsuz bir sayısı söz konusudur. Bunların herbiri için elektronik Schrödinger denklemi Denk.(5.3) ü çözmeli ve elektronik dalga fonksiyonları ve karşılık gelen enerjilerin bir seti oluşturulmalıdır ki; bu setin herbir üyesi farklı bir moleküler elektronik seviyeye karşılık gelir.

Elektronik schrödinger denklemini çözdüğümüzü farzederek, en genel durumu anlatan nükleer hareketi ele alabiliriz.

Elektronların çekirdekten çok daha hızlı hareket ettiklerine daha önce değinmiştik. Çekirdek konumunu $q_\alpha^{'}$'dan, $q_\alpha^{''}$'ne yavaşça değiştirdiğinde, elektronlar da elektronik dalga fonksiyonlarını $\psi_{el}(q_i;q_\alpha^{'})$'dan $\psi_{el}(q_i;q_\alpha^{''})$'na ve elektronik enerjilerini ise $U(q_\alpha^{'})$'den $U(q_\alpha^{''})$'ne değiştirerek derhal çekirdeğin konum değişimine uyum sağlayacaktır. Böylelikle çekirdek hareket ettikçe elektronik enerji, nükleer konumun parametrelerinin bir fonksiyonu olarak düzgün bir şekilde değişir ve $U(q_\alpha)$ gerçekte nükleer hareket için bir potansiyel enerjidir. Yani elektronlar çekirdekleri birleştiren bir yay gibi davranır. Çekirdekler arası mesafe değiştikçe, yayda biriken enerji de değişir. Böylelikle nükleer hareket için Schrödinger denklemi

$$\hat{\mathrm{H}}_{\mathrm{N}}\psi_{\mathrm{N}} = \mathrm{E}\psi_{\mathrm{N}} \tag{5.6}$$

$$\hat{\mathrm{H}}_{\mathrm{N}} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{\alpha}\frac{1}{\mathrm{m}_\alpha}\nabla_\alpha^2 + \hat{\mathrm{U}}(\mathrm{q}_\alpha) \tag{5.7}$$

şeklinde olur. Nükleer Schrödinger denklemindeki değişkenler q_α ile temsil edilen koordinatlardır. Denk.(5.6) daki E enerji özdeğeri herhangi bir koordinata bağlı olmayan bir sayı, yani molekülün toplam enerjisidir. Çünkü $\hat{H}_N$ hamiltoniyeni hem nükleer hem de elektronik enerjiyi içermektedir. Buradaki ilk terim çekirdeklerin kinetik enerjisidir. Artık çekirdeklerin hareketi de dikkate alınmıştır. Bunun dışında kalan bütün etkileşimler ise $U(q_\alpha)$ potansiyel enerjisine dahil edilmiştir ki, bu potansiyel de Born-Oppenheimer yaklaşımındaki toplam enerji ifadesidir (bu yaklaşımda çekirdekler noktasal, sabit kütleler olarak kabul edilmişti).

Elektronik ve nükleer hareketin birbirinden ayrı olarak ele alındığı bu yaklaşıma ***Born-Oppenheimer yaklaşımı*** denir ve kuantum fiziğinin temelini oluşturur. Born ve Oppenheimer'ın matematiksel çalışması, gerçek moleküler dalga fonksiyonunun aşağıdaki yaklaşımının uygun bir sonuç olduğunu gösterdi [10].

Şayet $(m_e/m_\alpha)^{1/4} << 1$ ise $\psi(q_i,q_\alpha) = \psi_{el}(q_i;q_\alpha)\psi_N(q_\alpha)$ şeklinde yazılabilir.

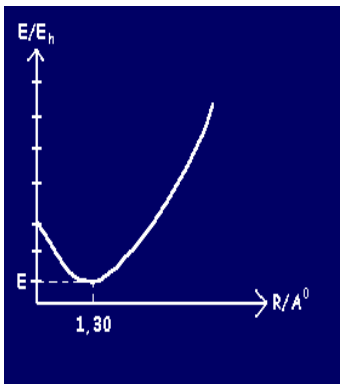
Fakat Born-Oppenheimer yaklaşımı iki atomlu moleküllerin temel düzey elektronik seviyeleri için küçük bir hata içerir [22].

Son olarak bu yaklaşıma göre, çekirdekler ve elektronlar noktasal kütleler olarak ele alınır. Spin-yörünge ve diğer rölativistik etkileşmeler ihmal edilir (kütle düzeltmeleri, spin-spin etkileşmeleri…). Elektronik ve nükleer hareketler birbirinden bağımsız olarak ele alınır.

Denk.(5.7) deki $U(q_\alpha)$ fonksiyonunun oluşturduğu şekil **potansiyel enerji yüzeyi (PES)** olarak adlandırılır. Potansiyel enerji fonksiyonu $U(q_\alpha)$'yı bulmak için, birçok nükleer konfigürasyona ait elektronik Schrödinger denklemini Denk.(5.3) çözmek zorundayız. Şimdi bu olayı basit bir örnekle görmeye çalışalım :

Hidrojen Klorür (HCl) molekülünün HF/4-31G teorik seviyesi ile hesaplanan potansiyel enerji sonuçları tabloda verilmiştir. Bu sonuçların oluşturduğu grafik de aşağıda gösterilmektedir.

R/Ao	E/Eh
1.20	-459.5576
1.25	-459.5623
1.30	-459.5636
1.35	-459.5623
1.40	-459.5691
1.45	-459.5543
1.50	-459.5486



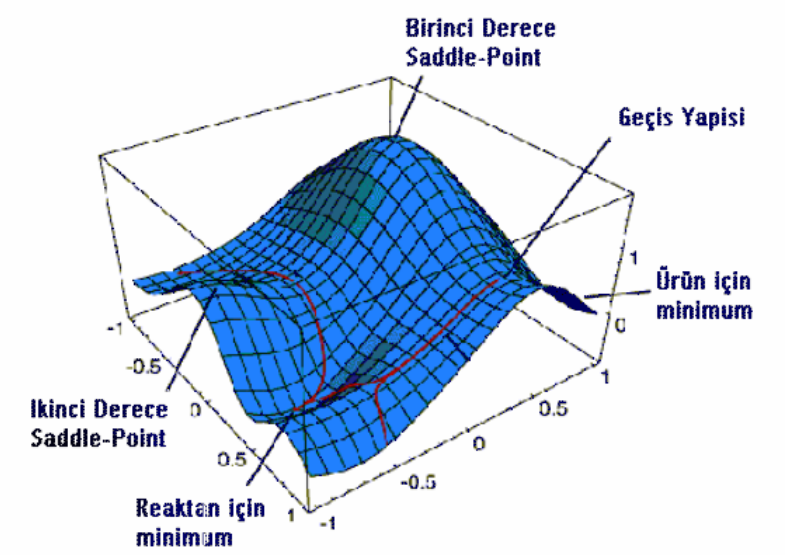
Şekil 5.1: Hidrojen Klorür (HCl) molekülünün HF/4-31G metot ve baz seti ile hesaplanan potansiyel enerji sonuçları.

Verilerimizin oluşturduğu grafikteki, minimum enerjiye ait değerlerimiz R=1.30, E=-459.56362 şeklinde karşımıza çıkmaktadır. Bu değerler denge geometrisine ait bağ uzunluğu ve bağ enerjisidir.

5.2. Potansiyel Enerji Yüzeyinin Analizi

N çekirdekli lineer olmayan bir molekülün geometrisi, 3N-6 bağımsız nükleer koordinatla tanımlanır. Burada 6 sayısının toplam koordinatlardan çıkarılmasının

sebebi, üç dönme ve üç ötelenme serbestlik derecesinden kaynaklanmaktadır. Bu 6 serbestlik derecesi potansiyel enerjiyi değiştirmediğinden toplam koordinatlardan çıkarılır. Sistemin potansiyel enerjisi $U(q_\alpha)$, bu koordinatların bir fonksiyonudur. Örnek bir potansiyel enerji yüzeyi Şekil 5.2 de gösterilmiştir.



Şekil 5.2: Örnek bir potansiyel enerji yüzeyi

Potansiyel enerji yüzeyi, farklı noktalarla karakterize edilir:

1- Yerel Maksimum (Local Maximum, N. Eyer noktaları): Potansiyel enerji yüzeyinin belli bir bölgesindeki en yüksek enerji değerine sahip olan noktadır (N=2,3, ..).

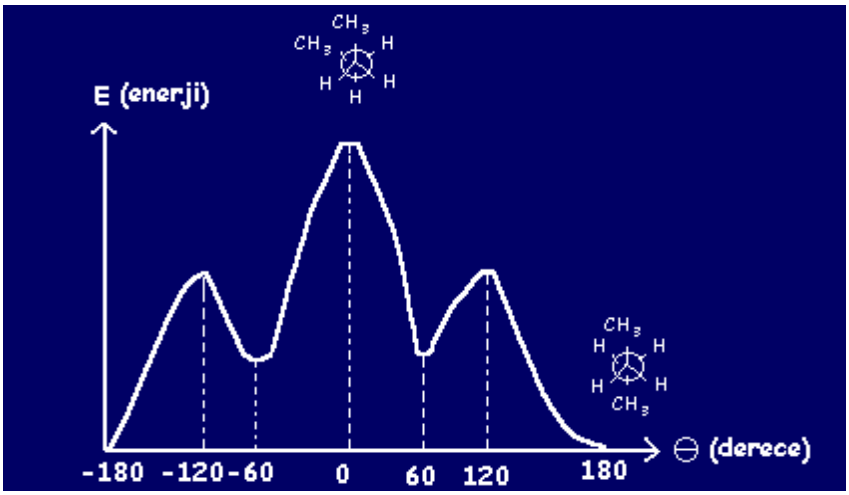
2- Yerel Minimum (Local Minimum): Potansiyel enerji yüzeyinin belli bir bölgesindeki en düşük enerjili noktadır.

3- Genel Minimum (Global Minimum): Tüm potansiyel enerji yüzeyindeki en düşük enerjili noktadır. Genel minimumda, molekül en kararlı olduğu geometriye sahiptir ve bu geometri molekülün doğada bulunma olasılığının en yüksek olduğu haldir.

4- Birinci Derece Eyer Noktası (1. Saddle Point): Tüm potansiyel enerji yüzeyindeki en yüksek enerjili, yüzeyin bir doğrultusunda maksimum iken, diğer kalan doğrultularda minimum enerjiye sahip kararlı noktadır. Kimyasal reaksiyon mekanizmalarının iki denge yapısına bağlı olan geçiş yapısına (TS) karşılık gelir.

Geçiş yapısı kararlı bir molekül değildir. Sadece giren moleküllerle ürün moleküller arasında düzgün bir geçişi ifade eder. Eyer noktaları, daha çok reaksiyon mekanizmaları incelenirken dikkate alınır.

Örneğin, Bütan molekülüne ait potansiyel enerji grafiği aşağıda görülmektedir.



Şekil 5.3:Bütan molekülünün (C_4H_{10}) dihedral açıya göre elektronik enerjisi

Şekilde Bütan molekülünün farklı konformerlerine ait enerji değerleri görülmektedir. Bu konformerlerden en kararlısı, metil gruplarının birbirleri ile 180 derecelik açıyla konumlandıkları skew konformerine aittir. Bunlar -180 ve +180 derecede görülmektedir. Sıfır derecede ise metil gruplarının en sıkışık konumlandıkları eklips konformerine ait geometri görülmektedir. Bu, en kararsız durumdur.

5.3. Reaksiyon Potansiyel Yüzeyleri

Hesaplama metotları ile giren ve ürün moleküllere ait olan minimumlar ve kararsız geçiş yapıları çalışılabileceği gibi bunun yanında potansiyel enerji yüzeyleri üzerindeki sığ bölgesel minimumlara karşılık gelen kısa ömürlü aktif ara ürünler (reactive intermediates) de incelenebilir. Reaksiyon ara ürünleri, çok adımlı reaksiyon mekanizmalarında bir ara adım için ürün molekül (product) iken, bir sonraki adım için giren molekül (reactant) konumundadırlar. Bütün bu ürünler çekirdeklerin yerleşimleri için bir minimumda bulunurlar [10]. Bu ara ürünler

(reactive intermediates) nadiren deneysel olarak belirlenebilirken, yapıları hakkında detaylı bilgi elde etmek genellikle zordur.

Teorik olarak, moleküler sistemin her hangi bir düzenlenimini incelemek mümkündür. Giren ve ürün moleküllerin denge yapılarına uygulanan modellerin benzeri kullanılarak, birçok amaç için, reaksiyon süreçlerine ait potansiyel enerji yüzeyleri de araştırılabilir.

Bölüm 7.3. de ayrıntılı olarak verilen reaksiyon yollarının teorik uygulaması zorluklarla doludur. İki minimumu birleştiren birden fazla reaksiyon yolu olabilir. Farklı geçiş yapıları vasıtasıyla ilerleyen bu yolların olasılığı hesaplanmalıdır. Genellikle bu yollardan daha düşük enerjili geçiş yapısına sahip olanı izlenmelidir. Reaksiyon yolunun seçimi için tek kriter enerji olmadığından bu seçim kolay değildir. Ayrıca bazı potansiyel enerji yüzeyleri, çalışılan teorik seviyenin seçimine son derece hassas bir şekilde bağlıdır. Böyle durumlarda düşük seviyeli baz setleri veya metotları ile elde edilen yapılar, daha büyük baz setli veya elektron korelasyonunun dahil edildiği hesaplamalardan anlamlı bir şekilde farklıdır. Kararlı moleküllerin özelliklerini çalışırken elde ettiğimiz basit teorik modellerin başarısını, aynı derecede reaksiyon yollarını tanımlamada göremeyiz.

PES bilindiği zaman, genellikle sıcaklığın bir fonksiyonu olarak reaksiyon hız sabiti k'yı hesaplamak mümkündür [10]. Böyle hesaplamalar son derece zordur. Zorluğun bir sebebi bariyer içinden geçen kuantum mekaniksel tünelleme olayıdır. Tünelleme özellikle, ağır moleküller arasında hafif atom ya da moleküllerin (e^-, H^+, H, H_2) transferini içeren reaksiyonlarda önemlidir. Minimum enerjili yoldan biraz saparak reaksiyon potansiyel engelinin içinden geçen bu moleküllerin kuantum mekaniksel olarak anlamlı bir olasılığı vardır. Bu sebeple alternatif yolların olasılığı alınmalıdır. Böylelikle tünelleme sebebiyle potansiyel yüzeyinin dışına çıkan moleküller de dikkate alınmış olur. Diğer bir deyişle, giren moleküllerinin farklı yaklaşımlarını (aynı kimyasal formüle sahip olmakla birlikte farklı moleküler düzenlenime sahip yapılarını) ele almak ve her bir yaklaşım için reaksiyonun gerçekleşme olasılığını hesaplamak gerekir. Daha sonra da uygun bir şekilde bu olasılıkların ortalaması alınmalıdır. Böylelikle hız sabiti sadece, bariyer yüksekliğine değil, aynı zamanda reaksiyon potansiyel yüzeyinin tüm şekline de bağlıdır. Basitçe, büyük bir bariyer yüksekliği o reaksiyon için küçük bir hız sabiti anlamına gelir.

Aynı şekilde düşük bir bariyer ise hızlı bir reaksiyonu anlatır [23]. Geçiş durumunun yapısı ve titreşim frekansları bulunduğunda bariyer yüksekliği hesaplanabilir. Sonrasında ise, Eyring'in geçiş durumu (activated complex) teorisi kullanılarak reaksiyon hız sabitinin kaba bir tahmini yapılabilir. Daha kesin sonuçlar için giren ve ürün molekülleri arasındaki minimum enerjili yol belirlenmelidir. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak deneysel hız sabitinin (k) ölçülmesi ile deneysel bir aktivasyon enerjisi belirlenebilir: $\mathrm{k} = \mathrm{A}\exp(-\mathrm{E_a}/\mathrm{RT})$ dir. Buradaki E_a (aktivasyon enerjisi) deneysel niceliği $\mathrm{U}(\mathrm{q}_\alpha)$ yüzeyi (PES) üzerindeki bariyerden biraz farklıdır [24].

Geçiş durumunun yerleşimi $\mathrm{U}(\mathrm{q}_\alpha)$'daki nükleer koordinatlardan bağımsız olduğu halde, minimum enerjili yolun (MEP) konumunda kullanılan koordinatların seçimine bağlı olduğu bulunmuştur (Örneğin $\mathrm{H_2O}$ için olası bir seçim O-$\mathrm{H_1}$, O-$\mathrm{H_2}$ uzunlukları ve HOH açısı iken, diğer bir seçim O-$\mathrm{H_1}$, O-$\mathrm{H_2}$ ve $\mathrm{H_1}$-$\mathrm{H_2}$ uzunluklarıdır). Genellikle kullanılan minimum enerjili yol MEP ***esas reaksiyon koordinatı metodu(IRC)***dur ki bu yol, geçiş yapısından her iki minimuma doğru kayan sonsuz küçük hızlı klasik bir parçacık tarafından alınan yol olarak tanımlanır [25]. IRC, başka bir ifadeyle yüzey üzerindeki geçiş yapısından minimumlara ilerleyen en dik eğimli minimum enerjili yola karşılık gelir ki, yüzeyin tüm koordinatları kütle merkezi ağırlıklı kartezyen koordinatlarından $m_\alpha^{1/2}x_\alpha$, $m_\alpha^{1/2}y_\alpha$, $m_\alpha^{1/2}z_\alpha$ (m_α, α çekirdeğinin kütlesidir) oluşur. Aynı zamanda ***reaksiyon yolu*** olarak da adlandırılır. Fakat reaksiyon yolu, klasik mekaniğe göre hareket eden aktif moleküller (giren moleküller) tarafından alınan gerçek bir yol değildir. Çünkü bildiğimiz üzere moleküller, dönme, ötelenme ve titreşim kinetik enerjilerine sahiptirler.

Reaksiyon yolu ve reaksiyon yolu boyunca alınan noktalardaki kuvvet sabitleri matrisi(Hessian) bulunduğunda, reaksiyon yolu hamiltoniyeni [26] kurmak ve TST [27] ile verilenden daha doğru hız sabitlerini hesaplamak için TST'nin gelişmiş versiyonu olan genelleştirilmiş geçiş durumu teorisi kullanılabilir. Gaussian'de bir kimyasal reaksiyonun, reaksiyon yolu hesabı ***IRC*** anahtar kelimesi ile istenir.

En basit reaksiyon potansiyel yüzeylerinin tanımlanması bile bir ya da daha çok geçiş yapısının yerleşimini gerektirir. Her biri için birçok bireysel hesaplamalar yapılmalıdır. Örneğin $NH_2 + NO$ reaksiyonunun PES'i üzerinde 3 olası ürün seti, 9

reaksiyon ara ürünü ve 23 tane de 1.derece eyer noktası (TS) bulunur [28]. Daha sonra hem giren hem de ürün moleküllerin denge geometrisini elde etmek gerekir. Son yıllarda hem enerjinin birinci ve ikinci türevlerinin analitik hesabında, hem de minimum ve eyer noktalarının yerleşimi metotlarında anlamlı bir gelişme olurken, kötü seçilmiş bir başlangıç noktası için en ileri metotların bile yakınsaması yavaştır. Nihayetinde izlenen strateji ne olursa olsun, potansiyel yüzeylerinin araştırılması üzerine önemli bir çaba sarf etmek gerekmektedir.

Çok boyutlu potansiyel yüzeylerini nitelendirmede hala önemli zorluklar mevcuttur. Bunlar istenen bir geçiş yapısının detaylı geometrisini tahmin etmedeki zorluklardır. Deneyimler, her bir yeni araştırma ile gelişecek ve zamanla kararlı bileşikler bize nasıl tanıdık geliyorsa, geçiş yapılarının geometrileri de böyle tanıdık gelecektir. Bu alan (geçiş yapılarının geometrileri) kimyasal teorinin en zengin alanlarından biridir ve kimyasal reaksiyonların akış sürecini çözmede anlamlı bir ilerleme sağlayacaktır [1].

5.4. Geçiş Durumu (TS)

Bir reaksiyonun geçiş durumu, reaksiyon koordinatı boyunca en yüksek enerjiye karşılık gelen özel bir durumdur. Geçiş durumu (TS) kararlı bir molekül değildir. Giren moleküllerden ürün moleküllere düzgün bir geçiş adımıdır. Bununla birlikte bazı reaksiyon hız teorisi çalışmalarında, titreşim frekansları, entropi, serbest enerji gibi özellikleri tanımlamak için oldukça kullanışlı bir yapıdır. Bu noktada (geçiş durumunda) reaksiyon tersinmezdir ve giren moleküller, ürünleri oluşturmak için kesinlikle reaksiyon sürecine devam ederler.

Geçiş durumuna ulaşmak için gerekli olan enerji, o reaksiyon için ***aktivasyon enerjisine*** eşittir. Çok adımlı reaksiyonlarda birden çok geçiş yapısı bulunduğundan, bu durumda aktivasyon enerjisi, en yüksek enerjili geçiş noktasına göre hesaplanır.

Bir reaksiyondaki geçiş durumu, moleküldeki mevcut bağların sınır değerlerine gerildiği noktadır ve zamanın son derece kısa bir periyodu (10^{-15} sn) için, bu yapının varlığından söz edilebilir. Bu noktada moleküler sistem, kararlılıktan uzak bir konfigürasyona sahip olmakla birlikte, halen yapıda bir bütünlük (bağlılık) söz konusudur. Moleküler sistem için bir dağılma (kopma) olmamıştır. Sadece

sistemdeki atomların varlığını koruyarak maksimum enerjili yerleşimlerine karşılık gelen, son derece kısa ömürlü, birçok reaksiyon için gözlenemeyen teorik oluşumlardır. Bu sebeple geçiş yapıları, doğrudan gözlenemez ve elde edilemezler.

