3-FENİLFURAN MOLEKÜLÜNÜN YAPISAL, ELEKTRONİK VE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ

Ali DEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OCAK 2006
ANKARA

Ali DEMİR tarafından hazırlanan 3-FENİLFURAN MOLEKÜLÜNÜN YAPISAL, ELEKTRONİK VE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ adlı bu tezin yüksek lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Mehmet BAHAT
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ziya KANTARCI

Üye : Prof. Dr. Nurcan KARACAN

Üye : Prof. Dr. Bora ALKAN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Celal BAYRAK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mehmet BAHAT

Bu tez Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

3-FENİLFURAN MOLEKÜLÜNÜN YAPISAL, ELEKTRONİK VE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Ali DEMİR

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FENBİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2006

ÖZET

Bu çalışmada 3-fenilfuran molekülünün yapısal parametreleri ile elektronik ve çizgisel olmayan optik özellikleri Möller-Plesset (MP_2) teorisi ve yoğunluk fonksiyonu teorisi içerisinde Becke'nin üç parametreli enerji fonksiyoneli B3LYP hibrit yaklaşımı kullanılarak hesaplandı. Hesaplamalarda yoğunluk fonksiyoneli teorisi için 6-311++G(2d,p) ve 6-31++G(d,p) temel setleri, Möller-Plesset teorisi için 6-311++G(2d,p) temel seti kullanıldı. Hesaplamaların tamamı GAUSSIAN 98W programı ile yapıldı.Genel olarak bağ uzunluğunu MP_2/6-311++G(2d,p) metodu, B3LYP/6-311++G(2d,p) ve B3LYP/6-31++G(d,p) metodlarına göre biraz daha fazla hesaplamıştır. Bağ uzunlukları arasındaki fark 0,001-0,12 A^o aralığındadır. Aynı zamanda, çizgisel olmayan optik özelliklerden statik polarizebilite (α), anizotropik polarizebilite ($\nabla\alpha$) ve statik hiperpolarizebiliteleri (β) halkalar arasındaki dihedral açının fonksiyonu olarak hesaplandı. Statik polarizebiliteyi, Anizotropik polarizebiliteyi ve statik hiperpolarizebiliteyi yoğunluk fonksiyoneli teorisi Möller-Plesset teorisine göre daha büyük hesapladı. Yoğunluk fonksiyonu teorisi ve Möller-Plesset teorisi ile yapılan hesaplamalarda en büyük fark HOMO-LUMO enerjilerinin hesabında ortaya çıkmıştır bu farkta yaklaşık olarak $\%45$'dir.

Bilim Kodu : 202.1.008
Anahtar Kelime : 3-Fenilfuran molekülü, B3LYP,MP_2, Polarizebilite, Hiperpolarizebilite
Sayfa Adedi : 62
Tez Yöneticisi : Yrd. Doç. Dr. Mehmet BAHAT

THEORETICAL INVESTIGATION OF STRUCTURAL, ELECTRONIC AND NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF 3-PHENYLFURAN MOLECULE

(M. Sc. Thesis)

Ali DEMİR

GAZI UNIVERSITY

INSTUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

January 2006

ABSTRACT

In this study, the structural parameters, electronic and nonlinear optical properties (NLO) of 3-Phenylfuran were calculated by using Möller-Plesset (MP_2) theory and Becke three parameter functional (B3LYP) hybrid approaches within the density functional theory (DFT). All of calculations calculated with the 6-311G(2d,p) and 6-31G(d,p) basis sets for density functional theory and 6-311+G(2d,p) basis set for Möller-Plesset theory and via the GAUSSIAN 98W. As a result MP_2/6-311++G(2d,p) calculations predict larger bond lenghts then both B3LYP/6-311++G(2d,p) and B3LYP/6-31++G(d,p) calculations. The differences between the bond lengths lie in the range 0,001-0,12 A^o. Also, nonlinear optical properties (NLO) such as static polarizability (α), anisotropic polarizability ($\Delta\alpha$) and static hyperpolarizabilities (β) are calculated as a function of dihedral angle. We saw that density function theory products static polarizability, anisotropic polarizability and static hyperpolarizability larger than Möller-Plesset theory. The biggest differences between the calculations calculated with density functional theory and Möller-Plesset theory is HOMO-LUMO energy calculations. This difference is approximately 45%.

Science Code : 202.1.008
Key Words : 3-Phenylfuran molecule, B3LYP, MP_2, Polarizability, Hyperpolarizability
Page Number : 62
Adviser : Yrd. Doç. Dr. Mehmet BAHAT

TEŞEKKÜR

Bu çalışmam süresince değerli yardımlarını eksik etmeyen, her konuda destek olan, alanında kazandığı bilgi ve tecrübesiyle bana yol gösteren saygıdeğer hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mehmet BAHAT'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda kullandığım programı temininden dolayı Prof. Dr. Ziya KANTARCI'ya teşekkür ederim.

Yüksek Lisans Programında derslerime giren Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümünün çok değerli hocalarına teşekkürlerimi borç bilirim.

Benim çalışmalarımda her zaman maddi ve manevi destekte bulunun eşime ve aileme teşekkür ederim.

Çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen Osman HOCAOĞLU, Zülküf SARITEPE ve Türker Turan YILDIZ' a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iii

ABSTRACT iv

TEŞEKKÜR v

İÇİNDEKİLER vi

ÇİZELGELERİN LİSTESİ viii

ŞEKİLLERİN LİSTESİ ix

SİMGELER VE KISALTMALAR xi

1. GİRİŞ 1

2. TEMEL BİLGİLER 2

2.1. Moleküler Modelleme 2

2.1.1. Moleküler mekanik metodlar (Force Field Method) 2

2.1.2. Ab inito moleküler orbital yöntemleri 4

2.1.3. Yarı deneysel (semi emprical) moleküler yöntemler 4

2.2. Çok Elektronlu Atomlar 7

2.3. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) 8

2.3.1. Nükleer çekim fonksiyonu 10

2.3.2. Coulomb fonksiyonu 10

2.3.3. Hartree kinetik fonksiyonu 10

2.3.4. Fock değiş tokuş fonksiyonu 11

2.3.5. Tomas-Fermi kinetik fonksiyonu 11

2.3.6. Dirac değiş tokuş fonksiyonu 12

2.3.7. Vosko-Wilk-Nusair fonksiyonu 14

Sayfa

2.3.8. Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonu 14

2.3.9.B3LYP karma yoğunluk fonksiyoneli teorisi. 15

2.4. Möller-Plesset Pertürbasyon Teorisi 17

2.5. Temel Setler ve 6-31++G(d,p) ve 6-311++G(2d,p) Temel Seti 18

2.6. Geometri Optimizasyonu 22

2.7. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinde Öz Uyumlu Alan Yöntemi (DFT SCF) 25