Bir geçiş yapısı, iki boyutlu potansiyel enerji-reaksiyon koordinatı grafiği boyunca en yüksek nokta ile temsil edilen maksimum enerjiye sahip moleküler yapıdır. Dolayısıyla bu yapının enerjisi, reaksiyon hızını belirlemek için gereklidir. Geçiş yapısının geometrisi reaksiyon mekanizmasını tanımlayan bilgilerin önemli bir parçasını oluşturur.

Geçiş yapısının tahmini, bir bilgi desteği yoksa yerel minimumlardan daha zordur. Geçiş yapısı civarındaki potansiyel enerji yüzeyi, kararlı bir geometri etrafındaki yüzeyden genellikle daha yassıdır. Böylelikle benzer iki reaksiyon için enerjideki çok küçük fark bile geçiş yapısı geometrilerinde büyük farklar oluşturabilir.

Her zaman kolay olmadığı halde, son yıllarda bilgisayar teknikleri ile geçiş yapılarını belirlemek mümkündür. Deneysel olarak ise son zamanlarda femtosecond pulsed laser spectroscopy tekniği kullanılarak doğrudan reaksiyon mekanizmasını incelemek mümkündür. Bu teknikler, geçiş yapısı için gerçek bir geometriden ziyade titreşim bilgileri verir.

5.5. Geçiş Yapısının Tespiti

Potansiyel enerji yüzeylerini $U(q_\alpha)$ incelemenin önemli bir kısmını, kararlı noktaların tespiti bölümü oluşturur. Matematiksel olarak ***kararlı noktalar***, enerji gradyentinin sıfıra eşit olduğu noktalardır. Yani

$$\frac{\partial U}{\partial r_i} = 0, \qquad \text{i=1, 2,…, 3N-6.} \tag{5.8}$$

Burada r_i, N atomlu bir molekül için 3N-6 içsel koordinatların her biridir (kartezyen koordinatlarda 3N farklı parametre vardır). Kararlı nokta tespit edildikten sonra, bu noktanın bölgesel minimum, bölgesel maksimum veya bir eğer noktasına mı karşılık geldiği araştırılmalıdır. Bu özel noktalar birbirinden (3N-6)×(3N-6) boyutlu simetrik

matrisin (Hessian matris) kurulması ve köşegenleştirilmesi ile ayırt edilebilir. Bu simetrik matrisin elemanları, içsel koordinatlara göre enerjinin ikinci türevleridir. Yani;

$$\frac{\partial^2 U}{\partial r_i \partial r_j}, \qquad \text{i,j=1, 2,…, 3N-6} \tag{5.9}$$

türevlerinin her biridir.

Bu matrisin özdeğerlerinin hepsi pozitif olursa bu kararlı nokta, özel izomerik bir denge yapısına karşılık gelen enerji minimumudur. Eğer hepsi negatifse, çok fazla kimyasal önemi olmayan bölgesel bir enerji maksimumudur. Biz sadece bir tane negatif özdeğeri olan kararlı noktaları tanımlamak için 1.derece eyer noktası (SP) terimini kullanırız. Bunlar (eyer noktaları) içsel koordinatların yalnızca bir doğrultusunda maksimum, bunun dışındaki bütün koordinatlarda minimum enerjili duruma karşılık gelirler. Eyer noktaları (SP) reaksiyonlar için iki minimumu birleştiren ***geçiş yapıları*** olarak da temsil edilebilir. İkinci türev matrisinin bir tane negatif özdeğerine karşılık gelen bu özel doğrultu, geçiş vektörü olarak adlandırılır.

Bir eyer noktasının, ilgilenilen reaksiyonun geçiş yapısı olduğunu doğrulamak için, iki minimum ile eyer noktasını birleştiren bir reaksiyon yolu kurmak gerekir. Bu işlem yapıldıktan sonra bile, daha düşük enerjili eyer noktalarına sahip olan diğer yolların olasılığı da dikkate alınmalıdır.

Eyer noktalarını belirlemede birçok zorluklarla karşılaşılır. Denge yapıları için kullanılabilen basit minimizasyon teknikleri, eyer noktaları için kullanılamaz. Çünkü bu noktada enerji ne bir minimum ne de bir maksimumdur. Hesaplamalarımızda kullandığımız Gaussian 03 paket programının geçiş yapılarını tespit eden metotları Bölüm 7.2.7.'de sunulmuştur.

6. GEOMETRİ OPTİMİZASYONU

Molekül içindeki elektronların koordinatları, atomların dizilişlerine, atomların dizilişleri de molekül geometrisine bağlıdır. Molekülün enerjisinin ve diğer özelliklerinin teorik olarak hesaplanmasında, molekülün geometrisinin önemi büyüktür. Molekül geometrisindeki çok küçük değişiklikler bile, molekülün enerjisini etkiler.

Geometri optimizasyonu, verilen bir başlangıç geometrisinin enerji hesabı ile başlar. Bu enerji, potansiyel enerji yüzeyi üzerinde bir noktaya karşılık gelir. Sonra enerji gradyenti hesaplanarak potansiyel enerji yüzeyinde gidilecek yönelim belirlenir. Enerji gradyentinin büyüklüğüne bağlı olarak geometri değiştirilir. Bu işleme

$$\frac{\partial U}{\partial R_i} = 0 \qquad \text{i=1, 2,…, 3N-6} \tag{6.1}$$

enerji gradyenti sıfır oluncaya kadar devam edilir. Optimizasyon sonucunda geldiğimiz nokta moleküle ait kararlı durumu temsil eden minimumlar olabileceği gibi, kararsız durumları temsil eden eğer noktaları da olabilir. Bu ikisini ayırt edebilmek için harmonik titreşim frekanslarının analizi yapılmalıdır. *Molekülün kararlı durumlarında yani potansiyel enerji yüzeylerinin minimum noktalarına karşılık gelen durumlarda, bütün frekanslar reel sayılar iken, eyer noktalara karşılık gelen durumlarda sanal (imajiner) frekanslar söz konusudur.*

Şayet, üzerinde çalışılan molekülün birden çok yapısal izomeri veya konformasyonu yoksa geometri optimizasyonu ile molekülün en karalı durumuna karşılık gelen atomik dizilişler kolaylıkla belirlenecektir. Molekülün birden çok konformasyonu olması durumunda, konformasyonlara ait açık formüllerin bilinmesi gerekir. Açık formüller, potansiyel enerji yüzeyleri üzerinde, ilgili konformasyonun minimumuna en yakın bölgeden optimizasyona başlamamızı sağlarlar. Ayrıca literatürde araştırmacılar tarafından kullanılan ve belli bazı atomlar arasındaki bağ açılarını, bağ uzunluklarını ve dihedral açıları veren referans kartların kullanımı da

optimizasyon başlangıcında uygun bir geometri belirlemek adına yararlı olmaktadır [21].

Moleküllerin geometri optimizasyonları ab-initio metotlarıyla yapılmaktadır. Bu süreçte art arda yapılan SCF hesaplamalarını içeren bir döngü kurulmaktadır. Bazı durumlarda bu döngülerin sayısı, dolayısıyla da hesaplama süresi artmaktadır. Bu nedenle optimizasyon hesaplamalarında genellikle küçük ve orta ölçekte baz setlerinin kullanılması tercih edilmektedir.

Geometri optimizasyonu bütün bilimsel hesaplamalarda optimum duruma ulaşmak için kullanılan bir tekniktir. Molekülün enerjisi bir minimuma ulaşıncaya kadar (kararlı yapılar için) veya herhangi bir reaksiyonun geçiş yapısı veya ara ürünleri bulununcaya kadar, molekül üzerinde yapılan iterasyonlar serisidir. Enerjinin minimum olduğu en kararlı geometriyi, reaksiyon mekanizmalarının bel kemiği olan geçiş yapılarını, reaksiyon esnasında ortaya çıkan ara ürünler ve üst seviyeli eyer noktalarının yapılarını tespit etmek gibi çeşitli amaçlar için geometri optimizasyonunu kullanılır.

Bir sistemin, fiziksel veya kimyasal özelliklerinin incelenmesi için gerekli hesaplamalar, o sistemin en kararlı hali üzerinden yapılacağından, minimizasyonun (enerjinin minimum olduğu yapıyı bulma) önemi büyüktür. Geçiş yapıları başta olmak üzere, ara ürünler ve yüksek seviyeli eyer noktalarının optimizasyonu ise reaksiyon mekanizmalarının tasviri ve ilerleme sürecinin çalışılmasında temel adımlar oldukları için büyük önem taşırlar.

Örneğin deneysel çalışmalarda, herhangi bir molekül hakkında, hiçbir bilgi mevcut değilse, tamamıyla teorik *ab initio* metodu kullanılarak, optimizasyon tekniği ile uygun bir geometri tespit edilebilir. Bu hesaplamalar bir yol gösterici nitelik arz eder ve çalışmalar bu doğrultuda yürütülür. Deneylerin sonucu, teori ile uyum içinde ise sistem çözülmüş demektir.

Optimizasyon işleminin her adımında sonuçlar, programdaki mevcut yakınsama kriterleri dahilinde değerlendirilir. Eğer enerji bir minimuma veya aranan özel yapının karakteristik özelliklerini taşıyan bir yapıya ulaştıysa, program yakınsar ve hesaplama sonuçlarını yani popülasyon analizini verir.

Eğer program yakınsamıyor ara adımlarda düşürülüyorsa, programın verdiği hata bilgisini de dikkate alınarak başlangıç geometrisine ait değerleri yeniden gözden geçirilmeli ve daha makul değerlerle işlem yeniden başlatılmalıdır.

6.1. Optimize Yapı Analizi

Optimizasyon işlemi sonunda, optimize yapı için popülasyon analizi yapılır**. Enerji, dipol moment, atomik yük, frekanslar, titreşim modları ve nokta grupları gibi** çeşitli özelliklere ulaşılabilir. Optimize geometrinin doğruluğunu test etmek için frekans değerlerine bakarız:

** Gerçek lokal minimumda bütün frekanslar reel olmalıdır.*

** Geçiş yapılarında ise bir tane sanal frekans bulunmalıdır.*

Bu bilgiler ışığında, programın sonuç özetinde sanal frekans ile karşılaşıyorsak, program yakınsamış olsa da, sonuçlar denge geometrisine ait değildir. Dolayısıyla kararlı yapılar için kabul edilemez. Aynı mantıkla geçiş yapılarını çalışıyorsak ve optimizasyon sonucu sıfır sanal frekans veriyorsa hatalı yol almışız demektir. Sonuç, geçiş yapısı için kabul edilemez.

7. GAUSSIAN İLE REAKSİYON YOLLARININ HESAPLANMASI

7.1. Z-GİRİŞ MATRİSİNİN OLUŞTURULMASI

Moleküler sistemlerin bütün bilgilerini hesaplarken, giriş bilgisi olarak moleküler geometriye ihtiyaç duyulur. Moleküler geometri genellikle aşağıdaki üç metottan birisi ile verilir:

1. Kartezyen koordinatlar
2. İçsel koordinatlar (Z-Matrisi)
3. Grafiksel ara yüzeyler

Küçük moleküller için kartezyen koordinatlarını el ile girmek mümkün olabilir. Eğer geometri, dış kaynaklardan örneğin bir x-ışını deneyinden elde ediliyor ise kartezyen koordinatları kullanma son derece doğal bir seçimdir. Benzer şekilde grafiksel ara yüzeyler de, güncel hesaplamaları yapan temel programlarda kartezyen koordinatların bir setine dönüştürülür.

El ile içsel koordinatları üretme büyük moleküller için bile nispeten daha kolaydır ve yaygın biçimde kullanılan metot Z-matrisidir. Gaussian programı da içsel koordinatları Z-matris notasyonunda kullanır. Bu metotta (Z-matrisi) her bir atomun konumu diğer atomlara göre uzunluk, açı ve dihedral açı ile ifade edilir. *İçsel koordinatların gerçek bağlanmayla ilgisi olmadığına dikkat edilmelidir.* Bunlar sadece geometriyi belirtmede kullanılan uygun bir tanımlamadır. Genellikle içsel koordinatlar, herhangi bir hesaplama gerçekleştirilmeden önce kartezyen koordinatlara çevrilir. Fakat bunun yanında 6 tane dönme ve ötelenme (3 dönme + 3 ötelenme) serbestlik derecesinden kurtulmak için geometri optimizasyonu, genellikle içsel koordinatlarda (Z-matrisi) yapılır.

7.1.1. Moleküler Yapıyı Belirleme

Gaussian 03, molekül girişini birkaç farklı formatta kabul eder. Bunlar daha önce de açıklandığı gibi

i) Kartezyen Koordinatlar

ii) Z-Matrisi Formatı (içsel koordinatlar)

iii) Karışık İçsel ve Kartezyen Koordinatlardır.

Bütün molekül tanımlama bölümlerinin ilk satırında yük ve spin çokkatlılığı, iki tamsayı olarak belirtmek gerekir.

Yük: Molekül üzerindeki toplam yükü belirleyen negatif veya pozitif tamsayıdır. Böylelikle, basitçe yüklenmiş bir katyon için +1 veya 1, yine basit yüklü bir anyon için (-1) ve nötür bir molekül için ise 0'ı temsil eder.

***Spin Çokkatlılığı*:** Spin çokkatlılığı 2S+1 ile verilir. Burada S, molekülün toplam spinidir. Çiftlenmiş elektronlar bu niceliğe hiçbir katkıda bulunmazlar. Bir alfa elektronu +1/2, bir beta elektronu -1/2 spine sahip olduğundan, çiftlenmiş elektronlar sıfır net spine sahiptirler. Çiftlenmemiş her bir elektron S'e +1/2 katkı getirir. Böylelikle bir singlet yapı (çiftlenmemiş elektronu olmayan bir sistem) için spin çokkatlılığı 1'dir. Bir dublet (bir tane çiftlenmemiş elektronu olan) için spin çokkatlılığı 2, triplet için 3'tür.

Birimler: Z-Matrisindeki birimler uzunluklar için angstrom (A^0), açılar için derecedir (varsayılan durumda). Kartezyen koordinatlardaki uzunluklar ve Gaussian çıktısındaki uzunluk ve açılar için de default birimler kullanılır. Fakat iş bölümüne (route section) *Units* anahtar kelimesi dahil edilerek Bohr ya da Radian gibi birimler de yüklenebilir.

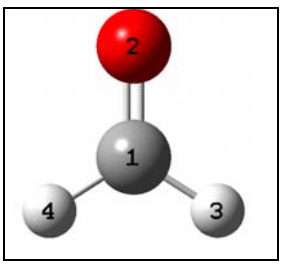
Şimdi Gaussian 03'deki bu üç farklı girişi ayrı ayrı ele alalım:

7.1.1.1. Kartezyen Koordinat Girişi

Kartezyen koordinat girişi aşağıdaki formda verilmelidir:

Atomik sembol X-koor. Y-koor. Z-koor.

Örneğin Formaldehit için moleküler yapı, kartezyen koordinatlarda verilmiştir:



0 1

C1 0.00 0.00 0.00

O2 0.00 1.22 0.00

H3 0.94 -0.54 0.00

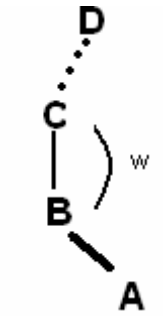
H4 -0.94 -0.54 0.00

7.1.1.2. Z-Matrisi Girişi

Bir Z-matrisi; bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları kullanarak, atomlar arasındaki bağlanmaları ve atomların yerlerini belirler.

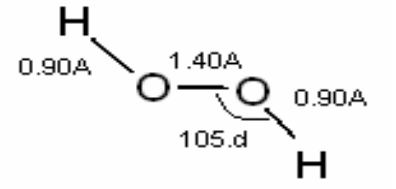
Z-matrisinin kuruluşu; molekülün yapısal çizimi ve atomların uygun bir şekilde numaralanması ile başlar. Molekülün simetrisi ve bağlanma şekli ele alındığında adımlar büyük ölçüde kolaylaştığı halde, molekülün herhangi bir numaralanmış şekli de gerçek (doğru) Z-matrisi ile sonuçlanacaktır. Z-matrisi oluşturulurken, her bir atomun konumunu belirlemek için, diğer atomların konumlarına göre bir uzunluk, bir açı ve bir de dihedral açı verilir. İlk üç atom için bu basit bir şekilde farklılık gösterir. Birinci atom daima koordinat sisteminin orijinine yerleştirilir. İkinci atom, birinci atoma olan uzaklıkla tanımlanır. Üçüncü atom ise, birinci veya ikinci atoma olan uzaklığı ve diğer atomla yaptığı açıyla tanımlanır. Sonraki bütün atomların konumunu belirtmek için bir uzunluk, bir açı ve bir de dihedral açıya ihtiyaç duyulur. Atomlar genellikle ya kimyasal sembolleri ya da atom numaraları ile tanımlanır.

Eğer moleküler geometri, bir program vasıtasıyla optimize edilecekse, parametrelerin kaba bir tahmini (initial value) gereklidir. Bunları da organik kimya kitaplarında bulmak mümkündür. Böyle tahminler yaklaşık 50-100 atomlu molekülleri belirlememize izin verir. Fakat daha büyük moleküller için bu yöntem sıkıntılı olur. Böyle durumlarda ise grafiksel ara yüzeyler metoduna başvurulur.



Yandaki A-B-C-D zincirinde, A-B'ye, B-C'ye, C-D'ye bağlanmıştır. B-C bağına yukarıdan baktığımızda ***dihedral açı,*** şekilde görüldüğü gibi A-B ve C-D bağları vasıtasıyla oluşturulan açı olarak tanımlanır. w açısı [0, 360] veya [-180, +180] derece arasındaki değerleri alabilir.

Moleküldeki her bir atom Z-matrisi içinde ayrı bir satırda tanımlanır. Z-matrisini oluşturma sürecini ele almak için Hidrojen Peroksid'i örnek olarak kullanacağız. Bunun için aşağıdaki adımları takip etmeliyiz:



1- Molekülde bir başlangıç atomu seçilir ve bu atom üç boyutlu uzayda orijine yerleştirilir.

Z-matrisinin ilk satırı, sadece atomun etiketini (sembolünü) içerir. Bir atomun etiketi, onun atomik sembolü ile verilir. Aynı tip atomun birini diğerinden ayırmak için tercihe bağlı olarak bu sembolü bir tamsayı da takip edebilir (örneğin H1 ilk Hidrojen, H2 ikinci Hidrojen gibi).

Örneğimizde birinci atom olarak soldaki Oksijen atomunu kullanacağız:

O1

2- Birinci atoma bağlı diğer atom seçilir, Z-ekseni üzerine yerleştirilir ve iki atomu birleştiren bağ uzunluğu belirlenir. Bu ikinci giriş satırı ikinci atomun sembolünü, bağlandığı atom sembolünü ve bağ uzunluğunu sırasıyla verir. Her bir veri, boşluk veya virgülle ayrılabilir.

Örneğimizde ikinci atom için ilk oksijene bağlanmış Hidrojen atomunu kullanacağız:

O1
H1 O1 0.9

3- Önceki iki atomun herhangi birine bağlı üçüncü bir atom seçilir ve iki bağ tarafından oluşturulan açı belirlenir. Bu açı molekülün XZ düzlemindeki pozisyonunu belirler. Bu giriş satırı, yeni atomun sembolünü, bağlandığı atomun sembolü ve bağ uzunluğunu, bağ açısı oluşturan diğer atomun sembolünü ve açının değerini kapsar.

Örneğimizde üçüncü atom için sadece bir seçeneğe sahibiz, ikinci oksijen atomu.

O1
H1 O1 0.9
O2 O1 1.4 H1 105.0

Bu yeni satır, Z-matrisindeki sayısal değerler için önemli bir noktayı örneklendirir.
Bu sayısal değerler ondalık niceliklere karşılık geldiklerinden, yukarıdaki değerlerde olduğu gibi bir ondalık nokta içermek zorundadırlar. Bu 0.0 değeri için bile geçerlidir.

4- Sonraki bütün atomların konumları aşağıda belirtilen sıra ile tanımlanır.

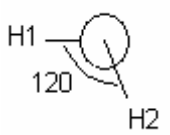
*Atomun sembolü

*Bağlandığı atom ve bağ uzunluğu

*Ona veya ikinci atoma bağlanan üçüncü bir atom ve oluşan bağ açısının değeri

*Önceki bağ zincirinin sonuna bağlanan 4. bir atom ve 4. atom tarafından oluşturulan dihedral açının değeri.

Dihedral açılar, ilk üç atom tarafından oluşturulan düzlemle, dördüncü, üçüncü ve ikinci atomun oluşturduğu düzlemlerin yaptığı açı olarak tanımlanır. Değeri (0, 360) derece veya (-180, +180) derece arasında değişir. Dihedral açıları, Newman projeksiyonu şekli kullanılarak hayali olarak canlandırmak kolaydır. Hidrojen Peroksid için Newman projeksiyonu, O-O bağ ekseninden aşağı doğru bakıldığında görülür. *Pozitif dihedral açılar, Newman projeksiyonunda saat yönündeki dönmeye karşılık gelir.* Hidrojen peroksid'in Z-matrisinin dördüncü satırı için kalan hidrojen atomunu kullanacağız. Tam molekül tanımlaması aşağıdaki gibidir:

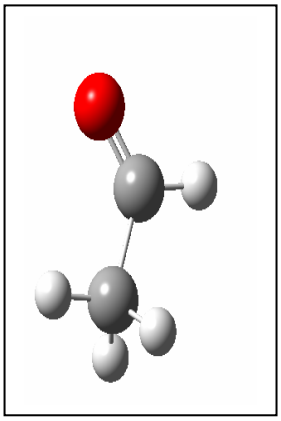


Newman Projeksiyonu

```
0  1
O1
H1   O1   0.9
O2   O1   1.4   H1   105.0
H2   O2   0.9   O1   105.0   H1   120.0
```

Bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılar için başvurulan kaynaklar; önceki hesaplamalar, CRC serisine benzer referans kartlar ve bu konularla ilgili yayınlanmış eserlerdir. Z-matrisleri aynı zamanda çizim programları tarafından üretilen veriler kullanılarak, ***NewZMat*** seçimi vasıtasıyla da oluşturulabilir.

Örnek olarak Asetaldehit'in (CH_3COH) Z-matrisi aşağıda gösterilmiştir:



```
1C
2O    1  1.20
3H    1  1.10    2  120.0
4C    1  1.50    2  120.0    3  180.0
5H    4  1.10    1  110.0    2    0.0
6H    4  1.10    1  110.0    2  120.0
7H    4  1.10    1  110.0    2  -120.0
```

Z-matrisi aynı zamanda sembolik değerlerle de verilebilir. Burada simetri sayesinde eşit olan değerler, özdeş adlara sahiptirler.

1C							R1=1.20	A1=120.0
2O	1	R1					R2=1.10	A2=120.0
3H	1	R2	2	A1			R3=1.50	A3=110.0
4C	1	R3	2	A2	3	D1	R4=1.10	A4=110.0
5H	4	R4	1	A3	2	D2	R5=1.10	D1=180.0
6H	4	R5	1	A4	2	D3		D2=0.0
7H	4	R5	1	A4	2	-D3		D3=120.0

Z-matrisi oluşturulurken dikkat edilmesi gereken önemli noktalar:

- Her bir atomun konumu, kendisinden önce tanımlanan atomlara göre tanımlanır.
- Her bir referans atomu, bir satırda yalnız bir kez kullanılır.
- Açı, uzunluk ve dihedral açıya göre tanımlamanın, moleküldeki bağlanma ile hiç bir ilgisi yoktur. Örneğin Asetaldehit molekülünde 4C için dihedral açı 3H'a göre verilir. Oysa 2O ve 3H arasında bağ yoktur.
- Uzunluklar daima pozitif, açılar daima 0-180 derece arasında, dihedral açılar ise, (-180, 180) veya (0, 360) derece arasında alınabilir.

Sembolik değişkenler, bazı parametrelerin aynı değere sahip olma zorunluluklarını açık olarak gösterir. Örneğin *6H ve 7H eşit simetrili ve böylelikle aynı açı ve uzunluğa sahip olmak zorundadırlar.* Tek fark dihedral açıdadır. *R4 ve R5 (ve A3-A4) parametreleri başlangıçta aynı değere sahip oldukları halde, son optimize yapıda farklı olacaklardır [29].*

Alternatif Bir Z-Matrisi Formatı: Diğer bir Z-matrisi formatı bir valans açısı, bir dihedral açı yerine 2 tane valans açısı kullanılarak moleküler yerleşimi tanımlamaktır. Bunun için ikinci valans açısından sonra **1** rakamı yazılmak zorundadır. Bu alan için default 0'dır ki; bu da dihedral açı kullanıldığına işaret eder [30].

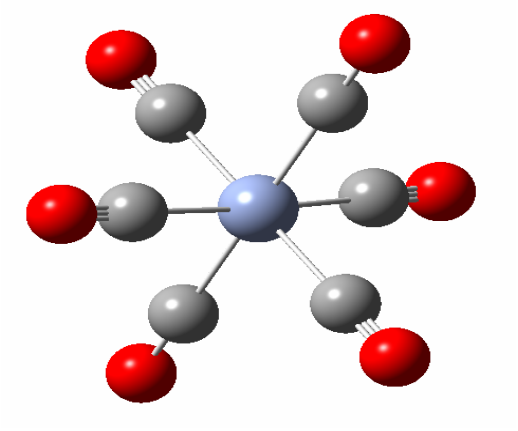
C4 01 0.9 C2 120. 02 180. 0 ……dihedral açı kullanılmış demektir.

C5 01 1.0 C2 110. C4 105. 1 ……ikinci bir valans açısı kullanılmıştır.

7.1.1.3. Karışık İçsel ve Kartezyen Koordinatlar Girişi

Moleküler yapı aynı zamanda, kartezyen koordinatları ve Z-matrisi girişini birlikte kabul eden farklı bir formatta da verilebilir. Bu format *karışık içsel ve kartezyen koordinatlar* olarak adlandırılır. Bu tarz bir giriş, molekülün bazı kısımlarının kartezyen koordinatlarda bazı kısımlarının ise Z-matrisi şeklinde tanımlanmasının daha kolay olduğu durumlarda yararlıdır [30]. Karışık içsel ve kartezyen koordinatlar için bir örnek Şekil 7.1 de verilmiştir.

```
0  1
Cr  0.00   0.00   0.00
C   1.93   0.00   0.00
C  -1.93   0.00   0.00
C   0.00   1.93   0.00
C   0.00  -1.93   0.00
C   0.00   0.00   1.93
C   0.00   0.00  -1.93
O   3.07   0.00   0.00
O  -3.07   0.00   0.00
O   0.00   3.07   0.00
O   0.00  -3.07   0.00
O   0.00   0.00   3.07
O   0.00   0.00  -3.07
```



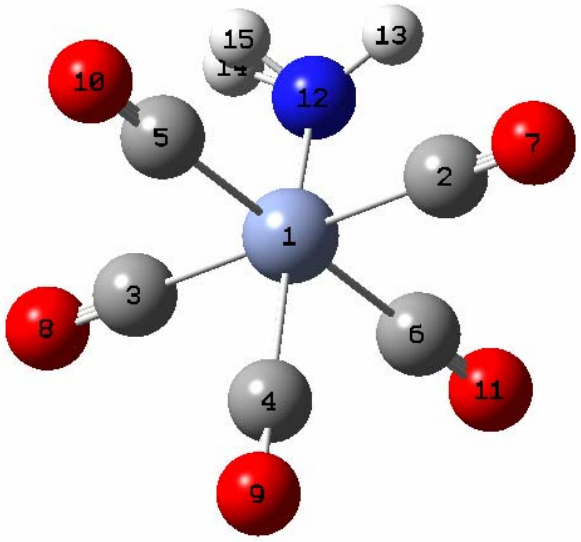
Şekil 7.1: Hegzakarbonilkrom **Cr(CO)** $_6$ Molekülü

Hegzakarbonilkrom $Cr(CO)_6$ molekülünün kartezyen koordinatlardaki molekül tanımlama bölümü yukarıdaki gibidir. Karbonillerden ($C \equiv O$) birinin amonyak (NH_3) grubu ile yer değiştirilmesi sonucu oluşan yeni molekül için molekül tanımlamasını oluşturalım:

Son karbon atomunu bir azot ile yer değiştirilir. Cr-N bağ uzunluğunu 2.27 olarak verilir ve hidrojen atomları Z-matrisi yoluyla ifade edilir. Kartezyen koordinatların, Z-matrisi içine dâhil edildiğine dikkat ediniz. Bu farklılık tanımlanan atomun, başka bir atoma bağlılık durumunu belirtmek anlamımda, atomik sembolden sonra 0 yazılarak temsil edilir. Amonyum Pentakarbonilkrom $Cr(CO)_5NH_3$ molekülünde x, y ve z eksenlerine uzanan O-C-Cr atomlarının konumunu kartezyen koordinatlarında tanımlarken, NH_3 grubu için ise içsel koordinatları tercih ettik.

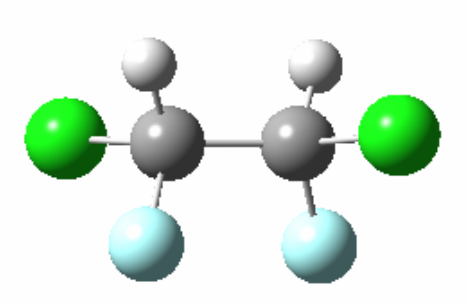
0 1
Cr 0 0.00 0.00 0.00
C 0 1.93 0.00 0.00
C 0 -1.93 0.00 0.00
C 0 0.00 1.93 0.00
C 0 0.00 -1.93 0.00
C 0 0.00 0.00 1.93
O 0 3.07 0.00 0.00
O 0 -3.07 0.00 0.00
O 0 0.00 3.07 0.00
O 0 0.00 -3.07 0.00
O 0 0.00 0.00 -3.07
N 0 0.00 0.00 2.27
H 12 R 1 A 2 0.0
H 12 R 1 A 13 D
H 12 R 1 A 13 -D

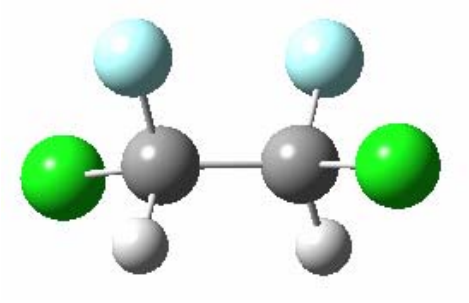
Variables:
R=1.02
A=115.0
D=120.0

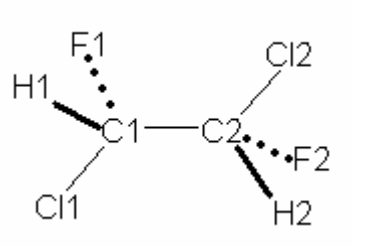


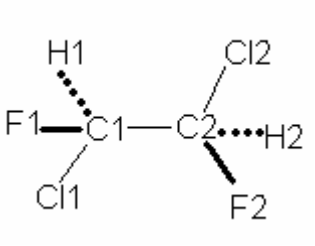
Şekil 7.2: Amonyum Pentakarbonilkrom $Cr(CO)_5NH_3$ Molekülü

Başka bir örnek Şekil 7.3 te gösterilen 1,2 Dichloro-1,2 Difluoroethane için sembolik Z-matrisidir.









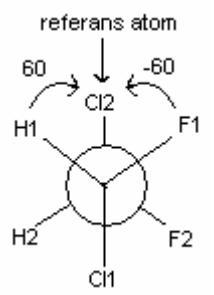
Şekil 7.3.a: RR İzomeri

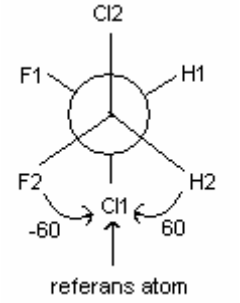
Şekil 7.3.b: SS İzomeri

İlk olarak RR izomerinin Z-matrisini oluşturacağız. Önemli bir referans olarak Cl-C-C-Cl düzlemini kullanacağız. Karbon ve klorların konumunu tanımlayan satırlar şöyledir:

C1
C2 C1 1.53
Cl1 C1 1.76 C2 109.5
Cl2 C2 1.76 C1 109.5 Cl1 180.0

Flor ve hidrojenlerin dihedral açılarını belirlemede Newman projeksiyonundan yararlanılır. RR izomerinin diyagramları aşağıdadır:





Soldaki gösterimde C1 karbonu öne yerleşmiştir. Bu atoma (C1) bağlı olan flor ve hidrojen için koordinatlar şöyledir:

F1 C1 1.37 C2 109.5 Cl2 -60.0
H1 C1 1.09 C2 109.5 Cl2 60.0

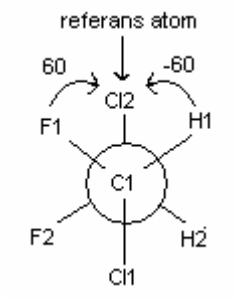
Benzer şekilde sağdaki Newman projeksiyonunda ise C2, C1'in önüne yerleşmiştir. Bu sebeple Z-matrisinin son iki satırı:

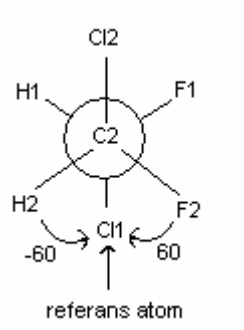
F2 C2 1.37 C1 109.5 Cl1 -60.0
H2 C2 1.09 C1 109.5 Cl1 60.0

1,2 Dichloro-1,2 Difluoromethane'nin RR izomeri için tam Z-matrisi aşağıdaki gibidir:

0 1
C1
C2 C1 1.53
Cl1 C1 1.76 C2 109.5
Cl2 C2 1.76 C1 109.5 Cl1 180.0
F1 C1 1.37 C2 109.5 Cl2 -60.0
H1 C1 1.09 C2 109.5 Cl2 60.0
F2 C2 1.37 C1 109.5 Cl1 -60.0
H2 C2 1.09 C1 109.5 Cl1 60.0

SS formunda her bir karbon üzerindeki flor ve hidrojenlerin konumları birbiri ile yer değiştirmiştir. Yine Cl-C-C-Cl düzlemini referans alacağız. SS formu için Newman projeksiyonları ve Z-matrisi aşağıdaki gibidir:





0 1
C1
C2 C1 1.53
Cl1 C1 1.76 C2 109.5
Cl2 C2 1.76 C1 109.5 Cl1 180.0
F1 C1 1.37 C2 109.5 Cl2 60.0
H1 C1 1.09 C2 109.5 Cl2 -60.0
F2 C2 1.37 C1 109.5 Cl1 60.0
H2 C2 1.09 C1 109.5 Cl1 -60.0

7.2. GEÇİŞ YAPISI OPTİMİZASYONU İÇİN TEMEL BİLGİLER

İyi bir geometri optimizasyon (minimizasyon veya geçiş yapısı optimizasyonu) programı koordinat sistemi dikkate alınmaksızın yakınsaması gerektiği halde, bir çok optimizasyon işlemleri koordinat sistemi biraz özenli kurulduğunda daha hızlı yakınsar. Optimizasyon sürecinde koordinatlar arasındaki kuvvetli çiftlenme zorluklara sebep olur. ***Kuvvetli çiftlenme***, molekül tanımlamalarında kullanılan bazı parametrelerin hata getirisinden, tanımlamada kullanılan diğer değişkenlerin de fazlasıyla etkilenmesidir. Özellikle çevrimsel moleküller, yapısı gereğince içsel koordinatların kuvvetli çiftlenmelerine maruz kalır ve koordinat fazlalığından dolayı ilave zorluklar içerirler. Geçiş yapıları bazen oldukça esnektirler ve bu esnek modlarla geçiş vektörü arasındaki çiftlenme ilave problemlere sebep olabilir [31].

Birçok program geometrinin tanımlanmasında kullanılmak amacıyla gerçek atomlara ilave olarak, sanal atom kullanılmasına da imkân verir. Sanal atomlar baz fonksiyonuna veya herhangi bir yüke sahip değildirler. Sadece geometrinin tanımlanmasına yardımcı olmak için kullanılırlar. Böylelikle daha uygun bir uzunluk ve açılar seti oluşturulabilir. Sanal atomlar atom numarası veya özel atomik sembollerle tanımlanır (Örneğin Gaussian'de X veya -1 ile gösterilir).

Aşağıdaki bazı molekül sınıfları üzerinde, sanal atom kullanımı yararlıdır:

Lineer moleküller (180 derecelik valans açısından kurtulmak için).

İnversiyona maruz kalan moleküller (giren moleküllerden, ürün moleküllere giden tüm yolun aynı z-matrisi ile izlenebilmesi için).

Çevrimsel moleküller (kuvvetli çiftlenmeye maruz kalan koordinatların çiftlenmesine engel olmak için).

Geçiş yapıları (geçiş vektörünü, kalan koordinatlardan ayırmayı kolaylaştırmak için).

Optimizasyon programlarının birçoğu geometriyi kurmak için kullanılan açı ve uzunluk değerleri üzerine sınırlamalar koymuştur. Uzunlukların genellikle pozitif olması gerekir. Valans açısı 0^0'den büyük, 180^0'den küçük olmak zorundadır. Dihedral açı ise (–180, +180) derece veya (-360, +360) derece arasında olmalıdır.

7.2.1. İçsel Koordinatlar, Simetri ve Sanal Atomlar

İçsel koordinat sistemini kurmada, simetriye sahip moleküller için yararlı bir yol izlenebilir [32]. İçsel koordinatların birbiri ile bağlantısı tanımlanırken ve sanal atomlar yerleştirilirken molekülün simetrisi dikkate alınır ise, hesaplama süreci için zaman ve sonuç itibariyle büyük kazanç sağlanmaktadır. Örneğin çevrimsel moleküller kuvvetli çiftlenmeli koordinat sistemine yol açabilirken, eğer yeterli bir simetri varsa çiftlenmemiş koordinat sistemi oluşturulabilir. Koordinat sistemini tanımlama esnasında aşağıdaki bilgileri kullanmak oldukça kolaylık sağlayacaktır.

3 veya 4'den daha fazla atomlu ve simetriye sahip moleküllerde simetri avantajından yararlanmak için en yüksek simetri elemanı üzerindeki atomu 1. atom olarak tanımlamak en iyi yoldur. Şimdi olası simetri durumlarını ele alalım:

a) İnversiyon merkezinde bir atom varsa, ilk tanımlanacak atomu, iki veya daha fazla dönme ekseninin kesişme noktasına ya da bir eksen ve bu eksene dik düzlemin kesişme noktasına yerleştirmelidir (SH_6'daki S atomu birinci atom olarak tanımlanmalıdır). Eğer simetri merkezinde bir atom yok ise, o noktaya bir sanal atom yerleştirilmelidir (örneğin Propen C_3H_6 molekülünün ortasına bir sanal atom yerleştirilir).

b) Eğer dönme eksenleri var ise, en yüksek dereceli ekseni üzerindeki atomlar ilk olarak tanımlanır. Eksen üzerinde sadece bir atom var ise, bir tane de sanal atom ilave edilir (NH_3'de olduğu gibi). Kapalı halka gibi durumlarda, ekseni tanımlamak için iki tane sanal atom gereklidir (Propen C_3H_6 molekülünde olduğu gibi).

c) Sadece bir simetri düzlemi var ve başka hiçbir simetri elemanı yoksa, düzlem üzerinde en az iki, tercihen üç atom belirlenir (H_2NOH molekülündeki N, O ve H gibi). Şayet düzlemde 2 veya 3'den daha az atom varsa düzlemi tanımlamak için yeteri kadar sanal atom ilave edilir.

Moleküldeki diğer atomları tanımlamada ise, özdeş simetri setlerini gruplara ayırmak kolaylık sağlar (Örneğin, Propen C_3H_6 molekülünde 3 tane karbon (C) bir seti, 6 tane hidrojen (H) diğer bir seti oluşturur). Özdeş simetri setindeki her bir atom için:

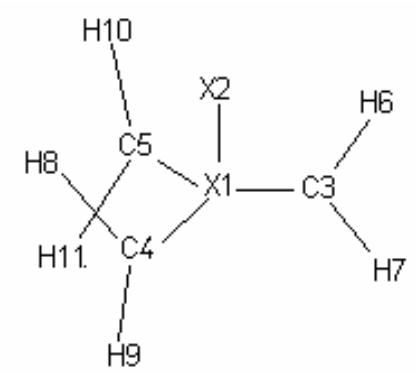
d) Bağ uzunlukları ve açılar, özdeş simetri yolları ile tanımlanır (CH_3F'de her bir H, C'na bağlı ve F ile bir açı yapar).

e) Özdeş bağ uzunlukları, valans açılar ve dihedral açılar için aynı değişken adı kullanılır.

Örneğin üç atomlu, hemen hemen lineer bir molekül (HOCN Siyanik asit gibi) bir yalancı atomla tanımlanabilir. Böylece valans açısı (yaklaşık 180 derece) üzerindeki kısıtlama sorununu da aşmış oluruz.

Örneğin sanal atom ve simetri kullanımını örneklemek için Propen $\mathbf{C_3H_6}$ molekülünün sembolik Z-matrisi şu şekildedir**.**

X
X 1 1.0
C 1 RCX 2 90.0
C 1 RCX 2 90.0 3 120.0
C 1 RCX 2 90.0 3 240.0
H 3 RCH 1 AXCH 2 0.0
H 3 RCH 1 AXCH 2 180.0
H 4 RCH 1 AXCH 2 0.0
H 4 RCH 1 AXCH 2 180.0
H 5 RCH 1 AXCH 2 0.0
H 5 RCH 1 AXCH 2 180.0



Şekil 7.4: Propen C_3H_6 Molekülü

RCX=0.8735, RCH=1.072, AXCH=122.6

7.2.2. İçsel Koordinatların Sayısı ve Tam Optimizasyon

Simetriye sahip olmayan n atomdan oluşmuş bir molekülün 3n-6 tane içsel koordinatı vardır. Tam optimizasyonda 3n-6 serbestlik derecesinin hepsi değiştirilmek zorundadır.

Optimizasyon işlemlerinde sık sık karşılaşılan zorluklardan bir tanesi gerektiğinden az sayıda ya da fazla sayıda koordinat tanımlanmasıdır. Çok az (yetersiz) sayıda koordinat girişi molekülün geometrisi üzerinde bir kısıtlamaya neden olur ve hesaplama süreci tam optimizasyondan daha kısa adımda sonuçlanır. Çok fazla sayıda koordinat girişi ise içsel koordinatların sayısında fazlalık oluşturur. Bu fazlalıklar, Hessian matrisinde sıfır özdeğerlere götürerek optimizasyon işleminin kötü sonuçlanmasına neden olur. Şayet simetri ve sanal atom yoksa Z-matrisi girişi 3n-6 tane parametre içerir ve tam optimizasyonda hepsi değiştirilmek zorundadır. Sanal atom kullanıldığında, Z-matrisi parametrelerinin bazıları fazlalıktır ve sabit

tutulmak zorundadır. Bunun için de bu parametreler molekül girişinde belirtilmek zorundadır [31].

Eğer molekül herhangi bir simetriye sahipse, optimize edilecek 3n-6'dan daha az sayıda parametre vardır. Optimize edilen parametrelerin sayısı molekülün normal titreşim modlarının simetrisinden belirlenebilir [31]. Sadece tümüyle simetrik titreşim modlarındaki yer değiştirmeler molekülün simetrisini koruyacak, aksine simetrik olmayan modların herhangi biri boyunca yer değiştirme ise molekülü daha düşük bir simetriye çevirecektir. Buradan yola çıkılarak, verilen bir simetrideki molekülün tam optimizasyonuna dâhil edilmesi gereken serbestlik derecesi sayısı, tümüyle simetrik titreşim modları sayısına eşittir.