2.8. Çizgisel Olmayan Optik Özellikler 31

3. 3-Fenilfuran Molekülünün Yapısal, Elektronik ve Çizgisel Olmayan Optik Özelliklerinin Teorik İncelenmesi 33

3.1. Materyal. 33

3.2. Metod. 33

3.3. Hesaplamalar. 34

3.3.1. Yapısal parametreler 34

3.3.2. Burkulma bariyerleri 44

3.3.3. Moleküler dipol moment 47

3.3.4. Çizgisel olmayan optik özellikler 48

3.3.5. Moleküler orbital enerji farkları (HOMO-LUMO) 54

4. SONUÇ 57

KAYNAKLAR 59

ÖZGEÇMİŞ 62

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Enerjinin Türevlerinden hesaplanabilen moleküler özellikler 6

Çizelge 3.1. Bifenil molekülü için dihedral açı Φ (derece) ile ΔE_0 ve ΔE_{90} (kcal/mol) enerji bariyerleri için hesaplanan literatür değerleri 35

Çizelge 3.2. 3-Fenilfuran molekülünün B3LYP/6-311++G(2d,p), MP_2/6-311++G(2d,p) ve B3LYP/6-31++G(d,p) modeline göre yapısal parametreleri 36

Çizelge 3.3. 3-Fenilfuran molekülü için MP_2/6-311++G(2d,p), B3LYP/6-311++G(2d,p), B3LYP/6-31++G(d,p) modelleriyle hesaplanan denge durum parametreleri 40

Çizelge 3.4. B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre 3-fenilfuran molekülünün yapısal parametreleri 41

Çizelge 3.5. B3LYP/6-31++G(d,p) modeline göre 3-fenilfuran molekülünün yapısal parametreleri 42

Çizelge 3.6. MP_2/6-311++G(2d,p) modeline göre 3-fenilfuran molekülünün yapısal parametreleri 43

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı 23

Şekil 2.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi 24

Şekil 2.3. SCF DFT metodu ile enerji hesabı ve geometrik optimizasyon iş akış diyagramı 30

Şekil 2.4. SCF yönteminde enerjinin yakınsaması 30

Şekil 3.1. 3-Fenilfuran molekülünün modeli 33

Şekil 3.2. 3-Fenilfuran molekülünün B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre enerjinin dihedral açıya göre değişimi 45

Şekil 3.3. 3-Fenilfuran molekülünün MP_2 /6-311++G(2d,p) modeline göre enerjinin dihedral açıya bağlı değişimi 45

Şekil 3.4. 3-Fenilfuran molekülünün B3LYP/6-31++G (d,p) modeline göre enerjinin dihedral açıya göre değişimi 46

Şekil 3.5. B3LYP/6-311++G(2d,p), B3LYP/6-31++G(d,p) ve MP_2/6-311++G(2d,p) modellerinde denge durumuna göre bağıl enerjilerinin dihedral açıya göre değişimi 46

Şekil 3.6. B3LYP/6-311++G(2d,p), MP_2/6-311++G(2d,p B3LYP/6-31++G(d,p) modellerine göre 3-fenilfuran molekülünün dipol momentinin dihedral açıya göre değişimi 48

Şekil 3.7. B3LYP/6-311++G(2d,p), MP_2/6-311++g(2d,p) ve B3LYP/6-31++G(d,p) modellerine göre 3-fenilfuran molekülünün polarizebilitesinin dihedral açıya göre değişimi 50

Şekil 3.8. 3-Fenilfuran molekülünün B3LYP/6-311++G (2d,p) modeline göre anizotropik polarizibiletisinin dihedral açıya göre değişimi 51

Şekil 3.9. 3-Fenilfuran molekülünün MP_2/6-311++G(2d,p) modeline göre anizotropik polarizebilitesinin dihedral açıya göre değişimi 51

Şekil **Sayfa**

Şekil 3.10. 3-Fenilfuran molekülünün B3LYP/6-31++G(d,p) modeline göre anizotropik polarizebilitesinin dihedral açıya göre değişimi 52

Şekil 3.11. B3LYP/6-311++G(2d,p), MP_2/6-311++G(2d,p) ve B3LYP/6-31++G(d,p) modellerine göre 3-fenilfuran molekülünün anizotropik polarizebilitesinin dihedral açıya göre değişimi 52

Şekil 3.12. B3LYP/6-311++G(2d,p), MP_2/6-311++G(2d,p) ve B3LYP/6-31++G(d,p) modellerine göre 3-fenilfuran molekülünün hiperpolarizebilitesinin dihedral açıya göre değişimi 54

Şekil 3.13. 3-Fenilfuran molekülünün B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre moleküler enerji farklarının (HOMO-LUMO) dihedral açıya göre değişimi 55

Şekil 3.14. 3-Fenilfuran molekülünün MP_2/6-311 g++(2d,p) modeline göre moleküler enerji farkının (HOMO-LUMO) dihedral açıya göre değişimi 55

Şekil 3.15. 3-Fenilfuran molekülünün B3LYP/6-31++G(d,p) modeline göre moleküler enerji farklarının (HOMO-LUMO) dihedral açıya göre değişimi 56

Şekil 3.16. B3LYP/6-311++G(2d,p), MP_2 /6-311++G(2d,p), B3LYP/6-31++G(d,p) modellerine göre 3-fenilfuran molekülünün moleküler enerji farkının (HOMO-LUMO) dihedral açıya göre değişimi 56

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılan simgeler ve kısaltmalar açıklamaları ile birlikte aşağıda verildi.

Simgeler	Açıklama
B3LYP LYP	Korelasyon enerjili 3 parametreli Becke karma metodu
$C_{\mu i}$	Moleküler orbital açılım katsayısı
DFT	Yoğunluk fonksiyoneli teorisi
ε_i	Tek elektron orbital enerjisi
E	Molekülün toplam enerjisi
$\mathbf{E^C}$	Korelasyon enerjisi
E_{B3LYP}	B3LYP enerjisi
E_e	Molekülün elektronik enerjisi
E^{XC}_{B3LYP}	B3LYP değiş tokuş ve korelasyon enerjisi
E^{C}_{LYP}	LYP korelasyon enerjisi
E^{C}_{VWN}	Vosko, Wilk ve Nussair korelasyon enerjisi
$\mathbf{E^J}$	Coulomb enerjisi
$\mathbf{E_0}$	Sıfır nokta enerjisi
$\mathbf{E^T}$	Kinetik enerji
E^{X}_{D30}	Dirac değiş tokuş fonksiyoneli
$\mathbf{E^X}$	Değiş tokuş enerjisi
$E^{X}_{Becke88}$	Becke88 değiş tokuş enerjisi
E^{X}_{F30}	Fock değiş tokuş enerjisi
E^{T}_{H28}	Hartree kinetik enerjisi
E^{X}_{LDA}	Yerel (lokal) değiş tokuş enerjisi
E^{T}_{TF27}	Thomas-Fermi kinetik enerjisi

Simgeler	Açıklama
$\mathbf{E^{XC}}$	Değiş tokuş ve korelasyon enerjisi
$\mathbf{E^{V}}$	Nükleer çekim enerjisi
$\hat{F}_{KS}$	Kohn-Sham operatörü
$\mathbf{F_{ij}}$	Kuvvet sabiti
g	Gaussian fonksiyonlar, gradyent vektörü
G	Kuvvet sabiti matrisi, Hessian
GAUSSIAN 98W	Gaussian 98W paket programı
HF	Hartree-Fock metodu
$\mathbf{MP_2}$	Möller-Plesset teorisi
$\hat{H}$	Moleküler hamiltoniyen
V	Potansiyel enerji
ρ	Elektron yoğunluğu
ρ_α	α spinli elektronların yoğunluğu
ρ_β	β spinli elektronların yoğunluğu
μ	Dipol moment
v^{XC}	Değiş tokuş ve korelasyon operatörü
ϕ_μ	Atomik orbital
ψ	Moleküler orbital, dalga fonksiyonu
$\Im$	Elektrik alan
α_{ort}	Ortalama polarizebilite
$\nabla\alpha$	Anizotropik polarizebilite
β	Hiperpolarizebilite

1.GİRİŞ

3-Fenilfuran molekülü organik sentezlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu molekül bakterilerin üremesini engellemekte iyi sonuçlar vermiştir ve birçok ilacın etkin maddesidir (1).

Bu çalışma 3-fenilfuran molekülünün yapısal, elektronik ve çizgisel olmayan optik (NLO) özelliklerinin kuantum mekaniksel metodlar kullanılarak hesaplanmasını içermektedir.

Hesaplamalar iki kısımdan olaşmaktadır. Birinci kısımda;

a) Geometri optimizasyonu yapılarak yapısal parametreleri yani bağ uzunlukları, bağ açılarını ve dihedral açıları,

b) Toplam elektronik enerjiyi ve dipol momenti,

c) Bağıl enerjinin (Torsional potansiyel), dipol momentin ve moleküler orbital enerjinin (HOMO-LUMO) dihedral açıya bağlı değişimini 15^0 lik artışlarla 0^0 den 180^0 ye kadar tarayarak hesaplamaktır.

İkinci kısımda ise 3-fenilfuran molekülü için çizgisel olmayan optik özelliklerinden statik polarizebilite, anizotropik polarizebilite ve statik hiperpolarizebilitenin dihedral açıya bağlı değişimlerini 15^0 lik artışlarla 0^0 den 180^0 ye kadar taranarak hesaplanmıştır.

Hesaplamaların tamamı GAUSSIAN 98W paket programında kodlanmış bulunan, Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) nin B3LYP metodu ve 2. mertebeden bir pertürbasyon teorisi olan Möller-Plesset metodu ile gerçekleştirilmiştir. Temel set olarak B3LYP için 6-311++G(2d,p), 6-31++G(d,p), ve MP_2 için 6-311++G(2d,p) temel setleri kullanılmıştır.

2.TEMEL BİLGİLER

2.1. Moleküler Modelleme

İnsanoğlu, geçmişten beri bilimsel açıdan sürekli bir gelişim göstermektedirler. Bilimsel gelişmeler içinde materyal kullanımı ve seçimi çok önemlidir. Kullandığımız materyal ne kadar uygunsa sonuca o kadar kolay gidebiliriz. Sonuçlar da gerçek değerlerine o kadar yakın olur. Deneme yanılma ile materyal üretiminde pek olumlu gelişmeler sağlamak mümkün değildi ve çok zaman alıcıydı. Aynı zamanda herhangi bir sonucun garantisi de yoktur. Bununla birlikte pahalı bir yöntemdir. Bilim, fiziksel evrenin tüm yönlerini bir modelleme yaparak inceler. Bunlardan biri de moleküler modellemedir.

Moleküler modelleme; bir molekülün özelliklerinin fizik yasalarından hareketle bilgisayarla hesaplanmasıdır. Bu alanda çalışanlar genellikle bir metod geliştirmezler, daha çok var olan metodları kullanırlar. Moleküler modellemenin geniş bir uygulama alanı vardır; fizik, kimya, biyoloji, ilaç sanayisi, malzeme bilimi vb.

Deneysel çalışmaları desteklemek ya da deneysel çalışma yapmadan elde edilecek sonuçları önceden tahmin edebilmek amacıyla hesaplamalı yöntemleri kullanacak olan araştırmacılar için üç farklı seçenek vardır. Bunlar moleküler mekanik, ab inito ve yarı deneysel (semiemprical) moleküler orbital yöntemleridir. Bu yöntemlerin her birinin olumlu yönleri ve eksikleri vardır.