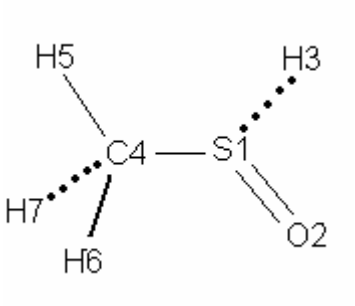
7.2.3. İçsel Koordinatlar Arasında Kuvvetli Çiftlenme

Optimizasyon işlemlerinde karşılaştığımız problemlerin birçoğu koordinat sisteminin kötü seçiminden kaynaklanmaktadır. Molekül tanımlamalarında, sert (stiff) modlarla, esnek, kolay bükülen (flexible) modlar arasındaki çiftlenme en asgari değerde tutulmalıdır. Benzer şekilde geçiş seviyelerinde, geçiş vektörünü oluşturmak için mümkün olduğunca az sayıda koordinat kullanılmalıdır. Kötü seçilmiş bir koordinat sistemine karşı, daha iyi seçilmiş sistemler hakkında özel beyanlarda bulunmak zordur. Fakat genellikle bir koordinat sistemini geliştirmek için, simetrinin sağladığı kolaylıklardan ve makul seçilmiş sanal atomlardan yararlanılır.

Bağ uzunlukları ve bağ açıları kullanılarak bir içsel koordinat sistemi tanımlamak, çevrimsel olmayan moleküller için Z-matrisi formatında oldukça kolaydır. Fakat burkulma modlarına sahip ve yaklaşık düzlemsel trigonal merkezi olan moleküllerde daha dikkatli olunmalıdır. Aşağıdaki örnek Metil Sülfoksit CH_3SHO molekülündeki metil dönmesi problemini örneklendirir. Metil grubundaki hidrojenlerden her biri SO bağına bir dihedral açı ile tanımlanabilirdi. Fakat bu tanımlama, optimizasyon esnasında metil grubu dönmeye maruz kaldığında, üç dihedral açının hepsinin değişmesini gerektirecekti. Oysa alternatif olarak tüm metil grubunun dönmesini tanımlamak için basit bir dihedral açı kullanılabilir. Böylelikle esnek mod (metil dönmesi), sert moddan (HCH bend) ayrılmış ve kuvvetli

çiftlenimin önüne geçilmiş olunur. Aynı düşünce tarzı dönme özelliği gösteren herhangi bir gruba uygulanabilir.

Şekil 7.5 te görülen Metil Sülfoksit (CH_3SHO) için iki farklı sembolik Z-Matrisi verilmiştir.

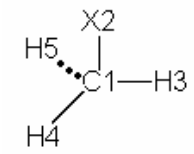


Şekil 7.5: Metil Sülfoksit (CH_3SHO)

a)Kuvvetli çiftlenmeli metil dönmesi	b)HCH açısı ile ayrılan metil dönmesi
S	S
O 1 RSO	O 1 RSO
H 1 RSH 2 AOSH	H 1 RSH 2 AOSH
C 1 RSC 2 AOSC 3 DHOSC	C 1 RSC 2 AOSC 3 DHOSC
H 4 RCH1 1 ACH1 2 BCH1	H 4 RCH1 1 ACH1 2 BCH1
H 4 RCH2 1 ACH2 2 BCH2	H 4 RCH2 1 ACH2 5 DCH2
H 4 RCH3 1 ACH3 2 BCH3	H 4 RCH3 1 ACH3 5 DCH3

Piramit biçimindeki CH_3 molekülünün optimizasyon boyunca düzlemsel kalmasının nasıl sağlanacağını gösteren Z-matrisi verilmiştir. Yaklaşık düzlemsel bir geometriyi tanımlamak için 3 valans açısı kullanılırsa (a), açılardaki küçük bir değişim düzlemsel yerleşimde büyük bir bozulmaya sebep olacaktır. Fakat, C3 ekseni üzerine bir sanal atom yerleştirilirse BXCH değişkeni tüm inversiyon sürecini pürüzsüz bir şekilde tanımlayabilir.

a) Gizli problemli koordinatlar	b) Daha iyi koordinatlar
C	C
H 1 RCH	X 1 1.0
H 1 RCH 2 AHCH	H 1 RCH 2 BXCH
H 1 RCH 2 AHCH 3 AHCH 1	H 1 RCH 2 BXCH 3 120.
	H 1 RCH 2 BXCH 3 240.

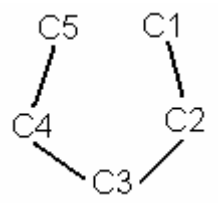


Şekil 7.6: Metil (CH_3)

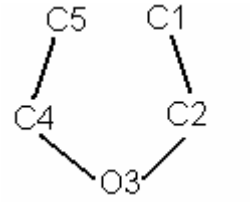
Çevrimsel molekülleri tanımlamak, çevrimsel olmayanlardan önemli ölçüde daha zordur. Çünkü doğal valans koordinatlar çevrimsel moleküllerde kaçınılmaz fazlalıklara sahiptirler. Şekil 7.7 ve Şekil 7.8 deki iki örnek düzlemsel halka modellerinin (C_5, C_4O, C_3NO) her biri için iki koordinat sistemini içerir. Eğer halka biçimindeki molekül, atomların uzun bir zinciri olarak tanımlanırsa, bağların ya da açıların herhangi birindeki değişim, kapalı halka uzunluğunu değiştirecek ve bu değişim her bir atom tanımlanmasında daha da katlanacak, böylelikle kuvvetli çiftlenmeli koordinat sistemi ortaya çıkacaktır. Her bir durum için ikinci koordinat sisteminde ise (b) mümkün oldukça aynı atomlar referans olarak alınmıştır. Dolayısı ile bu tanımlama daha az çiftlenmeli bir sistem olup, daha iyi bir giriş seçimidir.

Şekil 7.7 deki beş üyeli halkalar için kuvvetli çiftlenmeli koordinat sistemleri

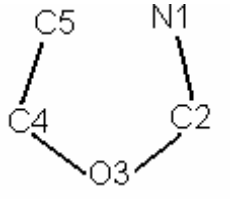
a)C_5 (D5h simetrisi)	b)C_4O (C2v simetrisi)	c) C_3NO (Cs simetrisi)
C	C	N
C 1 R	C 1 R1	C 1 R1
C 2 R 1 108.	O 2 R2 1 A2	O 2 R2 1 A2
C 3 R 2 108. 1 0.	C 3 R2 2 A3 1 0.	C 3 R3 2 A3 1 0.
C 4 R 3 108. 2 0.	C 4 R1 3 A2 2 0.	C 4 R4 3 A4 2 0.



Şekil 7.7.a



Şekil 7.7.b



Şekil 7.7.c

Şekil 7.8 deki beş üyeli halkalar için daha az çiftlenimli koordinat sistemleri

a)C_5 (D5h simetrisi)

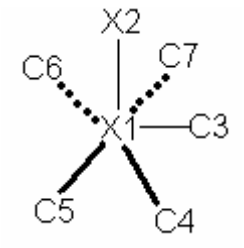
X
X 1 1.
C 1 R 2 90.
C 1 R 2 90. 3 72.
C 1 R 2 90. 3 144.
C 1 R 2 90. 3 216.
C 1 R 2 90. 3 288.

b)C_4O (C2v simetrisi)

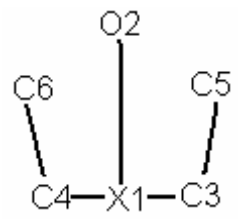
X
O 1 R1
C 1 R2 2 90.
C 1 R2 2 90. 3 180.
C 3 R3 1 A3 2 0.
C 4 R3 1 A3 2 0.

c) C_3NO (Cs simetrisi)

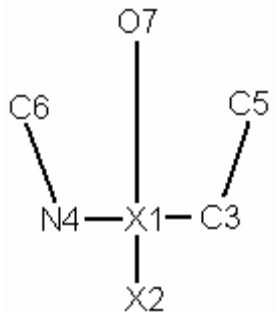
X
X 1 1.
C 1 R1 2 90.
N 1 R1 2 90. 3 180.
C 3 R2 1 A2 2 180.
C 4 R3 1 A3 2 180.
O 1 R4 3 A4 2 180.



Şekil 7.8.a



Şekil 7.8.b



Şekil 7.8.c

Koordinatlar arasındaki çiftlenme, özellikle geçiş yapısı optimizasyonları için sıkıntıya sebep olabilir. Bu sebeple geçiş vektörü, mümkün olduğunca az koordinatla temsil edilmelidir (tercihen 1 ya da 2 koordinatla). Aynı zamanda geçiş vektörünün koordinatları ile kalan koordinatlar arasındaki çiftlenme de en asgari değerde tutulmalıdır. Şekil 7.9 da HCN izomerizasyonu için iki koordinat sistemi gösterilmiştir. İlk durumda (a) geçiş vektörü, hem HCN bükülmesini hem de CH gerilmesini içerir. Fakat ikinci durumda ise (b) geçiş vektörü baskın bir şekilde XH yer değiştirmesine bağlıdır.Bazı reaksiyonlar için koordinat sistemini kurmak kolaydır. Örneğin S_N2 reaksiyonları, ayrılmalar (abstractions) ve bir merkez ilave (one center addition) reaksiyonları için geçiş vektörü üzerinde oluşan ya da kırılan bağlar hakim durumdadır. Diğer reaksiyon tipleri olan eklenmeler, ayrılmalar ve halkalı eklenme reaksiyonları için ise koordinatların seçimi daha zordur [31]. Bu reaksiyonlar geçiş yapısı problemleri ile çevrimsel yapılar ve gevşek (loose) yapılı

komplekslerin zorluklarını birleştirirler. Şekil 7.10 da Formaldehit'ten (H_2CO) H_2'nin ayrılmasında, hidrojenler C-O bağına bir açı ve karbona (C) olan uzaklık verilerek tanımlanabilirdi. Bu tanımlama, H_2'nin küçük bir dönme işleminde 2 uzaklık ve 2 açının birlikte değişimini gerektirirdi. Fakat beraberinde verilen alternatif koordinat sistemi ise bu problemi giderip, çiftlenmeyi daha aza indirger (Özellikle CX ve XH uzunlukları ile).

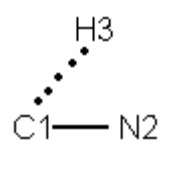
HCN----->HNC Reaksiyonu için sembolik Z-matrisi

a) Basit koordinatlar

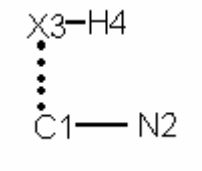
C
N 1 RCN
H 1 RCH 2 AHCN

b)Daha iyi koordinatlar

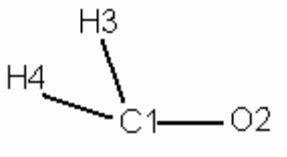
C
N 1 RCN
X 1 RCX 2 90.
H 3 RXH 1 90. 2 0.



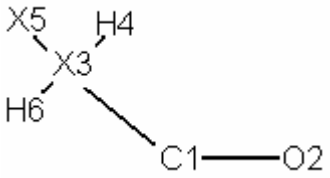
Şekil 7.9.a



Şekil 7.9.b



Şekil 7.10.a



Şekil 7.10.b

a) Basit koordinatlar

C1
O2 1 RCO
H3 1 RCH1 2 ACH1
H4 1 RCH2 2 ACH2

b) Daha iyi koordinatlar

C1
O2 1 RCO
X3 1 RCX 2 AOCX
H4 3 RXH 1 ACXH 2 0.
X5 3 1. 4 90. 1 180.
H6 3 RXH 5 90. 4 180.

7.2.4. Bağ Uzunlukları ve Açılar İçin İlk Tahminler

Optimizasyonu hızlandırmanın en basit yollarından biri geometri için en iyi tahminde bulunmaktır. Bağ uzunlukları ve bağ açıları için ilk değerler aşağıda verilen bir çok kaynaktan temin edilebilir:

a-) Standart geometriler: Denge geometrilerinin kapsamlı bir alanı için standart bağ uzunlukları ve bağ açılarının çeşitli derlemeleri mevcuttur [33,34]. VSEPR teorisi ve biraz kimyasal sezgi ile bu standart değerler, daha iyi tahmin vermek için uygun bir şekilde değiştirilebilir. Fakat geçiş yapısını tanımlamada reaksiyon süreci boyunca değişikliklere maruz kalan koordinatlar için bu şekilde standart değerler seti kurmak mümkün değildir.

b-) Deneysel kuvvet alanı hesaplamaları: Moleküler mekanik hesaplamaları ile bağ tipleri ve molekül çeşitleri biraz sınırlı olsa da, optimize geometrinin enerji minimumları için iyi tahminler verilir [35]. Özellikle de çevrimsel sistemlerin ve sterik etkileşmelerin önemli olduğu durumlarda bu hesaplamalar daha iyi sonuçlar verir. Fakat elektronik faktörlerin geometriye hâkim olduğu durumlarda bu metotlar biraz daha dikkatle kullanılmalıdır.

c-) Yarı deneysel MO Hesaplamaları: Bazı yarı deneysel MO programları, optimize geometriyi minimum baz setli *ab initio* hesaplamaları kadar iyi tahmin eder. *Ab initio* hesaplamaları için yarı deneysel optimize geometriler kullanılırken, farklı metotların bilinen kusurları da göz önünde tutulmalıdır [36,37,38].

d-) Daha düşük seviyeli Ab initio hesaplamaları: Küçük baz setleri, elektron korelasyonu ve/veya daha büyük baz setli hesaplamalara uygulandığında, bu küçük baz setlerinin çeşitli kusur ve kısıtlamaları da dikkate alınmalıdır [1].

e-) Kuantum kimyasal veri tabanları: Moleküllerin oldukça kapsamlı bir türü son 10-20 yıldan beri optimize edilmektedir. Yapıların (geometrilerin) oldukça büyük bir sayısı programlardan elde edilebilir veya Carnegie-Mellon Kuantum Kimya Arşivindeki [39,40] formları araştırılıp, bunlara ulaşılabilir. Ayrıca bu veri tabanları söz konusu molekülün oluşturulabilmesi için geometrik çatısı hakkında da mükemmel bir kaynaktır.

f-) Deney: X-ışını, mikrodalga ve elektron kırınımı gibi deneylerle elde edilen yapılar, geometri optimizasyonu için oldukça iyi başlangıç noktası olurlar. Fakat genellikle, teorik çalışılan yapılar için bunlar elde edilemez.

7.2.5. Geçiş Yapısına Gittikçe Yaklaşma

Bir geçiş yapısı herhangi bir problem olmaksızın doğrudan optimize edilebilir. Özellikle de Hessian'ın ilk tahmini uygun bir negatif özdeğere sahipse. Fakat bir geçiş yapısının yakınsaması bazen, bir minimum optimizasyonundan daha iyi bir başlangıç geometrisi gerektirebilir. Zor durumlar için standart geometriler ve kimyasal sezgi, geçiş yapısı optimizasyonu için yeterince iyi tahminler üretmeyebilir. Bu noktada, geçiş yapısına gittikçe yaklaşmak için literatürde farklı teknikler tartışılmıştır [41]. Bu metotların bazıları artan tecrübe sırasına göre aşağıda özetlenmiştir:

i) Potansiyel Yüzey taraması (Potential Surface Scan) : Bir reaksiyon yolu boyunca bir eyer noktasının konumu hakkında biraz şüphe mevcutsa, sadece enerji ya da enerji ve gradyent hesaplamalarının bir serisi, geçiş yapısı bölgesini yaklaşık olarak tespit etmede yararlı olabilir. Şayet reaksiyon yolunda birden fazla koordinat önemli (ön planda) ise yani reaksiyon süreci boyunca büyük değişim gösteren birden fazla koordinat varsa, bu koordinatların küçük bir noktalar kümesinin (a small grid of points) enerji hesabı yapılmak zorunda kalınabilir.

ii) Lineer Eşzamanlı Geçiş (LST)[42] : Bu yaklaşımda reaksiyon yolu atomlar arası uzaklıklar uzayında düz bir çizgi olarak yaklaştırılır (Bu yaklaşım, kartezyen ve içsel koordinatlarda kavisli bir yola karşılık gelir). Bir geçiş yapısı tahmini bu tek boyutlu yol boyunca bir maksimum bulma vasıtasıyla elde edilebilir [31].

iii) Özvektör Takibi (Eigenvector Following), Vadi Boyunca Takip(Walking up Valleys) ve Koordinat Takibi (Coordinate Driving) Metotları[43-45]: Bu metotlar minimumlardan geçiş durumuna doğru reaksiyon yolunu takip etmeye çalışır. Koordinat takibi yaklaşımında reaksiyon yoluna hükmeden koordinatın değeri her bir adımda arttırılır. Kalan koordinatlar ise minimize edilir. Özvektör takibi (EF) yaklaşımında ise adımlar seçilen bir vektör

boyunca (genellikle en küçük özdeğerli özvektör seçilir) tepeye (geçiş yapısına) doğru daraltılır. Şayet metot Hessian'ı her adımda yeniden hesaplamayı gerektirirse, oldukça zahmetli olur. Her iki metottaki düşünce de geçiş yapısına doğru en sığ (yüzeysel) yolu kurmaktır. Fakat geçiş yapısı bu yol üzerinde değilse her iki metot da geçiş yapısını kaçırabilir (bulamayabilir).

Geçiş yapısı için makul bir ilk tahmin elde edildikten sonra, uygun bir gradyent optimizasyon metodu, optimize geometriyi bulmak için kullanılabilir. İlk tahmin bir potansiyel yüzey taraması ya da bir LST hesaplaması vasıtasıyla elde edilmişse, geçiş yapısını optimize etmek için iki (veya daha fazla) işlem uygulanır. Birincisi; geçiş vektörüne karşılık gelen koordinatlar dondurulur ve kalan koordinatlar minimize edilir. Bu, molekülün reaksiyon yoluna biraz daha yaklaşmasına neden olur. İkinci adım ise, bütün koordinatların değiştirildiği tam bir geçiş yapısı optimizasyonudur.

7.2.6. Kararlı Noktaları Test Etme

Bir optimizasyonda bulunan herhangi bir kararlı noktanın aradığımız özelliklere sahip olup olmadığını test etmeliyiz. Bunu, ya o noktanın sanal (negatif) frekans sayısına, ya da negatif özdeğerlerine bakarak yapabiliriz. Örneğin bir minimumun hiç negatif özdeğeri yokken, bir geçiş yapısı bir tane sanal frekansa sahip olmalıdır. Bu sonuç, ya tam Hessian matrisin hesaplanması (sayısal veya analitik olarak), ya titreşim frekanslarının hesabı veya matrisin köşegenleştirilmesi ile elde edilebilir [31]. Bir optimizasyonda elde edilen yaklaşık Hessian'ın kararlı noktayı test etmek için yeterli olmadığına dikkat etmeliyiz!. Dahası bu yaklaşık Hessian daha düşük simetrili yapılara doğru olan yer değiştirmeler hakkında herhangi bir bilgi içermez. Eğer kararlı nokta, yanlış negatif özdeğer sayısına sahipse(örneğin geçiş yapısı için 3 sanal frekans), doğru negatif özdeğere sahip ve daha düşük enerjili bir kararlı nokta kötü (offending) özvektör boyunca molekülü değiştirmek ve yeniden optimize etmek vasıtasıyla bulunabilir. Bu genelde daha düşük enerjili formda bir Z-matrisinin yazılmasını gerektirir ve sonucunda ise daha düşük simetrili bir yapıya götürür.

Potansiyel enerji yüzeyi eğer çok sığ (yüzeysel) değilse, bir hesaplama seviyesinde bulunan kararlı noktayı test etmek için kullanılan yaygın bir uygulama vardır. Daha fazla baz fonksiyonu ve/veya elektron korelasyonu ilavesinin, kararlı noktanın doğasını değiştirmeyeceği farz edilerek, öncelikle düşük bir teorik seviyede kararlı noktanın konumu tespit edilir. Zayıf bağlı kompleksler, çok esnek geçiş yapıları ve karışık konfigürasyonel geçiş yapıları, bu uygulama için istisnai durum olabilirler. Şayet sonuç hakkında herhangi bir şüphe mevcut ise, optimizasyonda kullanılan hesaplamanın daha yüksek teorik seviyesinde kararlı nokta test edilmelidir.

Geçiş yapıları için aynı zamanda, eyer noktasının (TS), doğru giren ve ürün moleküllerini birleştirdiğinden emin olmak adına, negatif özdeğerli vektörün doğasını (negatif özdeğerli titreşim modunu) kontrol etmek de önemlidir. Bazı reaksiyonlar için eyer noktasının, ilgilenilen reaksiyon için uygun geçiş yapısı olup olmadığı, geçiş vektöründen kolaylıkla anlaşılamaz. Böyle durumlarda bir geçiş yapısının gerçek reaksiyon yolu üzerinde olup olmadığını test etmek için, eyer noktasından giren ve ürün moleküllerine doğru ilerleyen reaksiyon yolu takibi yapmak gerekli olabilir. Reaksiyon yolu takibi için birçok algoritma yayınlanmıştır [46-50]. En yararlı olanı, Gonzalez ve Schlegel tarafından yayınlanan son metottur [50].

7.2.7. Gaussian 03 Programında Geçiş Yapısı Optimizasyon Metotları

Gaussian 03 paket programı, geçiş yapılarını optimize etmek için iki farklı metot sunar. Bunlardan bir tanesi, birkaç farklı algoritmanın kombinasyonu olan STQN metodu. Bir diğeri ise Bern algoritmasını kullanan metottur.

7.2.7.1. STQN Metodunu Kullanan Geçiş Yapısı Optimizasyonları

H.B.Schlegel ve arkadaşları tarafından hazırlanan bu metot, geçiş seviyesinin karesel bölgesine yaklaşmak için karesel eş zamanlı geçiş QST yaklaşımını, daha sonra da optimizasyonu tamamlamak için Quasi-Newton (QN) veya EF algoritmasını kullanır. Minimizasyonda olduğu gibi burada da default hesaplaması

fazla olan içsel koordinatlarda yapılır. Bu metot, Hessian matrisin deneysel bir tahmini ve uygun bir başlangıç yapısı varsa, yararlı bir şekilde yakınsar.

STQN metodu ***QST2*** ve ***QST3*** anahtar kelimelerini içerir. *QST2* anahtar kelimesi giriş olarak giren ve ürün moleküllerin molekül tanımlamalarını isterken, *QST3* anahtar kelimesi sırasıyla giren moleküller, ürün moleküller ve geçiş durumunun başlangıç yapısının molekül tanımlamalarını ister. Dikkat edilmesi gereken nokta, *bu tanımlamalardaki atomların sırası, bütün molekül tanımlamalarında aynı olmak zorundadır* [30].

Birçok benzerliklerine rağmen bu metot, geçiş yapılarını belirleyen LST metodundan çok farklıdır. *Opt=QST2* anahtar kelimesi fazla olan içsel koordinatlarda giren ve ürün molekülleri arasındaki orta nokta olarak alınan geçiş yapısı için bir tahmin üretir. Daha sonra bu başlangıç yapısını birinci derece eyer noktasına optimize eder. LST metodu ise sadece, bu iki yapıyı birleştiren yol boyunca maksimum noktayı belirler (Gerçek reaksiyon yolu LST yolundan genellikle farklı olduğundan, geçiş yapısının LST tahmini, gerçek geçiş yapısından daha yüksek enerjidedir ve geçiş yapısının karesel bölgesinin dışında olabilir) [31]. Yani LST metodu özel bir kararlı noktayı değil, sadece bir maksimum noktayı belirler. Oysa *QST2* ve *QST3* anahtar kelimeleri uygun geçiş durumlarını belirlerler. Dolayısıyla STQN metodu geçiş yapısı optimizasyonu için çok daha idealdir.

7.2.7.2. Bern Algoritmasını Kullanan Geçiş Yapısı Optimizasyonları

Bern optimizasyon programı minimizasyon işlemi dışında, içsel koordinatları kullanarak bir eyer noktası optimizasyonu da yapabilir. Bu süreci çalıştırmak, geçiş durumları için ***Opt=TS***, herhangi bir eyer noktası için ise ***Opt(Saddle=N)*** anahtar kelimesini kullanmayı gerektirir.

Bir lokal minimumun aranmasında (minimizasyon) Bern algoritması, hızlı ve güvenilir sonuçlar için lineer arama adımları ve dağılım fonksiyonu optimizasyonlarının (RFO) kombinasyonlarını kullanır. Bu lineer arama adımları geçiş yapısı araştırmasına uygulanamaz. Geçiş durumu optimizasyonları yüzeyin eğriliğine karşı son derece duyarlıdır. Bu sebeple bir geçiş durumu optimizasyonu

reaksiyon yolunun eğrilik bilgisini (Hessian'nın negatif özdeğerlerini) belirleme adına, daima yukarıda tanımlanan seçimlerin biri (*QST2*, *QST3, Opt=TS*, *Opt(Saddle=N))* kullanılarak başlatılmalıdır. Tam bir ikinci türev matrisi (Hessian) olmaksızın ilk adım, koordinat sistemi seçimine bağlıdır. Böyle durumlarda 1 veya 2 tane Z-matrisi değişkenine karşılık gelen reaksiyon koordinatını tanımlamak en iyi yoldur.

Optimizasyonun, doğru eğriliğe sahip olduğu sanılan bir bölgede başladığı ve istenmeyen bir bölgeye doğru ilerlediği uç durumlarda *Opt=CalcAll* seçimi yararlı olabilir. Bu seçim, optimizasyonun her adımında Hessian matrisin hesaplanmasını gerektirir ki; bu oldukça zahmetli bir süreçtir. Fakat, her noktada alınan doğru ikinci türevlerle ilerleyen bu tam optimizasyon süreci genellikle doğru eğrilik bölgesindeki kararlı bir noktaya ulaşır.

Bern optimizasyon programı default durumunda, geçiş seviyesi optimizasyonunun her bir adımında yaklaşık ikinci türev matrisin eğriliğini (negatif özdeğerleri sayısı) kontrol eder. Şayet bu sayı doğru değilse (örneğin geçiş yapısı için 1 değilse) yapılan iş düşürülür. Bir minimum araştırmasının, RFO algoritması ve en dik eğim (steepest descent) bölümleri içermesi sebebiyle başarı şansı çok daha yüksektir. Oysa geçiş yapısı optimizasyonunda, başlangıç noktasının eğriliği (negatif özdeğer sayısı) yanlışsa başarı şansı daha azdır. Bununla birlikte *NoEigenTest* seçimi ile bu ortadan kaldırılabilir. Bu seçim Bern optimizasyonlarında yüzeyin eğriliğini test etmede kullanılır. *NoEigenTest* seçimi kullanılırsa *MaxCycle* için küçük bir değer vermek daha uygundur (örneğin 5). Böylelikle birkaç adımdan sonra yapı kontrol edilir.

7.2.8. Optimizasyon Başarısız Olduğunda Denenmesi Gereken Durumlar

Optimizasyon işlemleri birçok sebeple kötü sonuçlanabilir. Bir geçiş yapısı araştırması ya da bir minimizasyon işlemi boyunca karşılaşılabilecek bazı durumlar aşağıda sıralanmıştır. Bu durumların olası sebepleri verilip, çözümler önerilmiştir (Fakat önerilen çözümlerin işe yarayacağı garantisi yoktur).

- Fazla büyük kuvvetler:

Bu durum normalde bir problem değilken, girişte bir hata işareti verebilir. Bu durumda ya başlangıç geometrisi kötü verilmiştir. Ya da koordinat sistemi seçimi isabetli değildir. Bu durumlarda ya daha iyi bir başlangıç geometrisi oluşturulur ya da optimizasyonun kötü ilerlemesine sebep olan kuvvetli çiftlenmeye engel olacak şekilde, yeniden bir Z-matrisi oluşturulur.

❖ Bir minimizasyon boyunca Hessian'ın negatif özdeğerleri olması: Bu iki duruma işaret eder: i)Yapı bir minimum değildir. ii)Hessian'ın güncelleştirilmesinde sayısal problemler vardır.

(i) için yapı kötü vektör boyunca daha düşük enerjili bir yapı elde etmek için yeniden düzenlenir ve optimizasyon sürdürülür.

(ii) için Hessian'ın daha iyi bir tahmini ile optimizasyon yeniden başlatılır. Problem hala devam ediyorsa negatif özdeğerli vektöre hükmeden koordinatları dondurmak (sabitlemek) gerekebilir. Kalan koordinatlar yakınsadığında dondurulmuş değişkenler serbest bırakılır. Böylelikle bütün koordinatlar optimize edilmiş olur.

❖ Bir geçiş yapısı optimizasyonu boyunca Hessian'ın çok fazla negatif özdeğeri varsa: i)Ya optimizasyon ikinci derece bir eyer noktasına yakınsıyordur. ii) Ya da Hessian'la ilgili sayısal problemler vardır.

(i) durumunda, negatif özdeğerli özvektörler incelenir. Çalışılan reaksiyon için geçiş vektörüne karşılık gelmeyen birisi seçilir. Yapı, bir minimum bulununcaya dek bu özvektör boyunca değiştirilir ve Hessian'ın yeni bir tahmini ile bu yeni geometriden geçiş yapısı optimizasyonu yeniden başlatılır (örneğin yeri değiştirilen koordinatlar için Hessian elemanları yeniden hesaplatılabilir).

(ii) durumunda, yukarıdaki gibi Hessian'ın daha iyi bir tahmini ile optimizasyon yeniden başlatılır. Minimizasyonlarda olduğu gibi, problem hala sürüyorsa optimizasyon eyer noktasına biraz daha yaklaşıncaya dek, daha esnek koordinatların bir kaçını dondurmak gerekebilir.

❖ Geçiş yapısı optimizasyonu boyunca Hessian'ın hiç negatif özdeğeri yoksa: 2 olası durum söz konusudur. Yapı ya bir eyer noktası değildir. Ya da eyer noktasının karesel bölgesine yeterince yakın değildir.

(i) durumunda geçiş yapısına gittikçe yaklaştıran aşağıdaki metotlardan her hangi bir tanesi denenebilir:

- Lineer Eşzamanlı Geçiş (LST)
- Koordinat İşletme (Coordinate Driving)
- Özvektör Takibi (Eigenvalue Following)

Daha uygun bir geçiş yapısı bulunduğunda ise, geçiş yapısı optimizasyonu için bilinen metotlardan biri kullanılabilir.

(ii) durumunda yine aynı şekilde, Hessian'ın daha iyi bir tahmini ile optimizasyon yeniden başlatılmalıdır.

❖ Hessian'ın özdeğeri fazla büyükse: Bu normalde bir problem değilken, bazen girişte bir hata sinyali verebilir. Bu durumun sebepleri

(i) Kötü bir başlangıç Hessian'ı (daha iyi bir tahmin verilir).

(ii) Hessian'ın kötü güncelleştirilmesi (Hessian'ın daha iyi bir tahmini ile yeniden başlatılır).

(iii) Kuvvetli çiftlenmeli bir koordinat sistemi (kuvvetli çiftlenmeye engel olacak şekilde Z-matrisi yeniden oluşturulur).

❖ Hessian'ın fazla küçük özdeğere sahip olması: Bu problemin birkaç olası sebebi vardır:

(i) Molekül gerçekten yüzeysel bir minimumdadır ve küçük özdeğerlere sahip olmalıdır(yakınsama kriterlerini biraz daha daraltmak gerekebilir).

(ii) İçsel koordinatların seçiminde bir fazlalık vardır (daha olası bir problemdir. Koordinat fazlalığını kaldırmak için Z-matrisini yeniden kurmak gerekir). Ya da

(iii) Hessian'la ilgili sayısal problemler vardır (Hessian'ın daha iyi bir tahmini ile optimizasyonu yeniden başlatmak gerekir).

❖ Adım sayısının çok fazla olması: Olasılıklar şunlardır:

(i) Ya, gerçekten zor bir optimizasyondur ve fazla adıma ihtiyacı vardır.

(ii) İçsel koordinatlarda bir fazlalık vardır (Z-matrisinin uygun parametreleri sabitlenip optimizasyon yeniden başlatılır).

(iii) Optimizasyonu yavaşlatan çok esnek koordinatlardan birkaç tane vardır(diğerleri yakınsayıncaya kadar esnek koordinatlar sabitlenir. Daha sonra hepsi serbest bırakılarak optimizasyon yeniden başlatılır).

(iv) Koordinat sisteminde kuvvetli çiftlenme vardır (Z-matrisi yeniden oluşturulup, optimizasyon yeniden başlatılır). Ya da

(v) Hessian'ın başlangıç tahmini oldukça kötüdür (Hessian'ın elemanlarının birkaçı yeniden hesaplatılıp, optimizasyon sürdürülür).

❖ Bir optimizasyon boyunca belirlenen nokta grubundaki değişiklik:

(i) Ya, Z-matrisi molekülün tam simetrisini yansıtmaz ve optimizasyon istemeyerek de olsa molekülün yapısını değiştirir(bu durumda Z-matrisinin bazı parametreleri sabitlenir ve optimizasyon yeniden başlatılır). Veya

(ii) Molekül C_s veya C_2 simetrisine sahiptir ve optimizasyon temel simetri eksenleri sırasını değiştirir (tercihe göre tutulan simetri ile optimizasyon sürdürülür).

7.3. REAKSİYON YOLU ÇİZİMİ

Geçiş yapısı optimizasyonunun başarılı bir şekilde tamamlanması, doğru geçiş yapısını, yani ilgilendiğimiz giren ve ürün moleküllerini birleştiren geçiş yapısını bulduğumuzu garanti etmez. Geçiş yapısının birleştirdiği minimumları belirlemenin bir yolu, sanal frekansa karşılık gelen normal modu incelemektir. Eğer doğru geçiş yapısını bulmuş isek, bu modun titreşim hareketleri ilgilendiğimiz reaksiyonun giren ve ürünlerini oluşturmaya meyillidir. Bazen bunu kestirmek zor olabilir. Bu durumda da giren ve ürün moleküllerinin, geçiş yapısı vasıtasıyla minimum enerjili bir yol üzerinden birleştirildiği reaksiyon yolu grafiğini çizmek daha kesin bir yoldur. Bunun için verilen geçiş yapısı üzerinden, bir IRC hesabi yapmak gerekir.

Bir IRC hesabı, potansiyel enerji yüzeyi (PES) üzerindeki maksimum enerjili geçiş yapısından aşağı doğru adımlanan reaksiyon yolunu tanımlar. Bu hesaplamaya (IRC hesabı) bir eyer noktasından (TS) başlanır ve yolun her bir noktasında moleküler sistemin geometrisi optimize edilerek, geçiş yapısının her iki doğrultusundaki yol tespit edilir. Son olarak PES üzerindeki iki minimum (giren ve ürün molekülleri), aralarındaki bir geçiş yapısı vasıtasıyla birleştirilerek bir IRC grafiği yani bir reaksiyon yolu elde edilmiş olur.

Bir kimyasal reaksiyonun teorik çalışmasında, reaksiyon yolu giren ve ürün moleküllerini geçiş yapısı vasıtasıyla birleştirir. Potansiyel enerji yüzeyindeki iki minimumun birden fazla reaksiyon yoluna sahip olabileceğine dikkat edilmelidir ki; bu yolların her biri farklı geçiş yapıları vasıtasıyla ilerler. Biz bu noktada, IRC

metodu vasıtasıyla çizilen gerçek (esas) reaksiyon yoluna işaret etmek üzere *reaksiyon yolu* terimini kullanacağız. **Bu metotta (IRC) reaksiyon yolu, kütle merkezi koordinatlarında en düşük enerjili yol olarak düşünülebilir.**

Reaksiyon yolu hesaplamaları verilen bir geçiş yapısının, gerçekten beklediğimiz giren ve ürün moleküllerini mi birleştirdiğini doğrulamamıza izin verir. Bu gerçek doğrulandığında, giren moleküllerin ve geçiş yapısının enerjisi karşılaştırılarak reaksiyonların aktivasyon enerjilerini hesaplayabiliriz. IRC hesaplaması, reaksiyonun ilerleyişi için uygun bir tanımlama sağlayacağından, aynı zamanda varyasyonel durum teorisi ve reaksiyon yolu hamiltonienleri vasıtasıyla reaksiyon hızı hesaplarında da merkezi bir rol oynar [12].

7.3.1. IRC Hesaplarını Çalıştırma

Gaussian 03 paket programında bir reaksiyon yolu hesaplaması, iş seçiminde (route section) *IRC* anahtar kelimesi ile istenir. Fakat bunu yapmadan önce hesaplama için bazı bilgiler karşılanmalıdır:

i) Optimize geçiş yapısı(TS)

ii) Bu yapıya (TS) karşılık gelen kuvvet sabitleri

Bir IRC hesabı, bir geçiş yapısında başlar ve minimumlara doğru her iki doğrultuda reaksiyon yolu boyunca 6 kez (varsayılan durumda) adımlanır. Bu reaksiyon yolunun her iki tarafındaki son noktalar, giren ve ürün moleküllerini temsil eder. Fakat birçok durumda adımlar yolun her iki tarafındaki minimumlara ulaşmaz. Diğer bir deyişle, optimizasyonun varsayılan durumu minimumlara ulaşmak için yeterli gelmeyebilir. Bu durumlarda optimizasyon adım sayısına (*MaxPoints*=N) veya adım büyüklüğüne (*stepsize*) müdahale edebiliriz yani arttırırız. Bir IRC hesabında izlenecek yol aşağıda verilmiştir:

- Başlangıç geçiş yapısını optimize etmek.
- Optimize geçiş yapısı üzerinde frekans hesabı yapmak.

Frekans hesabını yapmadaki amacımız şunlardır:

** Elde ettiğimiz yapının gerçekten bir geçiş yapısı olduğunu doğrulama (bir sanal frekans vermeli)

** Geçiş yapısının sıfır nokta enerjisini belirleme.

** IRC hesabında ihtiyacımız olan kuvvet sabitlerini elde etme.

- *IRC* anahtar kelimesi ile bir IRC hesabı yapmak: Bu hesaplama başlangıçtaki eğer noktasının o reaksiyon için gerçek geçiş yapısı olup olmadığını doğrulamamıza izin verir. Şayet istenirse minimuma daha çok yaklaşmak amacıyla *MaxPoints* seçimi ile yolun her iki tarafındaki adım sayısı arttırılabilir. Aynı zamanda önceden yapılmış bir IRC hesabının adımını arttırmak için, *IRC=(ReStart,MaxPoints=N)* anahtar kelimesi kullanılarak devam etmesi sağlanabilir. (Bunu yapabilmek için hesaplama, önceden kontrol noktası dosyasına (checkpoint file) kaydedilmiş olmalıdır.

Gaussian 03 programındaki IRC hesabından örnek bir kesit sunulmuştur:

RADIUS OF CURVATURE = 7.34065
NET REACTION COORDINATE UP TO THIS POINT = 0.99884
OF POINTS ALONG THE PATH = 20
OF STEPS = 2

Summary of reaction path following:
(Int. Coord: Angstroms, and Degrees)

	ENERGY	RX.COORD	B1	B2	B3
1	-113.76246	-0.99816	1.29443	1.09585	0.95617
2	-113.75641	-0.89819	1.29261	1.09557	0.96128
3	-113.74966	-0.79823	1.29057	1.09535	0.96936
4	-113.74229	-0.69828	1.28833	1.09519	0.98122
5	-113.73446	-0.59835	1.28595	1.09509	0.99737
6	-113.72642	-0.49841	1.28346	1.09505	1.01786
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.

Total number of gradient calculations: 42
Total number of points: 20
Average number of gradient calculations: 2.10000

IRC-IRC-IRC-IRC-IRC-IRC-IRC-IRC-IRC-IRC-IRC-IRC-IRC-IRC-

IRC hesabı tamamlandığında, artık elimizde giren moleküllerden geçiş yapısı ve ürün moleküllerine uzanan bir reaksiyon yolu grafiği vardır. Böylelikle reaksiyon mekanizmalarının aktivasyon enerjisi yani reaksiyonun bariyer yüksekliğini hesaplamak mümkündür. Bir reaksiyonun bariyer yüksekliğini tam olarak hesaplayabilmek için ilave hesaplamalar yapmak gerekebilir. Bunlar:

- Optimize geçiş yapısı üzerinde yüksek seviyeli ve büyük baz setli enerji hesabı
- Giren ve ürün moleküllerin optimizasyonları, frekansları ve yüksek seviyeli enerji hesaplamaları.

Bütün bu adımlar, giren ve ürün moleküllerini taşıyan diğer olası yolları araştırmak için, farklı bir eyer noktasından başlayarak tekrar edilebilir.

IRC hesabını başlatmada gerekli şartlardan biri olan, optimize geçiş yapısının kuvvet sabitlerini elde etmek için çeşitli alternatifler vardır. Bunlar aşağıda ayrıca ele alınmıştır.

7.3.2. İlk Kuvvet Sabitlerini Elde Etme Yolları

Aksi belirtilmedikçe, Bern geometri optimizasyonu, ikinci türev matrisin bir ilk tahmini ile başlar. Hessian olarak bilinen bu matrisin ilk yaklaşık formu, hesaplanan birinci türevler kullanılarak her bir noktada geliştirilir.

Bu süreç genellikle iyi işlemekle birlikte bazı durumlarda (örneğin sanal atomlarla kurulan Z-matrislerinde) başlangıç tahmini öyle kötüdür ki; optimize yapıya yaklaşmaksızın birçok adım Hessian'ı geliştirmek için harcanır ve optimizasyon başarısız olur. İlave olarak geçiş yapısı optimizasyonları için eyer noktası civarındaki bazı eğrilik bilgileri zorunludur (örneğin, 1 tane negatif özdeğer) ve varsayılan yaklaşık Hessian, daima geliştirilmek zorundadır.

Bu durumlarda gelişmiş kuvvet sabitleri elde etmenin birkaç metodu vardır:

1-) Daha düşük seviyeli bir hesaplamadan elde edilen kuvvet sabitlerini kullanmak: Kuvvet sabitleri kontrol noktası (checkpoint) dosyasından okunabilir

(Opt=ReadFC). Bunlar genellikle daha düşük seviyeli bir optimizasyondan son adımın yaklaşık kuvvet sabitleri olabilir. Veya bir frekans hesabından elde edilen daha düşük seviyedeki kuvvet sabitleridir.

2-) Bir kontrol noktası dosyasından (checkpoint) kartezyen kuvvet sabitlerini çekmek: İçsel koordinatların aksine, kartezyen kuvvet sabitleri kontrol noktası dosyasından okunabilir. Genellikle yukarıda tanımlandığı gibi içsel koordinatlara çevrilmiş kuvvet sabitlerini kullanmak tercih edilir. Bununla birlikte bir frekans hesabı bazen, molekülün daha düşük simetriye çevrilmesi gerektiğini ortaya koyabilir. Bunun anlamı; daha düşük enerjili bir yapıya optimize edilmesi için, daha az simetri sınırlamalı yeni bir Z-matrisi tanımlanması gerektiğidir. Bu durumda eski Z-matrisi değişkenlerinde hesaplanan kuvvet sabitleri kullanılamaz. Bunun yerine *Opt=RCFC* komutu, kartezyen kuvvet sabitlerini okumak için kullanılır ve şimdiki Z-matrisi değişkenlerine çevrilir.

Kartezyen kuvvet sabitlerinin, sadece bir frekans hesabından sonra kontrol noktası dosyasından ulaşılabileceği unutulmamalıdır. Yapılan iş yaklaşık ikinci türev matrisin yanlış negatif özdeğeri sayısından dolayı düşürüldüğünde bu seçim kullanılamaz. Bu durumda bazı türevleri sayısal hesaplamak ve son geometriden optimizasyonu yeniden başlatmak düşünülebilir.