2.1.1. Moleküler mekanik metodlar (Force Field Method)

Moleküler mekanik metodu (Kuvvet alanı metodu veya Force Field Method); bir molekülün enerjisini ve yapısını belirlemek için kullanılan hesaplama metodudur. Bu metod da, molekülün toplam potansiyel enerjisini minimum yapan molekül yapısı bulunur. Moleküler mekanik hesaplamalarında elektronlar dikkate alınmaz. Moleküler mekanik modellerde atomlar birer küre, bağlar ise yay olarak düşünülür, yani kütle-yay sistemi olarak kabul edilir (2).

Atomlar arası etkileşmeler iki kısma ayrılır (3) :

1- Kimyasal bağlarla bağlanmış atomlar arası etkileşmeler

a) Gerilme titreşimi,
b) Açı bükülme titreşimleri (Makaslama, Sallanma, Dalgalanma, Kıvırma),
c) Burulma titreşimi,
d) Düzlem dışı açı bükülmesi.

2- Kimyasal bağlarla birbirine bağlanmamış atomlar arası etkileşmeler

a) Van der Waals etkileşmeleri, b) Elektrostatik etkileşmeler.

Bunların dışında moleküldeki bağlar ve açılar birbirinden bağımsız olmadıklarından verilen bir gerilme, bükülme veya burkulma hareketi komşu bağlara ve bağ açılarına da bağlıdır. Bu tür çiftleşme ile oluşan etkileşmelerin enerjisi genelde saf etkileşmelerden daha küçüktür. Bu etkileşmeler burkulma-bükülme, gerilme-bükülme bükülme-bükülme gibi etkileşmelerdir.

Atomlar arası etkileşmelerin her biri potansiyel enerji ile tanımlanır. Molekülün toplam potansiyel enerjisi bu etkileşmelere karşılık gelen potansiyel enerjilerin toplamıdır. Moleküler mekanik veya Kuvvet alanı yaklaşımında (Force Field Method) moleküler enerji;

$$E_{FF} = E_{str} + E_{bend} + E_{tors} + E_{vdw} + E_{el} + E_{cross} \qquad [2.1]$$

ile verilir. Burada E_{str}: gerilme enerjisi, E_{bend}: bükülme enerjisi, E_{tors}: burkulma enerjisi, E_{vdw}: Van der Waals enerjisi, E_{el}: elektrostatik enerjisi, E_{cross}: etkileşme enerjisidir.

Moleküler mekanik yöntemlerin kodlandığı Amber ve Charm gibi paket programlar vardır. Bu programlar bir kimyasal sistemdeki atomlar arasındaki etkileşmeleri klasik fizik kuralları ile tanımlar. Bu programlar oldukça hızlıdır ve temel haldeki bir sistemin

enerjisini tam olarak hesaplayabilirler. Bununla birlikte bu yöntemlerle elektronik yapıya bağlı olan özellikler ya da elektronik yapı hakkında bilgi edinilemez. Bir tepkime sistemi modellenerek bağ oluşumu ya da parçalanması içeren işlemler yapılamaz.

2.1.2. Ab initio moleküler orbital yöntemleri

Ab initio moleküler orbital yöntemleri kuantum mekaniksel temellere dayanır ve bu yöntemler ile yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Ab initio metodlar moleküler mekanik ve yarı deneysel metodların tersine, ilgilenilen molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fiziksel sabitler hariç deneysel değerler kullanmaz (4). Hesaplama süresi moleküler mekanik yöntemlere göre çok daha fazladır. Hesaplama süresini azaltmak için geometrilerde ve kullanılan parametrelerde bazı basitleştirmeler yapılabilir. Ancak bu basitleştirmeler kesin olmayan sonuçların elde edilmesine neden olur. Hesaplama süresi, molekülü veya moleküler sistemi içeren elektron sayısına bağlıdır.

2.1.3. Yarı deneysel (semiemprical) moleküler yöntemler

Yarı deneysel (semiemprical) moleküler yöntemler ise bu iki durum arasında yer alır. Ab inito moleküler orbital yöntemleri gibi yarı deneysel yöntemlerde kuantum mekaniksel esaslara dayanır. Bu yöntemlerde, moleküler özelliklerin deneysel değerlere yakın sonuçlar vereceği parametreler mevcuttur. Etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplama süresi ab initio yöntemlerin hesaplama süresi ile karşılaştırılamayacak kadar azdır. Çok küçük sistemler için kullanılabileceği gibi büyük kimyasal sistemler için de kullanılabilir.

Ab initio ve semiemprical moleküler orbital yöntemlerin her ikisi de orbitalleri hidrojen benzeri orbitaller olarak tanımlar. Dalga fonksiyonlarında Slater ve Gaussian tipi orbitaller kullanılır.

Bir sistemin değişim (variation) yöntemi ile hesaplanması aşağıdaki basamakları içerir:

a) Sistem için bir hamiltoniyen (H) yazılır,

b) Değişken parametreler içeren bir dalga fonksiyonu (ψ) seçilir,

c) Enerji minimumlaştırılır.

Değişik yaklaşımları anlayabilmek için öz uyumlu alan (SCF, Self Consistent Field) yönteminin açıklanması gerekir. Moleküler orbitaller (ψ), atomik orbitallerin (Φ) doğrusal bileşimi olarak yazılır (LCAO yaklaşımı)

$$\psi=\sum_{\upsilon} c_{\upsilon}\phi_{\upsilon} \quad \text{ve} \qquad [2.2]$$

$$H\psi=E\psi \qquad [2.3]$$

Schrödinger denklemi çözülür. Burada H tek elektron işlemcisidir. SCF LCAO moleküler orbital yaklaşımına dayanan ilk, yarı deneysel moleküler orbital yöntemi People ve arkadaşları (1965) tarafından geliştirilen CNDO' dur. Austin Model 1 adı verilen AM1 yöntemi de yine Dewar ve arkadaşları (1985) tarafından, MNDO yönteminden geliştirilmiştir. Bu yöntem esas olarak moleküldeki büyük itmeleri ortadan kaldırmak için MNDO yönteminin çekirdek-çekirdek itme fonksiyonlarında küçük bir değişiklik yapılmasıyla oluşturulmuştur. MNDO-PM olarak adlandırılan ve MNDO'nun üçüncü parametrizasyonu olduğunu göstermek için PM3 şeklinde gösterilen program ise en son geliştirilen yöntemlerden birisidir. Çok sayıda element için parametreleri aynı anda optimize edebilen bir yaklaşımdır.

Son yıllarda MOPAC ve AMPAC gibi çeşitli moleküler orbital yöntemlerini yapısında bulunduran paket programlar geliştirilmiştir. Bunlardan MOPAC, J.P. Stewart tarafından geliştirilen en son paket programdır ve diğer iki paket programın önemli özelliklerini de içermektedir.

Moleküllerin kuvvet alanlarının ve titreşim spektrumlarının kuantum mekaniksel yöntemlerle hesaplanması P. Pulay'ın 1969'daki klasik çalışmasına dayanır. Bu çalışmada Pulay "kuvvet" veya "gradyent" metodu denilen metodu önermiştir. Metod

çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi bir yaklaşımdır. Pulay'ın temel katkısı enerjinin nükleer koordinatlara göre birinci türevinin (atomlara etki eden kuvvetler, gradyent) ab initio metodlarda analitik olarak elde edilebileceğini göstermesi ve Hartree-Fock metodu için elde edilmiş olmasıdır. İkinci ve daha üst mertebeden analitik türevlerin elde edilmesi kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri için gerçek bir devrim olmuştur. Kuantum mekaniksel metodlardan Hartree-Fock (HF), yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT), Möller-Plesset teorisi (MP_2) için 1970-1980'li yıllarda enerji ifadesinin 1. ve 2. analitik türevleri alınarak spektroskopik büyüklüklerin hesabı için kullanmışlardır (5,6). Birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon yapılır. İkinci türevler bize kuvvet sabitini dolayısı ile titreşim frekanslarını verir. IR şiddetleri ise dipol momentlerin türevinden bulunur. Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler ile hesaplama yapan GAUSSIAN 98W, GAMESS, HONDO, Q-CHEM, HYPERCHEM, TURBOMOL gibi paket programların tamamı değişik mertebelerden analitik türevler kullanır. Çizelge 2.1.'de enerjinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabileceği verilmektedir.

Çizelge 2.1. Enerjinin Türevlerinden hesaplanabilen moleküler özellikler

Türev	Hesaplanabilen büyüklükler
$\partial Ee / \partial R$	Atomlara etki eden kuvvetler, moleküllerin geometrisi, kararlı noktalar
$\partial^2 E_e / \partial R_i \partial R_j$	Kuvvet sabitleri, Temel titreşim frekansları, Infrared ve Raman spektrumları, titreşim genlikleri
$\partial^2 E_e / \partial R_j \partial \varepsilon_\alpha$	Birincil hiperpolarizebilite, Dipol moment türevleri, harmonik yaklaşımda infrared şiddeti
$\partial^3 E_e / \partial R_j \partial \varepsilon_\alpha \partial \varepsilon_\beta$	Kutuplanabilirlik türevleri, harmonik yaklaşımda Raman şiddeti

Çizelge 2.1'de E_e toplam elektronik enerjiye, R atomik koordinatlara, ε elektrik alan bileşenine karşılık gelir (6).

Kuantum mekaniksel metodlar ve yarı deneysel metodlar bir molekülün enerjisi ve fiziksel büyüklükleri Schrödinger denklemini çözerek elde eder.

$$H\psi=E\psi \qquad [2.4]$$

Schrödinger denkleminin yalnızca hidrojene benzer iyonlar için tam olarak çözümü yapılabilir. Fakat ikiden fazla elektrona sahip kuantum mekaniksel sistemler için Schrödinger denkleminin tam olarak çözümü mümkün değildir. Birden fazla elektrona sahip kuantum mekaniksel sistemler için Schrödinger denklemini çözmek için Ab inito metodları matematiksel yaklaşımlar kullanırlar.

2.2. Çok Elektronlu Atomlar

Schrödinger denklemi iki elektronlu atomlar için tam çözüm veremediği için yaklaşık metodlar kullanılır. Çok elektronlu atomlar üzerindeki tüm hesaplamaların başlangıç noktası iki elektronlu atomlar için ele alınan merkezcil alan yaklaşımıdır. Bu yaklaşıklıktaki temel düşünce, atomik elektronların, çekirdek ve diğer tüm elektronların oluşturdukları etkin, küresel olarak simetrik V(r) potansiyelinde hareket etmeleridir. Bu yaklaşıklık, her elektronun, çekirdeğin çekimi ve bir elektron ile diğer (N-1) elektron arasındaki itme etkileşmelerinin ortalama etkisini gösteren, bir etkin potansiyelde hareket ettiği düşünülen *bağımsız parçacık modelini* temel alır. Bundan başka, (N-1) elektronun toplam etkisi elektron ve çekirdek arasındaki merkezcil Coulumb çekimini perdelemek $\sum_{i<j} 1/r_{ij}$ olduğundan elektronlar arasındaki itme terimini $S(r_i)$ olarak yazacağımız, büyük küresel simetrik bileşeni ihtiva ettiği görülmektedir. Bir elektronun etkin potansiyel enerjisine iyi bir yaklaşıklık

$$V(r)= -\frac{Z}{r_{ij}}+S(r) \qquad [2.5]$$

küresel simetrik potansiyelle sağlanır.

Büyük ve küçük uzaklıklarda V(r) nin biçimini kolayca elde edebiliriz. Gerçekten, önce diğer (N-1) elektrona ait r_j uzaklığına kıyasla çekirdekten r_i uzaklığı büyük olan bir i elektronunu göz önüne alalım. Bu durumda $r_{ij} \approx r_i$ ve $\frac{1}{r_{ij}} \approx \frac{1}{r_i}$ dir. Buna göre i elektronu, yaklaşık olarak,

$$-\frac{Z}{r_i}+\sum_{J=1}^{N-1}\frac{1}{r_i}=-\frac{Z-N+1}{r_i} \qquad [2.6]$$

ile verilen bir potansiyelinde hareket eder ve bu potansiyel diğer (N-1) elektron tarafından perdelenen çekirdeğin Coulomb alanına karşılık gelir.