3-) HF Seviyesinde ilk kuvvet sabitlerini hesaplamak: Optimizasyonun ilk noktasında analitik HF ikinci türevlerinin hesaplanması istenebilir. Bu seçim, HF, DFT ve post-SCF gradyent metotlarıyla kullanılabilir. ***Opt=CalcHFFC*** tanımlanması ile yapılır. Bu durum DFT metotları için *CalcFC* seçimine özdeştir.

4-) Kullanılan teorik seviyede ilk kuvvet sabitlerini hesaplamak: Optimizasyonda kullanılmakta olan metodun ikinci türevlerini ilk noktada ***Opt=CalcFC*** seçimi ile hesaplanması istenebilir. Bu sadece HF, DFT, MP2 ve yarı-deneysel metotlar için mümkündür.

5-) Her noktada yeni kuvvet sabitlerini hesaplamak: Normalde ilk kuvvet sabitleri belirlendikten sonra gradyent bilgileri kullanılarak Hessian matris her noktada iyileştirilir. Fakat HF, MP2 veya yarı-deneysel optimizasyonlar için, ***Opt=CalcAll*** seçimi kullanılır. Bu seçim, kuvvet sabitlerinin optimizasyonun her bir noktasında hesaplanmasını ister. Oldukça zahmetli bir süreçtir.

6-) Yeni tahminler girişi: Bu giriş, ***Modredundant*** seçimi veya Z-matrisindeki değişken tanımlama satırları üzerinden istenir.

Fazlalık içsel değişkenler	Z-Matrisi değişkenleri
1 2 3 104.5	A 104.5
1 2 1.0 H 0.55	R 1.0 H 0.55

Buradaki ilk satır 1, 2 ve 3 atomları tarafından oluşturulan açının (Z-matrisindeki A değişkeni) 104.5 değerinden başlaması, ikinci satır ise, 1 ve 2 atomları arasındaki bağın (Z-matrisindeki R değişkeni) ilk değerinin 0.55 olarak ayarlanması gerektiğini anlatır. İkinci satırdaki H harfi, bir köşegen kuvvet sabitinin bu koordinat için tanımlanıyor olduğunu ve değerinin 0.55 Hartree/au^2 olduğunu anlatır (Buradaki birimler Hartree, Bohr ve Radian' dır).

Bu seçim yalnızca Bern algoritması için geçerlidir.

7-) Hessian'ın hepsi veya bir kısmının sayısal hesaplanması: İkinci türev matrisinin bazı kısımlarını sayısal olarak optimizasyon programına hesaplatmak mümkündür. Bu durumda her bir tanımlı değişken yalnız tek doğrultuda adımlanmak zorundadır. Sonuçlanan ikinci türevler, bir frekans hesabı ile belirlenenler kadar iyi değildir. Fakat bir optimizasyona başlamak için yeterince iyidir. Tabi ki bu iş, programın her bir tanımlı değişkeni için ilave bir gradyent hesabı yapmasını gerektirir. Bu süreç değişken tanımlama satırına bir D harfi yazılması ile istenir.

Fazlalık içsel değişkenler	Z-matrisi değişkenleri
1 2 1.0 D	R1 1.0 D
2 3 1.5	R2 1.5
1 2 3 104.5 D	A1 104.5 D

Buradaki D harfi, başlangıç Hessian'ın bu koordinatlara karşılık gelen satır ve sütunları için sayısal ikinci türev hesabı yapmasını ister. Diğer koordinatlar için, varsayılan köşegen kuvvet sabitleri kullanılır. Bu seçim yalnızca EF ve Bern algoritmaları için çalıştırılabilir.

8. REAKSİYON MEKANİZMASINA İLİŞKİN BAZI KAVRAMLAR

8.1. Reaksiyonlarda Kararlılık ve İnertlik

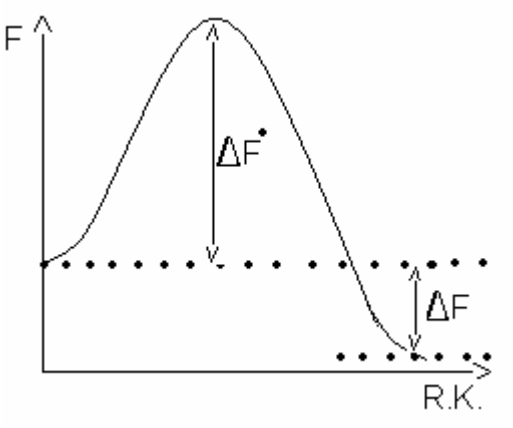
Maddelerin kimyasal tepkimelere girme yatkınlıkları iki yönden incelenir. Bunlardan birincisi termodinamik, diğeri kinetiktir. Termodinamik, tepkimelerin başlangıç ve son halleri ile ilgilenir. Ürünlerin serbest enerjileri giren maddelerinkinden düşükse tepkime kendiliğinden oluşur. Serbest enerji değişimi sıfırdan küçük olan böyle olaylara ***istemli olaylar*** denir. Termodinamik yasalar çok sayıda olayın incelenmesi sonucunda konulmuş yasalardır. Bu nedenle termodinamik yasalara göre istemli olarak yürütülmesi mümkün olmayan bir deneyi laboratuarda denemek gereksizdir. Deneniyorsa termodinamik yasalarını değiştirebilecek güçte bir sonuç bekleniyor demektir. Buna göre istemli olarak yürüyen bir tepkimeye giren maddeler termodinamik yönden kararsız, ürünler ise termodinamik yönden kararlı maddelerdir.

Termodinamik, olayların sadece başlangıç ve son halleri ile ilgilenir, izlenen yolu dikkate almaz. Bir tepkimenin istemli olarak yürüyeceğini termodinamik yasaları belirtiyorsa, olay oluşur. Ancak olayın hangi hızla ilerleyeceği belirli değildir. İstemli olayların bazıları normal koşullarda izlenemeyecek kadar yavaştır. Tepkimelerin hangi hızda ilerleyeceğini inceleyen bilim dalı ***kimyasal kinetik***tir. Buna göre maddelerin tepkimeye yatkınlıkları bir de kinetik yönden incelenmelidir. Hızlı olarak tepkimeye giren maddelere kinetik yönden kararsız anlamında ***labil***, yavaş tepkime verenlere de ***inert*** denir. Bileşiklerin labil veya inert olarak nitelendirilmesi için tepkimelerin hangi hızda olması gerektiği kimyacılar tarafından farklı şekilde yorumlanabilen bir konudur. Ancak H.Taube 1952'de koordinasyon bileşikleri için bir dakika içinde tam olarak tepkime veren komplekslere labil, daha uzun sürede tepkime verenlere de inert denilebileceğini önermiştir[47].

Enerji Profilleri: Termodinamik ve kinetik kararlılığı açıklamak için tepkimelerin enerji profilleri yararlı olabilir.

$$A + B \Leftrightarrow C + D$$

tepkimesi için enerji profili şekil 8.1 de görülmektedir. Profilde düşey eksen serbest enerjiyi, yatay eksen de tepkime koordinatını göstermektedir. Bilindiği gibi tepkime koordinatı, tepkimenin ne derece ilerlediğini gösterir. Diyagramdaki ΔF, giren maddelerle ürünlerin temel hal serbest enerjileri arasındaki fark olduğundan termodinamik kararlılığı gösterir. Aktivasyon serbest enerjisi $\Delta F^\bullet$ ise kinetik inertliği gösterir. Çünkü aktivasyon serbest enerjisi $\Delta F^\bullet$, tepkimenin olabilmesi için aşılması gereken enerji eşiğidir. $\Delta F^\bullet$'ın düşük olması halinde tepkime hızlı(labil), yüksek olması halinde ise yavaş(inert) olur.



Şekil 8.1: İstemli bir tepkime için enerji profili

8.2. Moleküllerde Bağ Enerjileri

Kimyasal tepkimelerde, atomlar farklı şekillerde düzenlenerek yeni moleküller oluşturur. Tepkimeye giren moleküllerdeki kimyasal bağlar kopar, farklı kimyasal bağlar oluşarak yeni moleküller meydana gelir. Kimyasal bağların koparılması için gereken enerjiye ***bağ enerjisi*** denir. Buna göre koparılan bağlar için gerekli bağ enerjilerinin toplamı ile, oluşan bağların bağ enerjilerinin toplamı arasındaki fark ***tepkime ısısını*** vermelidir. Bu fark bir tepkimenin ekzotermik veya endotermik oluşunu belirler.

Kimyasal tepkimelerin termokimyasal yönden incelenmesi, tepkime mekanizmasının gerçekleşmesi hakkında tahminlerde bulunulabilmesi yönünden bağ enerjilerinin bilinmesi önemlidir. Ancak kimyasal bağlar içinde bulundukları

molekülün geometrisine, diğer atomların konumları, büyüklükleri ve elektronegatiflikleri gibi özelliklerine bağlıdır. Termokimyasal hesaplarda kullanılabilecek bağ enerjilerinin belirlenmesinde karşılaşılan güçlükleri, C-H bağ enerjisinin çeşitli değerleri ile açıklayalım. Metan molekülünde 4 tane C-H bağı vardır. Bu bağların koparılması için gereken enerjiler aşağıda verilmektedir:

CH_4 ---->H_3C + H**.** BE_1=421.1 kJmol^{-1}

H_3C**.** ---->H_2C**.** + H**.** BE_2=469.9 kJmol^{-1}

H_2C**.** ---->HC**.** + H**.** BE_3=415.0 kJmol^{-1}

HC**.** ---->**.**C**.** + H**.** BE_4=334.7 kJmol^{-1}

Görüldüğü gibi bütün bağlar C-H bağı olduğu halde koparılmaları için gereken enerji miktarları farklıdır. Bağ enerjisi önce yükselmekte daha sonra düşmektedir. İkinci bağ enerjisinin birincisinden yüksek olması şu şekilde açıklanabilir: Metan molekülünde karbon atomu sp^3 hibritleşmesi yapmıştır. H_3C**.** radikalinde ise sp^2 hibritleşmesi vardır. sp^2 hibrit orbitalinin s karakteri sp^3 hibrit orbitalindekinden yüksek olduğu için, hidrojenin s orbitali ile daha büyük orbital çakışması yapar. Bu nedenle H_3C**.** radikalindeki C-H bağı CH_4 molekülündekinden kuvvetlidir. Bu durumda bağ enerjisi olarak yukarıdaki değerlerin ortalaması alınmalıdır. Bulunan 410 kJmol-1 değeri, ortalama bağ enerjisidir.

Bağ enerjisi diğer atomların özelliklerinden de etkilenir. Karbon atomuna flor, klor gibi farklı atomların bağlanmış olması C-H bağını etkiler. Bu nedenle bağ enerjilerini kullanarak yapılan hesapların yaklaşık değerler vereceğini unutmamak gerekir.

Bağ enerjileri, bağların tek, çift ya da üçlü bağ olmasına göre de değişir. Bağ sayısı arttıkça bağ kuvveti, dolayısıyla bağ enerjisi artar. Bu durum, O-O ve N-N bağ enerjilerinin belirlenmesinde güçlük çıkarır. O_2 ve N_2 moleküllerinin bağ enerjileri, tek bağ enerjileri değildir. Oksijen molekülünde çift bağ, azot molekülünde de üçlü bağ vardır. Bu nedenle de N-N bağ enerjisini belirlerken Hidrazin (H_2N-NH_2)

molekülünden yararlanılır. Molekülün atomlar halinde parçalanması, yani bütün bağların kırılması için gereken enerji *atomlaşma enerjisidir*. Buna göre Hidrazin'in atomlaşma enerjisinden dört N-H bağ enerjisinin çıkarılması sonucunda bulunan değer, N-N bağ enerjisi olmalıdır. Burada N-H bağ enerjisi için amonyak molekülündeki N-H bağ enerjileri kullanılmıştır. Benzer hesaplama $F_2N\text{-}NF_2$ molekülünün atomlaşma enerjisi ve NF_3 molekülünden hesaplanan N-F bağ enerjisi kullanılarak yapıldığında, N-N bağ enerjisi 172 kJmol-1 olarak bulunmuştur. Diğer hesaplamalarda kullanılmak üzere N-N bağ enerjisi olarak bu iki değerin ortalaması 167 kJmol-1 alınmıştır.

Çoklu bağlar, tekli bağdan daha kuvvetlidir. Böyle bağların bağ uzunlukları daha kısadır. Çoklu bağların bağ enerjileri, tekli bağların bağ enerjilerinin tam sayılı katlarına eşit değildir. Örneğin C=C çift bağının enerjisi 418 $kJmol^{-1}$ iken C-C tek bağının enerjisi 347 $kJmol^{-1}$ dir. Görüldüğü gibi tek bağın bağ enerjisi, çift bağın bağ enerjisinin yarısından çok daha büyüktür. Bunun nedeni tek ve çoklu bağların farklı orbital türlerinden oluşmalarıdır.

Tablo 8.1: Bazı Tek Bağ Enerjileri ($kJmol^{-1}$)

H	435												
C	414	347											
N	389	305	167										
O	464	351	201	142									
F	564	489	276	184	159								
Si	318	318	326	451	564	222							
P	326	263	209	344	489	213	213						
S	368	272	205	268	284	226	230	213					
Cl	431	326	192	205	255	380	326	255	242				
Br	368	242	242	209	255	409	263	213	217	192			
I	297	238	176	201	372	213	184	180	209	180	150		
Ge	230	305	309	435	594	205	209	247	339	276	213	188	
As	297	247	163	359	464	184	178	201	293	242	180	171	146
	H	C	N	O	F	Si	P	S	Cl	Br	I	Ge	As

Tek bağlar sigma bağlarıdır. Orbitallerin bağ ekseni boyunca çakışmasından oluşan bu bağ kuvvetlidir. Çift bağlar, bir sigma bir pi bağından oluşur. Pi simetrisindeki orbitallerin çakışmasından oluşan pi bağı daha zayıftır. Üçlü bağlar ise bir sigma ve iki pi bağından oluşur.

Bağ enerjileri kullanılarak bir tepkimenin entalpi değişimi hesaplanabilir. Tepkimeye giren maddelerin bağları kırılırken, ürünlerde yeni bağlar oluşur. Bağların kırılması enerji gerektiren, oluşması ise enerji veren olaylar olduğuna göre, bir tepkimenin ***entalpi değişimi*** tepkimeye giren maddelerin bağ enerjileri ile ürünlerin bağ enerjileri arasındaki farka eşittir. Örnek olarak

$$P_4(g) + 6H_2(g) \text{ ---> } 4PH_3(g) \qquad (8.1)$$

tepkimesi için ΔH entalpi değişimini hesaplayalım. Tetrahedral yapıdaki P_4 molekülünde altı P-P bağının olduğu dikkate alınarak entalpi değişimi, oluşan bağların enerjisi ile kırılan bağların enerjisi arasındaki farka eşit yazılır:

DH=6BE(P-P) +6BE(H-H) – 12BE(P-H)
DH=6*213 + 6*435 - 12*326 = -24 kJmol-1

bulunur.

Bağ enerjisi, bağın kuvvetinin bir ölçüsüdür. Bağ ne kadar kuvvetli ise bağ enerjisi de o kadar büyüktür. Bağın kuvveti ise kendini bağ uzunluğunda gösterir. Bağ uzunluğu, bağın kuvveti ile ters orantılıdır. Yani kuvvetli bağlar kısa, zayıf bağlar uzundur[49].

8.3. Kimyasal Denge

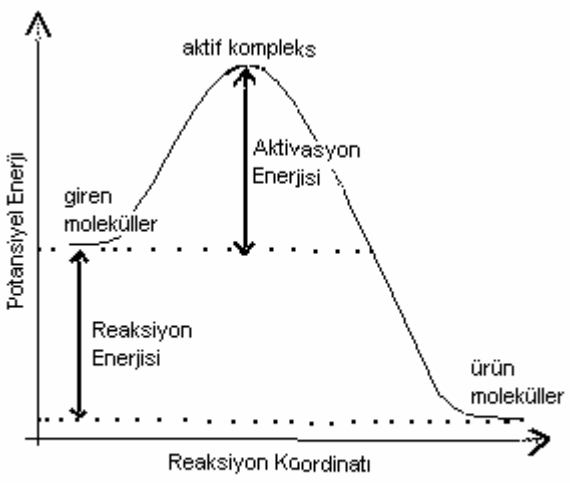
Bütün kimyasal reaksiyonlar teoride tersinirdir. İleri yönlü reaksiyonda girenler olarak tanımlanan maddeler ürünlere çevrilir. Geri yönlü reaksiyonda ise ürün moleküller, giren moleküllere çevrilir.

Kimyasal denge; ileri ve geri reaksiyon hızlarının birbirine eşit olduğu bir durumdur. Böylelikle giren ve ürün madde miktarları korunur. Dengedeki bir reaksiyon, basınç ve sıcaklık gibi reaksiyon koşulları değiştirilerek ileri veya geri doğrultuda yürütülebilir.

Oluşum sürecinde, kullanılan veya açığa çıkarılan enerjiye göre, kimyasal reaksiyonlar iki sınıfa ayrılır:

8.3.1. Ekzotermik Reaksiyon:

Kimyasal reaksiyon denge ölçütlerine göre, herhangi bir kapalı sistem serbest enerjisini minimum yapmaya meyillidir.

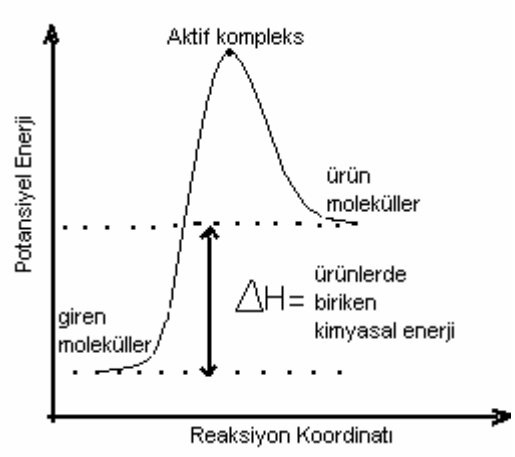


Şekil 8.2: Ekzotermik Reaksiyon

Bir sistemin entalpi analizi, reaksiyon karışımının enerjikliğini verecektir. Bir kimyasal reaksiyon eşitliğinde, eşitliğin sağ ve sol tarafındaki bütün bağları kırmak için gerekli enerji miktarını hesaplama ile giren ve ürün moleküller arasındaki enerji farkını hesaplamak mümkündür. Bu nitelik ***reaksiyon entalpisi*** adını alır ve ΔH ile gösterilir. Buradaki Δ fark, H ise sabit basınçta aktarılan ısıya eşit olan enerji ölçümü anlamındadır. ΔH genellikle kilojoules (kj) veya kilokalori (kcal) birimlerinde verilir.

ΔH'ı negatif olan bir reaksiyon için ısı oluşumu gerçekleşir ve reaksiyon ***ekzotermik*** olarak adlandırılır. Ekzotermik reaksiyon daha elverişli ve meydana gelmesi daha olasıdır. Örneğin günlük deneyimlerimizden bildiğimiz gibi bir yanma reaksiyonu olan havada yanan gaz, ısı üretir.

8.3.2. Endotermik Reaksiyon:



Şekil 8.3: Endotermik reaksiyon

Bir reaksiyonun entalpi değişimi olan ΔH pozitif bir değere sahipse, reaksiyon ilerlerken enerji tüketir. Bu tip reaksiyonlar *endotermik* olarak adlandırılır.

8.4. Aktivasyon Enerjisi

Bir kimyasal reaksiyonun gerçekleşebilmesi için gerekli olan minimum enerjiye ***aktivasyon enerjisi*** denir. Reaksiyonun gerçekleşmesi iki maddenin (atom, iyon veya molekül) çarpışması, bu çarpışmanın da belli yönelimde ve belli enerjiye sahip bir şekilde gerçekleşmesi gerekmektedir.

Moleküller birbirine yaklaşırken onların elektron bulutları birbirlerini iterler. Bu itmenin üstesinden gelen enerji de (aktivasyon enerjisi) sistemin ısısı ile yani, her bir molekülün dönme, ötelenme ve titreşim enerjileri ile sağlanır. Eğer yeterince enerji elde edilebilirse, itmenin üstesinden gelinir, moleküller iyice birbirine yaklaşır ve bağların yeniden düzenlenmesi gerçekleşir.

Eğer aktivasyon enerjisi düşük ise, giren moleküller arasındaki çarpışmanın büyük bir oranı reaksiyonla sonuçlanır. Sistemin ısısı arttırılırsa, ortalama ısı enerjisi artar ve yine çarpışmanın büyük bir oranı reaksiyonla sonuçlanır. Aynı zamanda reaksiyon daha hızlı bir şekilde ilerler.

Aktivasyon enerjisi ve reaksiyon hızı

$k = A.\exp(-E_a / RT)$ Arrhenius Eşitliği (8.2)

bağıntısı ile ilişkilendirilir. Burada k hız sabiti, A bağımsız sıcaklık sabiti (veya frekans faktörü), E_a aktivasyon enerjisi, R evrensel gaz sabiti ve T ise sıcaklıktır. Bu ilişki 1899'da Arrhenius tarafından türetilmiştir. Aktivasyon enerjisi genellikle deneysel olarak şöyle belirlenir: Farklı sıcaklıklarda T, k hız sabiti ölçülür, k'nın 1/T 'e karşı logaritmik grafiği çizilir ve uygun noktalara çizilen doğrunun eğimi belirlenir.

Reaksiyon hızının, aktivasyon enerjisi ve sıcaklıkla değişimi üstel olarak gerçekleştiğinden, sıcaklık veya aktivasyon enerjisindeki küçük bir değişim, reaksiyon hızında büyük bir değişime sebep olur.