2.3. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

DFT'nin temeli 1964 yılında Hohenberg ve Kohn'un elektron sisteminin taban durum elektronik enerjiyi elektron yoğunluğunun (ρ) bir fonksiyoneli olarak yazmasına dayanır. Taban durum yoğunluk ve enerji fonksiyoneli bilgisiyle sistemin taban durum özelliklerini tanımlamak mümkündür.

Bir molekülün enerjisi veya diğer fiziksel büyüklükleri (kuantum mekaniğinin dalga fonksiyonu gösteriminde) Schrödinger denkleminin çözülmesi ile elde edilir. Schrödinger denklemi,

$$\hat{H}\,\psi=E\psi \qquad [2.7]$$

ile verilir. Burada $\hat{H}$ moleküldeki etkileşmeleri tanımlayan bir operatör, ψ moleküler dalga fonksiyonu, E ise moleküler sistemin farklı kararlı durumlarına karşılık gelen enerjileridir.

Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak kapalı formda,

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \qquad [2.8]$$

yazılabilir. Burada E^T elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, E^V çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisidir, E^J elektron-elektron itme terimi (elektron yoğunluğunun Coulomb öz-etkileşimi olarak da tanımlanır), $E^{XC} = E^X + E^C$ ise değiş tokuş (E^X) ve korelasyon (E^C) terimidir ve elektron-elektron etkileşmelerinin geri kalan kısmını kapsar. Daha doğrusu ; değiş tokuş enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir. Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrikliğinden dolayı ortaya çıkar. Korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Bu enerjinin büyüklükleri hakkında bir fikir edinmek için Ne atomunun enerjilerini verebiliriz. Atomik birimler cinsinden Ne atomunun hesaplanmış enerjileri: E_e =-129.4, E^T= 129, E^V =-312, E^J =66, E^X=-12, E^C =-0.4 atomik birim (hartree) dir. (1 hartree(H) = 27.192 eV dur) (4,7).

Eğer enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu ψ' ye bağımlı ise bu Hartree-Fock metodu olarak bilinir. HF modeli korelasyon yani etkileşim enerjisini dikkate almaz. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu ρ' ya bağlı ise bu yoğunluk fonksiyonu modeli DFT olarak bilinir. Yani yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT)'nin temel dayanak noktası; Elektronik sistemin enerjisini elektron yoğunluğuna bağlı olarak ifade etmesidir.

Yoğunluk fonksiyonu teorisinde sıkça kullanılan üç temel kavramın tanımı aşağıdaki gibi verilmektedir; (1) Elektron yoğunluğu, $\rho=\rho(r)$, herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu. (2) Tek düze elektron gazı modeli: Bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış n tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealize edilmiş bir modeldir. Klasik DFT modelinde enerji ifadeleri elde edilirken elektron dağılımının, V hacimli bir küp içinde olduğu ve elektron yoğunluğunun $\rho=n/V$ ile verildiği sistemde n, $V\rightarrow\infty$ olduğu varsayımı yapılmıştır, yani ρ sabit kabul edilmiştir. (3) Fonksiyonel: bağımsız x değişkenine bağımlı değişkene fonksiyon denilir ve F[f] ile gösterilir (4,7). Fonksiyonel kavramı

yerine fonksiyon kavramı tercih edilecek fakat sembol gösterimi olduğu gibi kullanılacaktır. Örneğin Coulomb fonksiyoneli yerine Coulomb fonksiyonu veya Coulomb enerjisi ifadeleri kullanılacaktır. $E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC}$ ile verilen enerji fonksiyonlarını (fonksiyonelleri) daha detaylı inceleyelim.

2.3.1. Nükleer çekim fonksiyonu

Z_a nükleer yüküne sahip R_a'da sabitlenmiş bir a. Çekirdek ve elektronlar arasındaki elektrostatik Coulomb potansiyeli,

$$E = -\sum_a^N Z_a \int \frac{\rho(\vec{r})}{\left|\vec{r} - \vec{R}_a\right|} d\vec{r} \qquad [2.9]$$

ile verilmektedir. Burada N toplam çekirdek sayısıdır.

2.3.2. Coulomb fonksiyonu

Atomdaki elektronların birbirinden bağımsız hareket ettiğini varsayarak bir elektronun diğer elektronlar ile etkileşim enerjisi,

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho\left(\vec{r}\right) \frac{1}{\left|\vec{r} - \vec{r}'\right|} \rho\left(\vec{r}'\right) d\vec{r} d\vec{r}' \qquad 2.10]$$

ifadesi ile verilir.

2.3.3. Hartree kinetik fonksiyonu

Hartree, 1928 yılında bir atomdaki i. elektronun diğerlerinden tamamen bağımsız olarak ψ_i orbitalinde hareket ettiği varsayımı altında toplam kinetik enerjinin her bir elektronun kinetik enerjilerinin toplamı olarak aşağıdaki gibi yazılabileceğini gösterdi,

$$E^{T}{}_{H28} = -\frac{1}{2}\sum_{i}^{n}\int \psi_i\left(\vec{r}\right)\nabla^2\psi_i\left(\vec{r}\right)d\vec{r} \qquad [2.11]$$

Tek elektronlu sistemler hariç bu yaklaşım bize tam doğru kinetik enerjiyi vermez. Çünkü gerçekte elektronlar birbirinden bağımsız olarak hareket etmezler. Bu nedenle $E^{T}_{H28} \langle E^{T}$ dir. Buna rağmen H28 iyi bir yaklaşıklıktır.

2.3.4. Fock değiş tokuş fonksiyonu

1930'da Fock dalga fonksiyonunun antisimetrik olmaması nedeni ile Pauli dışarılama ilkesini ihlal ettiğini ve dalga fonksiyonunun antisimetrikleştirilmesi ile ortadan kaldırılabileceğini gösterdi. Buna Fermi düzeltmesi veya değiş tokuşu denilmektedir. Fock bu düzeltme enerjisinin aşağıdaki değiş tokuş fonksiyonu ile verilebileceğini gösterdi,

$$E^{X}_{F30} = -\frac{1}{2}\sum_{i}^{n}\sum_{j}^{n}\iint \frac{\psi_i\left(\vec{r}\right)\psi_j\left(\vec{r'}\right)\psi_i\left(\vec{r}\right)\psi_j\left(\vec{r'}\right)}{\left|\vec{r}-\vec{r'}\right|}d\vec{r}d\vec{r'} \qquad [2.12]$$

Burada ψ_i antisimetrik dalga fonksiyonudur.

2.3.5. Thomas-Fermi kinetik fonksiyonu

1927 yılında Thomas ve Fermi tek düze elektron gazı modelinde kinetik enerji için bir formül türetti. Bu modelde kinetik enerji ifadesi,

$$E^{T}_{TF27} = \frac{3}{10}\left(6\pi^2\right)^{2/3}\int \rho^{5/3}\left(\vec{r}\right)d\vec{r} \qquad [2.13]$$

ile verilmektedir. Bu ifade atom ve moleküllerin enerjilerini H28 modelinde yaklaşık % 10 daha küçük hesaplamaktadır. TF27 ifadesi klasik yoğunluk fonksiyonu teorisinin doğuşu olarak kabul edilir.

2.3.6. Dirac değiş tokuş fonksiyonu

Çok elektronlu sistemlerde, elektronların ρ yoğunluğu ile tek düze dağılımı varsayımı altında 1930'da Dirac değiş tokuş enerjisinin,

$$E_{D30}^{X} = E_{LDA}^{X} = -\frac{3}{2}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}\left(\vec{r}\right) d^3\vec{r} \qquad [2.14]$$

ifadesi ile verilebileceğini gösterdi. E_{TF27}^{T} ve E_{D30}^{X} ifadelerine klasik yoğunluk fonksiyonları denilir.

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi DFT'nin bugünkü anlamda temelleri 1964 yılında Hohenberg ve Kohn yoğunluk ve enerjiyi tanımlayan tek bir fonksiyonun varlığını gösterdiler, fakat bu teorem bu fonksiyonun açık ifadesini vermemiştir (8,9).

DFT' de toplam enerji, yoğunluğun bir fonksiyonu olarak verilmektedir.

$$E[\rho] = E^{T}[\rho] + E^{V}[\rho] + E^{j}[\rho] + E^{XC}[\rho] \qquad [2.15]$$

Hohenberg ve Kohn E^{XC} ifadesinin tamamen elektron yoğunluğuna bağlı olarak belirlenebileceğini gösterdi. Pratikte, E^{XC} spin yoğunluğunu ve gradiyentlerini içren bir integral ile hesaplanır.

$$E^{XC}[\rho] = \int f\left[\rho_{\alpha}\left(\vec{r}\right), \rho_{\beta}\left(\vec{r}\right), \nabla\rho_{\alpha}\left(\vec{r}\right), \nabla\rho_{\beta}\left(\vec{r}\right)\right] d^3\vec{r} \qquad [2.16]$$

"Eş. 2.17" de ρ_{α} , α spin yoğunluğunu, α_{β}, β spin yoğunluğunu, ρ ise toplam elektron yoğunluğunu ($\rho_{\alpha}+\rho_{\beta}$) göstermektedir.

E^{XC} ise aynı-spin etkileşmelerine karşılık gelen *değiş tokuş* ve karışık-spin etkileşmelerine karşılık gelen korelasyon enerjileri olmak üzere iki kısma ayrılır.

$$E^{XC}[\rho] = E^{X}[\rho] + E^{C}[\rho]$$
$$E^{X}[\rho] = E^{X}_{\alpha}[\rho_{\alpha}] + E^{X}_{\beta}(\rho_{\beta}) \qquad [2.17]$$
$$E^{C}[\rho] = E^{C}_{\alpha\alpha}(\rho) + E^{C}_{\beta\beta}[\rho_{\beta}] + E^{C}_{\alpha\beta}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}]$$

Her üç terimde yine elektron yoğunluğunun fonksiyonudur**.** "Eş. 2.17" deki $E^{X}[\rho]$ terimi değiş tokuş fonksiyonu, $E^{C}[\rho]$ ise korelasyon fonksiyonu adını alır. Her iki fonksiyon da iki kısma ayrılır: yerel (lokal) fonksiyonlar sadece elektron yoğunluğu ρ'ya bağımlı, gradyent-düzeltmeli fonksiyonlar hem ρ'ya hemde gradyenti $\vec{\nabla}\rho$'ya bağımlıdır.

Şimdi değiş tokuş enerjisi ile ilgili ifadelere daha detaylı bakalım. Yerel değiş tokuş fonksiyonu "Eş. 2.14" te şöyle verilmektedir;

$$E^{X}_{LDA} = -\frac{3}{2}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\vec{r})\, d^{3}\vec{r} \qquad [2.18]$$

Bu ifade tekdüze elektron gazı için değiş tokuş enerjisidir. Ancak bu ifade moleküler sistemleri tanımlamakta yetersizdir. Becke 1988 yılında LDA değiş tokuş fonksiyonunu aşağıdaki şekilde formüle etti,

$$E^{X}_{Becke88} = E^{X}_{LDA} - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^{2}}{1 + 6\gamma x \sinh^{-1} x}\, d^{3}\vec{r} \qquad [2.19]$$

burada $x = \rho^{-4/3}\left|\vec{\nabla}\rho\right|$ **,** γ ise asal gaz atomlarının bilinen değiş tokuş enerjilerine fit edilerek seçilmiş bir parametredir ve Becke tarafından 0.0042 Hartree olarak bulunmuştur. Becke fonksiyonu yerel (lokal) LDA değiş tokuş fonksiyonuna bir düzeltmedir ve LDA fonksiyonunun eksikliklerinin çoğunu düzeltmektedir (10).