Birçok reaksiyon tipi için, düşük sıcaklıklarda moleküller tepkimeye girmek için yeterli enerjiye sahip değildirler. Sıcaklık sistemin ortalama enerjisinin bir ölçümü olduğundan herhangi bir sıcaklıkta, ortalama enerjinin altında ve üstündeki değerlere sahip moleküller olacaktır. Dolayısıyla sıcaklığın artışı, aktivasyon enerjisinden daha yüksek enerjili moleküllerin sayısını arttıracak ve sonuç olarak reaksiyon hızı artacaktır. Genellikle aktivasyon enerjisi tepkimeye giren maddelerin bir molü için gerekli kilojoule birimindeki enerji miktarı olarak verilir [47].

8.5. Kimyasal Reaksiyon Çeşitleri

Kimyasal reaksiyonların beş ana sınıfı vardır. En yaygın kullanılan terimler şunlardır:

1) İzomerizasyon: Kimyasal bir bileşiğin, net atom sayısında herhangi bir değişiklik olmaksızın, yeniden yapısal bir yerleşime maruz kalmasıdır.
2) Sentez: İki veya daha fazla element yahut bileşiğin daha komplex bir ürün oluşturmak için birleşmesidir. Örneğin Hidrojen ve Oksijen atomlarından suyun oluşumu.
3) Analiz: Kimyasal bir bileşiğin, kendisinden daha küçük bileşiklere ayrışmasıdır. Örneğin Metan'ın yanması.

4) Basit Yer Değiştirme: Bir elementin daha aktif bir element vasıtasıyla bileşikteki yeri değiştirilir. Örneğin asit-baz reaksiyonları.
5) Çiftli Yer Değiştirme: İki bileşiğin, farklı bileşikler oluşturmak için bir çözücüde iyon veya elementlerle değiş-tokuş edilmesidir.

Kimyasal reaksiyonlardaki büyük farklılıklar, onların fonksiyonel sınıflandırmalarında basit kriterler kurmayı zorlaştırır. Fakat yine de reaksiyonların bazı türleri, daha büyük grupları tanımlamayı mümkün kılan benzerliklere sahiptirler. Örneğin:

- Organik Reaksiyonlar: Moleküler yapılarında ana element olarak Karbon'a (C) sahip bileşikler içeren reaksiyon türlerini kapsar.
- Redox Reaksiyonları: Yükseltgenme sayılarına göre belli bir atoma bağlı elektronların artışı veya azalışı söz konusudur.
- Yanma Reaksiyonları: Bir maddenin, Oksijen gazı (O_2) ile tepkimeye girmesidir.

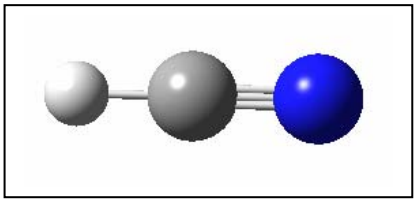
9. BAZI REAKSİYONLARIN IRC HESAPLAMALARI

1. $HNC \rightarrow HCN$
2. $HCOH_{trans} \rightarrow H_2CO$
3. $H_2 + CO \rightarrow H_2CO$
4. $H_2COH \rightarrow H_3CO$
5. $SiH_4 \rightarrow SiH_2 + H_2$

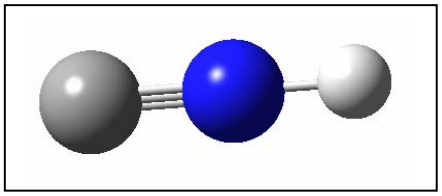
1-) $HNC \rightarrow HCN$, Hidrojen Siyanid molekülünün izomerizasyonu

Bu reaksiyonda, Hidrojen İzosiyanid molekülü Hidrojen Siyanid molekülüne dönüşmektedir. Reaksiyon sürecini incelemek için yapmamız gereken ilk adım;

A-) Giren ve ürün moleküllerini optimize etmek:



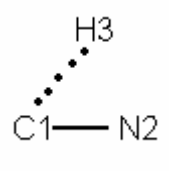
HCN Molekülü
(Hydrogen Cyanide)



HNC Molekülü
(Hydrogen Isocyanide)

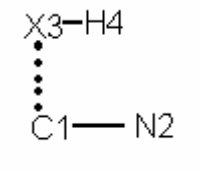
Her iki molekülün minimizasyon hesabı sonucunda düzlemsel olduklarını gözledik. İkinci adım olarak:

B-) Reaksiyonun ilk ve son durumu göz önünde bulundurularak, geçiş yapısı için makul bir başlangıç geometrisi tahmininde bulunduk. Tasarladığımız bu başlangıç geçiş yapısının moleküler yerleşimine uygun bir Z-matrisi tanımladık.



C
N 1 RCN
H 1 RCH 2 AHCN

i) Geçiş yapısı için bir tahmin



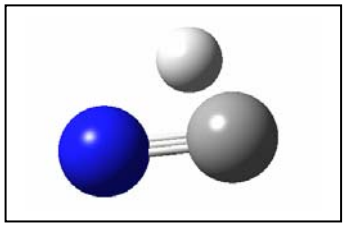
C
N 1 RCN
X 1 RCX 2 90
H 3 RXH 1 90. 2 0.

ii) Geçiş yapısını tanımlamak için daha iyi bir konfigürasyon

Özellikle geçiş yapısı optimizasyonlarında, koordinatlar arasındaki çiftlenme sıkıntıya sebep olabilmektedir. Geçiş vektörü mümkün olduğunca az koordinatla temsil edilmelidir(tercihen 1 yahut 2). Geçiş vektörünün koordinatları ve kalan koordinatlar arasındaki çiftlenme yine mümkün oldukça küçük olmalıdır. HCN izomerizasyonunda (i) geçiş yapısı tahmininde, geçiş vektörü hem HCN açısını hem de CH gerilmesini içermektedir. Diğer bir deyişle, tüm reaksiyon süreci boyunca her iki parametre de sürekli değişim içerisindedir. Oysa (ii) tahmini geçiş yapısı geometrisinde XH uzunluğu geçiş vektörüne baskın bir şekilde hakim olmuştur.

```
# opt=(calcfc,ts) freq hf/6-31g(d)
0 1
C
N 1 RCN                    RCN=1.47
X 1 RCX 2 90.              RCX=1.2
H 3 RXH 1 90. 2 0.         RXH=1.0
```

Yukarıdaki iş tercihi ve molekül tanımlaması sonucunda program 10 adım sonrasında 1 tane sanal frekans üreterek başlangıç geometrimize yakın bir optimize geçiş yapısı buluyor.



Optimize TS yapısı

Optimize TS yapısı parametreleri

RNH=1.45

RCH=1.16

AHNC=77.39

C-) Optimize geçiş yapısı bulunduktan sonra yapılması gereken iş, bu geçiş yapısının hangi reaksiyona ait olduğunu tespit etmektir. Diğer bir deyişle bu geçiş yapısının ilgilendiğimiz giren ve ürün moleküllerine sahip reaksiyona mı ait olduğunu test etmek gerekir. Bunu yapmanın iki yolu vardır:

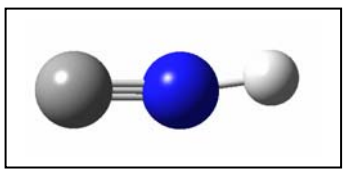
-Geçiş yapısının titreşim moduna bakmak.

Bulduğumuz optimize geçiş yapısının titreşim moduna baktığımızda, bu hareketin giren ve ürün moleküllerini oluşturmaya meyilli olduğunu görüyoruz. Yani, titreşim hareketinin ilk ve son görüntüleri yaklaşık olarak giren ve ürün moleküllerini vermektedir. Fakat bazı durumlarda titreşim modundan reaksiyonun adını koymak çok net olmayabilir. Bu durumlarda yapılması gereken şey:

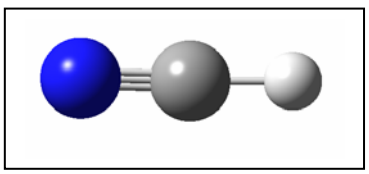
-IRC hesabı.

IRC hesabında grafiğin ilk ve son geometrileri giren ve ürün moleküllerini vermelidir. Optimize geçiş yapısından başlanarak, default değerleri (N=6) ile yapılan IRC hesaplamasının yeterli gelmediği görülmektedir. Fakat ilk ve son adımların geometrileri ile geçiş yapısı arasındaki fark, reaksiyon akışına uygun gelişmektedir. O halde adım sayısı ve adım büyüklüğü arttırılarak aşağıdaki geometriler elde edilir (N=25, stepsize=16).

 # irc=(maxpoints=25,calcfc,stepsize=16) rhf/6-31g(d)



1. adım



45. adım

N=25 adım sayılı bir IRC hesabı toplam 51 noktada optimize yapı vermesi gerektiği halde, programdaki valans açısı sınırlamasından dolayı, molekülün yaklaşık düzlemsel olduğu 45. adımda IRC işi tamamlanıyor.

Bulunan son yapılar giren ve ürün moleküllerinin kararlı hallerine tam olarak uygun olmamakla birlikte, sonucu biraz daha güzelleştirmek elimizdedir.

Basit HNC $\rightarrow$ HCN izomerizasyon reaksiyon süreci, teorik *ab initio* metodu kullanılarak çözülmüş olup reaksiyona ait karakteristik aktivasyon enerjisi, entalpi, reaksiyon ısısı, reaksiyon hız sabitleri, kinetik ve termodinamik parametreler gibi birçok özellikleri hesaplamak için hazır hale gelmiştir.

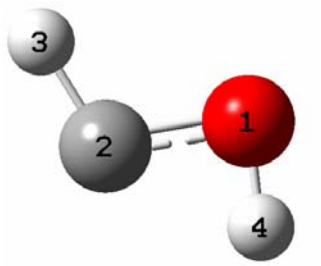
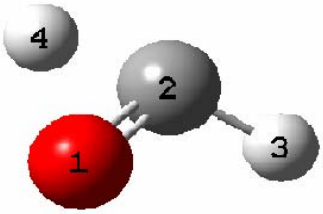
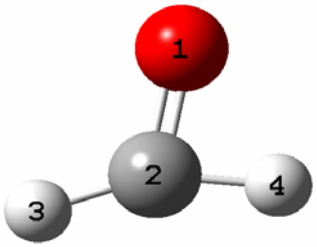
Bilimsel çalışmalarda, hassas ve güvenilir sonuçlar için, yüksek baz setli ve daha detaylı çalışan metotları kullanan teorik seviyeler tercih edilmelidir.

Bu kimyasal reaksiyon ait olan aktivasyon enerjisi atomik birimlerde E=0.053 au olarak karşımıza çıkar.

2. $HCOH_{trans} \rightarrow H_2CO$ Hidroksikarbon trans molekülünün, Formaldehit'e dönüştüğü bu reaksiyonun geçiş yapısını tespit eden giriş bilgileri aşağıdaki gibidir:

```
# opt=(calcall,ts,ef) freq hf/6-31g(d)
 -----------
 HCOHtransTS
 -----------
 Symbolic Z-matrix:
 Charge =  0 Multiplicity = 1
 O
 C                  1    B1
 H                  2    B2       1    A1
 H                  1    B3       2    A2    3    D1   0
       Variables:
  B1                     1.43
  B2                     1.09
  B3                     1.2
  A1                   120.00002
  A2                    80.
  D1                   180.
```

 # irc=(maxpoints=10,calcfc) rhf/6-31g(d)

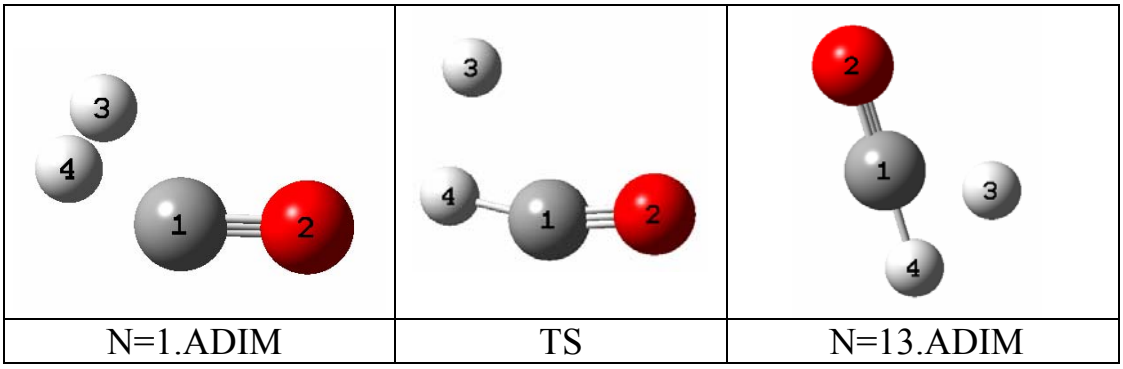
		
N=1.ADIM	TS	N=21.ADIM

Reaksiyonun aktivasyon enerjisi IRC grafiğinin 1. ve 11. adımlarının enerjisinden yararlanılarak atomik birimlerde E=0.065 au olarak hesaplanır.

3. $H_2 + CO \rightarrow H_2CO$ Hidrojen ve Karbonmonoksit molekülünden oluşan moleküler sistemin, Formaldehit'e dönüştüğü reaksiyonun geçiş yapısını tespit eden giriş bilgileri aşağıdaki gibidir:

```
# opt=(calcall,ts) freq hf/6-31g(d)
 --------
 H2+CO TS
 --------
 Symbolic Z-matrix:
 Charge =  0 Multiplicity = 1
 C
 O                     1    RCO
 X                     1    RCX      2    AOCX
 H                     3    RXH      1    ACXH     2     0.       0
 X                     3     1.      4     90.      1     180.     0
 H                     3    RXH      5     90.      4     180.     0
       Variables:
  RCO                   1.43
  RCX                   1.5
  RXH                   0.4
  AOCX                 120.
  ACXH                 110.
```

`# irc=(maxpoints=8,calcfc) rhf/6-31g(d)`



N=1.ADIM	TS	N=13.ADIM

Yukarıdaki giriş matrisi ile elde edilen geçiş yapısının doğruluğunu görmek ve reaksiyon yolu grafiği çizdirmek için programa IRC çalışması yaptırıyoruz. Beklentimize göre reaksiyon yolunun ilk ve son adımları, reaksiyonun giren ve ürün moleküllerini vermelidir. Birinci adında H_2 gazı ve Karbonmonoksit'i CO görmek mümkünken, son adımda formaldehit yapısını çok net göremiyoruz. Dahası IRC işi **`maxpoints=8`** ilave anahtar kelimesi ile toplam 17 adımda tamamlanması gerekirken, 13.adımda bitirildiğini görüyoruz. Tahmin ediyoruz ki; programın içsel koordinatların tanımlanmasına getirdiği sınırlamalar böyle bir sonuca sebep

olmuştur. Dolayısı ile minimuma ulaşamayan bu son noktanın Formaldehit'e tam olarak benzememesi beklenen bir sonuçtur.

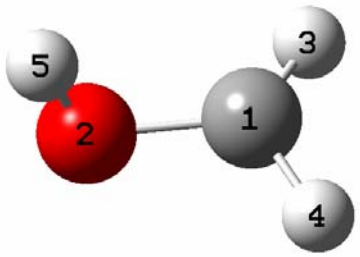
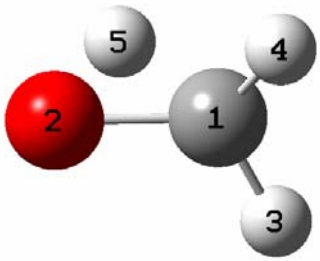
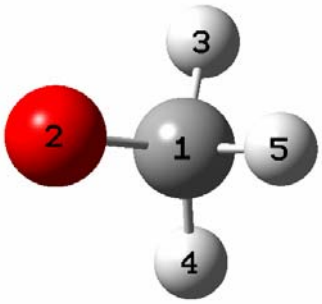
Bu reaksiyona ait aktivasyon enerjisi atomik birimlerde E=0.052 au olarak hesaplanır.

4. $H_2COH \rightarrow H_3CO$ Dublet yapıya sahip bu moleküler sistemin dönüşümünü anlatan reaksiyonun geçiş yapısını tespit eden eden giriş bilgileri aşağıdaki gibidir:

```
# opt=qst2 freq hf/6-31g(d)
 ----
 H3CO
 ----
 Symbolic Z-matrix:
 Charge =  0 Multiplicity = 2
 C
 O                    1    B1
 H                    1    B2       2    A1
 H                    1    B2       2    A1       3    D1       0
 H                    1    B2       2    A1       3    D2       0
       Variables:
  B1                    1.43
  B2                    1.09
  A1                  110.
  D1                  120.
  D2                  110.

 -----
 H2COH
 -----
 Symbolic Z-matrix:
 Charge =  0 Multiplicity = 2
 C
 O                    1    B1
 H                    1    B2       2    A1
 H                    1    B3       2    A2       3    D1       0
 H                    2    B4       1    A3       4    D2       0
       Variables:
  B1                    1.3618
  B2                    1.07468
  B3                    1.07415
  B4                    0.94834
  A1                  118.49161
  A2                  117.35709
  A3                  111.14766
  D1                  159.46406
  D2                  104.60762
```

```
# irc=(maxpoints=16,calcfc) uhf/6-31g(d)
```

		
N=1.ADIM	TS	N=33.ADIM

Reaksiyonun aktivasyon enerjisi E=0.079 au olarak hesaplanır.

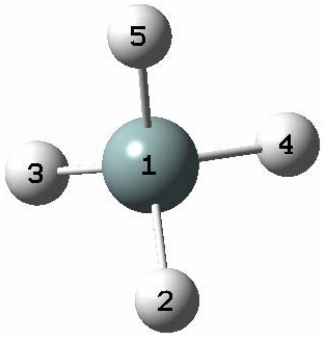
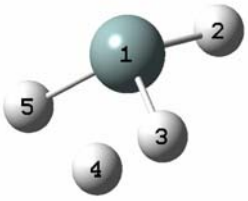
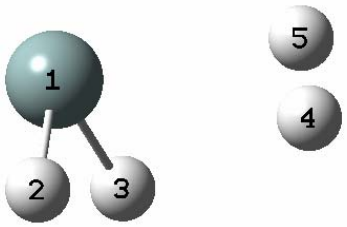
5. $SiH_4 \rightarrow SiH_2 + H_2$ Silan molekülünün ayrışmasını anlatan bu reaksiyonun geçiş yapısı tespit den eden giriş bilgileri verilmiştir:

```
# opt=QST2 freq rhf/6-31g(d)
 -------
 SiH2+H2
 -------
 Symbolic Z-matrix:
 Charge =  0 Multiplicity = 1
 Si
 X                    1     1.
 H                    1     1.48     2     55.
 H                    1     1.48     2     55.     3   180.    0
 H                    1     R        2    A1       3   90.     0
 H                    1     R        5    A2       2   180.    0
       Variables:
  R                     2.
  A1                   80.
  A2                   22.

 ----------------------------
 SiH2 +H2 - - -> SiH4 PRODUCTS
 ----------------------------
 Symbolic Z-matrix:
 Charge =  0 Multiplicity = 1
 Si
 X                    1     1.
 H                    1     1.48     2     55.
 H                    1     1.48     2     55.     3   180.    0
 H                    1     R        2    A1       3   90.     0
 H                    1     R        5    A2       2   180.    0
```

```
     Variables:
R                     1.48
A1                  125.2
A2                  109.5
```

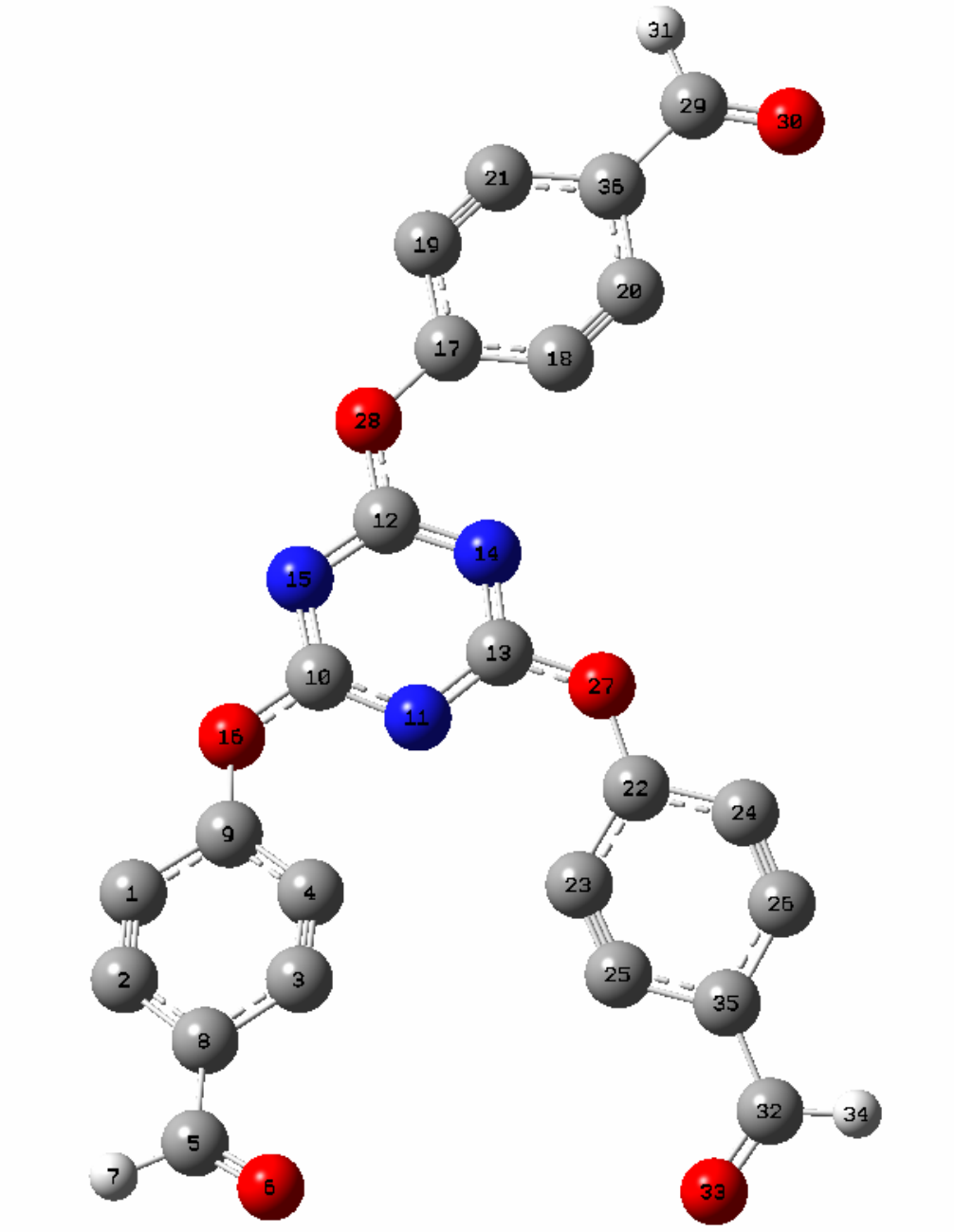
 # irc=(*maxpoints=20,calcfc,stepsize=15*) *rhf/6-31g(d)*

		
N=1.ADIM	TS	N=41.ADIM

Daha önce de belirttiğimiz üzere şayet doğru geçiş yapısını bulmuş isek, IRC grafiğinin ilk ve son adımları minimumlarda bulunan kararlı giren ve ürün moleküllerini vermelidir. Yukarıdaki iş girişi (route section) ile yapılan hesaplama sonucu ilk adıma karşılık gelen geometri beklenildiği üzere tetrahedral yapıdaki Silan SiH_4 molekülünü, son adıma (41.adım) karşılık gelen geometri ise yine reaksiyonun giren molekülleri olan H_2 ve SiH_2 moleküllerini vermektedir. O halde tespit ettiğimiz geçiş yapısı çalıştığımız reaksiyona aittir. Çizilen IRC grafiği ise reaksiyon yolunu tanımlamaktadır.

Bu reaksiyon yolu grafiğinden yararlanarak reaksiyon mekanizmasının aktivasyon enerjisi atomik birimlerde E=0.134 au olarak hesaplanır.

6. TRİPOT MOLEKÜLÜNÜN OPTİMİZE YAPISI



Şekil 9.1 Tripot molekülünün optimize geometrisi

Aşağıdaki iş girişi ve molekül tanımlaması ile 49 adımda, E=-1513.56 au enerjili, C_1 nokta grubuna sahip Şekil 9.1 de gösterilen optimize Tripot molekülü elde edilmiştir.

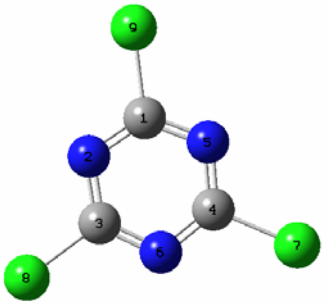
```
# opt freq hf/3-21g
----
 trpt
 ----
 Symbolic Z-matrix:
 Charge =  0 Multiplicity = 1
 C
 C                     1    B1
 C                     2    B2       1    A1
 C                     3    B3       2    A2       1    D1       0
 C                     2    B4       1    A3       4    D2       0
 O                     5    B5       2    A4       1    D3       0
 H                     5    B6       2    A5       1    D4       0
 C                     5    B7       2    A6       1    D5       0
 C                     1    B8       2    A7       8    D6       0
 C                     9    B9       1    A8       2    D7       0
 N                     10   B10      9    A9       1    D8       0
 C                     10   B11      9    A10      1    D9       0
 C                     11   B12      10   A11      9    D10      0
 N                     12   B13      10   A12      9    D11      0
 N                     10   B14      9    A13      1    D12      0
 O                     9    B15      1    A14      2    D13      0
 C                     12   B16      10   A15      9    D14      0
 C                     17   B17      12   A16      10   D15      0
 C                     17   B18      12   A17      10   D16      0
 C                     18   B19      17   A18      12   D17      0
 C                     19   B20      17   A19      12   D18      0
 C                     13   B21      11   A20      10   D19      0
 C                     22   B22      13   A21      11   D20      0
 C                     22   B23      13   A22      11   D21      0
 C                     23   B24      22   A23      13   D22      0
 C                     24   B25      22   A24      13   D23      0
 O                     13   B26      11   A25      10   D24      0
 O                     12   B27      10   A26      9    D25      0
 C                     20   B28      18   A27      17   D26      0
 O                     29   B29      20   A28      18   D27      0
 H                     29   B30      20   A29      18   D28      0
 C                     25   B31      23   A30      22   D29      0
 O                     32   B32      25   A31      23   D30      0
 H                     32   B33      25   A32      23   D31      0
 C                     32   B34      25   A33      23   D32      0
 C                     29   B35      20   A34      18   D33      0
      Variables:
  B1          1.39516          B2          2.41626
  B3          1.39483          B4          2.38284
  B5          1.23027          B6          1.10311
  B7          1.35699          B8          1.39483
  B9          2.44545          B10         1.3495
  B11         2.39963          B12         1.36115
  B13         1.34951          B14         1.40834
  B15         0.9737           B16         2.1696
  B17         1.39483          B18         1.39514
  B19         1.39516          B20         1.39483
  B21         2.1696           B22         1.39483
  B23         1.39514          B24         1.39516
  B25         1.39483          B26         1.07
  B27         1.07             B28         2.38284
```

B29	1.23027	B30	1.10311
B31	2.38284	B32	1.23027
B33	1.10311	B34	1.35699
B35	1.35699	A1	89.99725
A2	89.99956	A3	149.56614
A4	148.097	A5	81.82974
A6	30.46498	A7	119.99846
A8	125.29463	A9	120.
A10	149.25254	A11	115.82395
A12	90.74511	A13	117.67544
A14	125.29463	A15	151.57743
A16	120.008	A17	119.99198
A18	119.99846	A19	120.0047
A20	113.1402	A21	120.008
A22	119.99198	A23	119.99846
A24	120.0047	A25	113.1402
A26	151.57743	A27	149.56614
A28	108.36389	A29	114.54699
A30	149.56614	A31	110.68796
A32	112.05621	A33	30.46498
A34	30.46498	D1	-0.01968
D2	0.09515	D3	-0.09949
D4	179.90282	D5	-0.09718
D6	0.03235	D7	179.97302
D8	-91.09431	D9	89.54624
D10	-179.67581	D11	179.44766
D12	89.22014	D13	179.97302
D14	-0.55149	D15	91.21208
D16	-88.81363	D17	179.98918
D18	179.9881	D19	-179.99723
D20	89.18022	D21	-90.84549
D22	179.98918	D23	179.9881
D24	-179.99723	D25	-0.55149
D26	0.0877	D27	113.44978
D28	-92.74274	D29	0.0877
D30	109.52537	D31	-96.90455
D32	-0.09718	D33	-0.09718

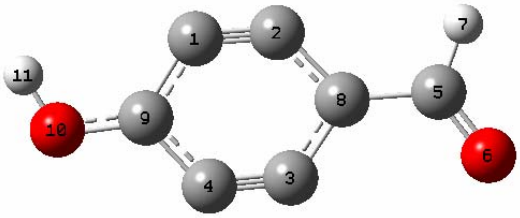
Siyanürül klörür den Tripot molekülünün elde edildiği reaksiyon

Siyanürül klörür + p-Hidroksibenzaldehit → Tripot + 3 Hidrojen Klörür

şeklinde gerçekleşir.



Şekil 9.2: Siyanürül Klörür



Şekil 9.3: p-Hidroksibenzaldehit

10. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bir sistemin potansiyel enerji yüzeyleri (PES) sistem hakkında birçok bilgi barındırmaktadır. PES hesabı yapmanın en yaygın sebeplerinden birisi de reaksiyon dinamiklerini çalışmaktır. Bir PES hesaplandığı zaman kimyasal sistem hakkında bilgi elde etmek için bu yüzey analiz edilir. Sistemin PES, bütün olası hareketlerin, izomerlerin ve konformerlerinin tam bir tanımlamasıdır. Yüzey üzerindeki mutlak minimumlar moleküler sistemin kararlı durumlarına karşılık gelirler ve bu yapılar yüzeydeki derin çukurlarda bulunurlar. Dolayısıyla bu yapıların optimizasyonunda çok nadir olarak sorunla karşılaşırız. Oysa bu kararlı yapılar arasındaki dönüşümü ifade eden reaksiyon mekanizmalarının potansiyel enerji yüzeylerini çalışmak daha çok deneyim isteyen bir süreçtir. Çünkü reaksiyon mekanizması incelenmesi, minimumlarda bulunan kararlı yapıların yanında lokal maksimumlarda yer alan kararsız geçiş yapılarının da optimizasyonunu içerir. Tamamlanan geçiş yapısı optimizasyonundan sonra da, giren moleküllerden geçiş yapısına ve ürün moleküllerine uzanan ve reaksiyon sürecinin teorik bir tanımlanması olan reaksiyon yolu çalışması (IRC) yapılır. Bundan sonra sistem, reaksiyon dinamiklerini incelemek üzere hazır duruma gelmiştir. Bu çalışmada $HNC \rightarrow HCN$, $HCOH_{trans} \rightarrow H_2CO$, $H_2 + CO \rightarrow H_2CO$, $H_2COH \rightarrow H_3CO$, $SiH_4 \rightarrow SiH_2 + H_2$ kimyasal reaksiyonlarının geçiş yapıları tanımlanmış ve reaksiyon yolu çizimi ile de bu yapıların doğruluğu test edilmiştir.

Bir reaksiyonun geçiş yapısı, moleküldeki mevcut bağların sınır değerlerine gerildiği konfigürasyondur ve zamanın son derece kısa bir periyodu (10^{-15} sn) için, bu yapının varlığından söz edilebilir. Dolayısıyla oldukça kısa ömürlü, birçok reaksiyon için gözlenemeyen bu teorik oluşumları tanımlamak, reaksiyon mekanizmalarını çalışmanın en sıkıntılı aşamasıdır. Özellikle çok boyutlu sistemlerde bu yapının optimizasyonu için negatif frekanslı istenmeyen titreşim hareketlerini yok etmek zorlu bir iştir. Halen Tripot molekülü üzerindeki çalışmalar bu noktada sürmektedir.

Geçiş yapısının geometrisi reaksiyon mekanizmasını tanımlayan bilgilerin önemli bir parçasını oluşturur. Geçiş yapıları genellikle zayıf kısmi bağlarla (oluşan veya kırılan bağlar) karakterize edilir. Bu kararsız yapı sadece iyonik yapılar ve diradikallerin bir karışımı olarak tanımlanabildiğinden, HF modelleri yetersiz kalabilmektedir. Bu noktada kuantum mekaniksel metotlardan herhangi biri çalıştırılmalıdır. Bazı potansiyel enerji yüzeyleri, çalıştırılan teorik seviyenin seçimine son derece hassas bir şekilde bağlıdır. Böyle durumlarda düşük seviyelerle elde edilen yapılar (örneğin, en küçük veya split-valans baz setleri ile çalışılan HF metotları), daha büyük baz setli veya elektron korelasyonunun dahil edildiği hesaplamalardan anlamlı bir şekilde farklıdır. Kararlı molekülleri tanımlayan basit teorik modellerin başarısını, aynı derecede geçiş yapılarını tanımlamada göremiyoruz. Dolayısıyla geçiş yapısı optimizasyonunda metot ve baz seti seçimi çok daha titiz yapılmalıdır. Öyle ki; çalışmış olduğumuz $N_2H_2 + H_2 \rightarrow N_2H_4$ reaksiyonunun geçiş yapısını tanımlamada HF modellerinin yetersiz kaldığı anlaşılmıştır. Oldukça sığ bir yüzeyde olduğunu tahmin ettiğimiz bu geçiş yapısını tanımlamak için yararlandığımız potansiyel yüzey taraması bile çözüm getirmemiştir.

En basit reaksiyon potansiyel yüzeylerinin tanımlanması bile bir ya da daha çok geçiş yapısının lokasyonunu gerektirir. Her biri için birçok bireysel hesaplamalar yapılır. Daha sonra hem giren hem de ürün moleküllerin denge geometrisi elde edilir. Halen çalışmakta olduğumuz **Siyanürül Klörür den Tripot molekülünün** elde edildiği reaksiyonun ilk aşaması olan giren ve ürün moleküllerin optimizasyonu başarıyla tamamlanmış, geçiş yapısı optimizasyonu üzerinde ise çalışmalar devam etmektedir.

Reaksiyon yollarının teorik uygulamasının zorluklarından bir tanesi de, bir geçiş yapısı bulunduktan sonra, daha düşük enerjili diğer geçiş yapıları vasıtasıyla ilerleyen alternatif yolların olasılığından kurtulmaktır. Zorluğun sebebi şudur ki: bariyer içinden geçen kuantum mekaniksel tünelleme de hesaba katılmalıdır. Tünelleme özellikle, ağır moleküller arasında hafif türlerin (e^-, H^+, H, H_2) transferini içeren reaksiyonlarda önemlidir. Minimum enerjili yoldan biraz saparak reaksiyon yüzeyinin içinden geçen bu moleküllerin kuantum mekaniksel olarak anlamlı bir olasılığı vardır. Bu sebeple alternatif yolların olasılığı alınmalıdır. Böylelikle tünelleme sebebiyle yüzeyin dışına çıkan moleküller de dikkate alınmış

olur. Diğer bir deyişle, giren moleküllerinin farklı yaklaşımlarını ele almak ve her bir yaklaşım için reaksiyonun gerçekleşme olasılığını hesaplamak gerekir. Daha sonra da uygun bir şekilde bu olasılıkların ortalaması alınmalıdır. Her bir yolun oluşabileceğinin yüzdesi Boltzman dağılımı ile tanımlanabilir.

Çok boyutlu potansiyel yüzeylerini nitelendirmedeki bu zorluklar, deneyimler, her bir yeni araştırma ile aşılacak ve zamanla kararlı bileşikler bize nasıl tanıdık geliyorsa, geçiş yapılarının geometrileri ve reaksiyon yolları böyle tanıdık gelecektir.

KAYNAKLAR

[1] Warren J.Hehre, Leo Radom, Paul V.R.Schleyer, John A. Pople, 'Ab initio Molecular Orbital Theory' Wiley-Interscience, New York,1986

[2] a) K.E.Weale, 'Chemical Reactions at High Pressure', E.F.N. Spon. Ltd., London, 1967

b) J.D.Dunitz, 'X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules', Cornell University Pres, Ithaca, N.Y., 1979

c) E.Bye, W.B.Schweizer and J.D.Dunitz, J.Am.Chem.Soc.,104, 5893 (1982)

[3] a) A.A.Frost and R.G.Pearson, 'Kinetics and Mechanism' New York, 1961

b) P.J.Robinson and K.A.Holbrook,'Unimolecular Reactions'New York, 1972

c) W.Forst, 'Theory of Unimolecular Reactions' New York, 1973

d) H.Eyring, S.H.Lin and S.M.L.n, 'Basic Chemical Kinetics, New York, 1980

[4] a) L.C.S.Melander and W.H.Saunders, Jr., 'Reaction Rates of Isotopic Molecules', New York 1980

[5] W.L.Feng, Y.Wang, S.W.Zhang and X.Y.Pang 'Theoretical investigation of the mehanism and kinetics for HCO + HN $\leftrightarrow$ HCHO +CN' Chemical Physics Letters 266, 43 (1997)

[6] K.Burudnik, J.T.Jodkowski, E.Ratajczak, R.Venkatraman, A.Nowek and R.H.Sullivan 'Theoretical study on the kinetics and mechanism of the hydrogen atom abstraction of $CF_3O + H_2O$ and $CF_3OH + OH$ ' Chemical Physics Letters 345, 435 (2001)

[7] Y.Z.Huang and S.Y. Ma 'Mechanism of the inner hydrogen atom transfer in free base porphyrazine:a direct ab initio dynamics study ' Journal of Molecular Structure:THEOCHEM 684, 217 (2004)

[8] Y.Liu, Z.Zhang, L.Pei, Y.Chen and C.Chen 'Reaction kinetic studies of CCl_2 (x(0,0,0)) with C_2H_2 and H_2O molecules 'Chemical Physics Letters 303,(2004)

[9] T.D.Tzima, D.K.Papayannis, V.S.Melissas ' An ab initio dynamics study of the $CH_3Cl + OH$ reaction' Chemical Physics 312, 169 (2005)

[10] Levine I.N. 'Quantum Chemistry' 2001

[11] Dantus M., 'Femtosecond Transition-State Spectroscopy of Chemical Reactions', Doktora tezi, California, 1991

[12] James B. Foresman, AEleen Frisch, 'Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods' Gaussian, Inc. Pittsburgh, 2003

[13] Hartree D.R. 'Proc. Camb. Phil. Soc.' 24, 111 (1928)

[14] Slater J.C. 'Phys.Rev.' 35, 210 (1930)

[15] Fock V. 'Z. Phys.' 61, 126 (1930)

[16] Fock V. 'Z. Phys.' 62, 795 (1930)

[17] Roothaan C.C. 'J.Rev. Mod. Phys.' 23, 69 (1951)

[18] Hall G.G. 'Proc. Roy. Soc. London A.' 205, 541 (1951)

[19] Türkan E. 'Bazı Radikallerde Configuration Interaction Yöntemiyle Fiziksel Parametrelerin Hesaplanması', Doktora tezi, Konya, 2005.

[20] Slater, J.C. 'Quantum Theory of Molecules and Solids' McGraw Hill: New York, 1974.

[21] Dereli Ö. 'Moleküler Hesaplamalarda Gaussian Temel Setlerin Seçimi için Genel Kurallar ve Bazı Uygulamalar' Yüksek Lisans Tezi, Konya, 2002

[22] J.Goodisman, 'Diatomic Interaction Potential Theory', 1973

[23] S.B.Benson, 'Thermochemical Kinetics' New York, 1976

[24] I.Shavitt, 'J.Chem.Phys.' 49, 4048 (1968)

[25] Schlegel H.B. 'Adv.Chem.Phys.' 67, 250 (1987)

[26] W.H.Miller, 'Jour.Phys.Chem.' 87, 3811 (1983)

[27] D.G.Truhlar, R.Steckler, M.S.Gordon, 'Chem.Rev.' 87, 217 (1987)

[28] Eric W.-G.Diau and Sean C.Smith 'Theoretical Investigation of the Potential Energy Surface for the NH_2+NO Reaction via Density Functional Theory and Ab Initio Molecular Electronic Structure Theory' Australia, 1997

[29] Frank Jensen ' Introduction to Computational Chemistry' 2003, Wiley

[30] Eleen Frisch, Michael J. Frisch, Gary W.Trucks, 'Gaussian 03 User's Reference' Gaussian, Inc. Pittsburgh, 2003

[31] J.Bertran, I.G.Csizmadia, H.Bernhard Schlegel, 'New Theoretical Concepts for Understanding Organic Reactions' London, 1988

[32] Pople. J.A., Sataty, Y.A., Halevi, E.A., 'Israel J. Chem.' 19, 290 (1980)

[33] Pople J.A.,Gordon M.S.,'J.Am.Chem.Soc.' 89, 4253 (1967); Radom L., Hehre W.J.,Pople J.A., 'J.Am.Chem.Soc.' 93, 289 (1971)

[34] Peterson M.R., Csizmadia I.G., 'J.Mol.Struct.' 125, 399 (1985)

[35] Burkert U., Allinger N.L., 'Moleculer Mechanics, American Chemical Society' 1981

[36] Clark T., 'A Handbook of Computational Chemistry' Wiley-Interscience, New York, 1985

[37] Sadlej J. 'Semi Empirical Methods of Quantum Chemistry' Ellis Horwood, Chichester, 1985

[38] Segal G.A. 'Semi-empirical Methods of Electronic Structure Calculation' (Modern Theoretical Chemistry Vol. 7,8) Plenum, New York, 1977

[39] Ohno K.,Morokuma K., 'Quantum Chemistry Literature Data Base' Elsevier, Amsterdam,1982, on-line version: Japan Assoc. for International Chemical Information.

[40] Whiteside R.A., Frisch M.J., Pople J.A., 'The Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Archive' 3rd Ed., Carnegie-Mellon University, Pittsburgh,1983

[41] Schlegel H.B., 'Advanced Chemical Physics' 67, 249 (1987)

[42] Halgren T.A., Lipscomb W.N. 'Chem. Phys. Lett.' 49, 225 (1977)

[43] Cerjan C.J.,Miller W.N., 'J.Chem.Phys.' 75, 2800 (1981)

[44] a) Hoffman D.K., Nord R.S., Ruedenberg K., 'Theor.Chim.Atca.' 69, 265 (1986)

b) Jorgensen P., Jensen H.J.A., Helgaker T., 'Theor.Chim.Acta.' 73, 55 (1988)

[45] Baker J., 'J.Comp.Chem.' 7, 385 (1986)

[46] Ishida K., Morokuma K., Komornicki A., 'J.Chem. Phys.' 66, 2153 (1977)

[47] Müler K., Brown L.D.,'Theor.Chim.Acta.' 53,75 (1979)

[48] Garrett B.C., Redmon M.J., Steckler R., Truhlar D.G., Baldridge K.K.,Bartol D., Schmidt M.W., Gordon M.S., 'J.Phys.Chem.' 92, 1476 (1988)

[49] Page M.,McIver Jr.J.W., 'J.Chem.Phys.' 88, 922 (1988)

[50] Gonzalez C., Schlegel H.B.,submtted; also described in ref [41]

[51] Namık K. Tunalı, Saim Özkar, 'Anorganik kimya', 1993

[52] Theodora D.Tzima, Demetrios K.Papayannis, Vasilios S.Melissas, 'An ab Initio Dynamics Study of the $CH_3Cl + OH$ Reaction' 2004

[53] D. C. Young 'Computational Chemistry' 2001, New York