2.3.7. Vosko-Wilk-Nusair fonksiyonu

Korelasyon enerjisi ile ilgili çalışmalar değiş tokuş enerjisi ile karşılaştırdığımızda daha yavaş ilerlemiştir. 1980 yılında Vosko, Wilk ve Nusair (VWN) tekdüze elektrongazının korelasyon enerjisi için bir ifade türetmiştir. Tek düze elektron gazı için parçacık başına düşen VWN korelasyon enerjisi,

$$\varepsilon_{VWN}^{C}\left(r_s\right) = A\left\{\begin{array}{l} \ln\dfrac{x^2}{X\left(x\right)} + \dfrac{2b}{Q}\tan^{-1}\dfrac{Q}{2x+b} \\ \dfrac{bx_0}{X\left(x\right)}\left[\ln\dfrac{\left(x-x_0\right)}{X\left(x\right)} + \dfrac{2\left(b+2x_0\right)}{Q}\tan^{-1}\dfrac{Q}{1x+b}\right] \end{array}\right\} \qquad [2.20]$$

ifadesi ile verilmektedir. Bu ifadede kullanılan kısaltmalar ise,

$$\frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{1}{\rho_r} \qquad x = r_s^{1/2} \qquad X\left(x\right) = x^2 + bx + c \qquad Q = \left(4c - b^2\right)$$

ifadeleri ile verilmektedir. Bu ifadedeki sabitlerin değerleri ise,

A=0,0621814, χ_0 =-0,409286, b=13,0720, c=42,7198

olarak verilmektedir. Tüm sistemin VWN korelasyon enerjisi,

$$E_{VWN}^{C} = \int \rho\left(\vec{r}\right)\varepsilon_{VWN}^{C} d\vec{r} \qquad [2.21]$$

ifadesi ile verilmektedir. VWN korelasyon enerjisi ifadesi atom ve moleküllerde korelasyon enerjisini yaklaşık iki kat fazla vermektedir (11,12,13).

2.3.8. Lee –Yang-Parr korelasyon fonsiyonu

Lee-Yang-Parr 1988 yılında korelasyon enerjisi için yeni bir ifade türetti. Bu ifade 1989 yılında Miehlich ve arkadaşlarınca daha sade ve hesaplama zamanını azaltacak şekilde sadeleştirildi. LYP korelasyon enerjisinin Miehlich formu,

$$E_C^{LYP} = -a\int \frac{4}{1+g\rho^{-1/3}}\frac{\rho_\alpha\rho_\beta}{\rho}$$

$$-ab\int w\left\{\rho_\alpha\rho_\beta\left[\begin{array}{l} 2^{11/3}C_F\left(\rho_\alpha^{8/3}+\rho_\beta^{8/3}\right)+\left(\frac{47}{18}-\frac{7}{18}\delta\right)|\nabla\rho|^2-\left(\frac{5}{2}-\frac{1}{18}\delta\right)\left(|\nabla\rho_\alpha|^2+|\nabla\rho_\beta|^2\right) \\ -\frac{\delta-11}{9}\left(\frac{\rho_\alpha}{\rho}|\nabla\rho_\alpha|^2+\frac{\rho_\beta}{\rho}|\nabla\rho_\beta|^2\right) \\ -\frac{2}{3}\rho^2|\nabla\rho|^2+\left(\frac{2}{3}\rho^2-\rho_\beta^2\right)|\nabla\rho_\alpha|^2 \end{array}\right]\right\} \quad [2.22]$$

$$w=\frac{\exp\left(-c\rho_r^{-1/3}\right)}{1+g\rho_r^{-1/3}}\rho_r^{-11/3}, \delta = c\rho_r^{-1/3}+\frac{g\rho_r^{-1/3}}{1+g\rho_r^{-1/3}}, C_F=\frac{3}{10}\left(3\pi^2\right)^{2/3}$$

a =0,04918, b=0,132, c=0,2533, g=0,349

ile verilmektedir. LYP korelasyon enerjisi He atomunun verilerinden türetilen 4 tane parametre içermektedir. Atom ve moleküllere uygulandığında korelasyon enerjisini LYP modeli VWN modelinden çok daha iyi vermektedir ancak hala tam değildir (14,15).

2.3.9. B3LYP karma yoğunluk fonksiyoneli teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisinin değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermemesi ve korelasyon enerjilerini hesaplayamaması ancak kinetik enerji için uygun bir ifade vermesi, saf DFT modellerinin ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi vermesi nedeni ile tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT modelleri yerine bu modellerin her ikisinin de enerji ifadelerinin toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu karma (melez, hibrit) modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri v.b. çoğu büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktır.

Literatürde sıkça kullanılan enerji fonksiyonlarının birçoğu aşağıda verilmiştir.

Kinetik enerji fonksiyonları: H28, TF27,…

Değiş tokuş enerjisi fonksiyonları: F30, D30, B88,…

Korelasyon enerjisi fonksiyonları: LYP, VWN,...

Bir karma model bu enerji ifadelerini birleştirerek yeni bir enerji ifadesi elde edebilir. Becke değiş tokuş ve korelasyon enerjisi XC için aşağıdaki karma modeli önermiştir,

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^{X} + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \qquad [2.23]$$

Burada c'ler sabitlerdir. Becke'nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP'dir. Bu karma modellerden en iyi sonuç verenlerden biri; LYP korelasyon enerjili üç parametreli Becke karma modeli B3LYP'dir. B3LYP modelinde değiş tokuş ve korelesyon enerjisi,

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^{X} + c_0 \left(E_{HF}^{X} - E_{LDA}^{X} \right) + c_1 \Delta E_{B88}^{X} + E_{VWN}^{C} + c_2 \left(E_{LYP}^{C} - E_{VWN}^{C} \right) \qquad [2.24]$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada c_0, c_1 ve c_2 katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir ve değerleri sırası ile 0.2, 0.7, 0.8 dir. Dolayısı ile B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi,

$$E_{B3LYP} = E^{T} + E^{V} + E^{J} + E_{B3LYP}^{XC} \qquad [2.25]$$

olarak elde edilir (16).

Özellikle vurgulamak gerekir ki değiş tokuş ve korelasyon enerjileri ile ilgili ifadelerin tam olmaması nedeniyle bu enerjiler ile ilgili olarak DFT modelinde atomik ve moleküler sistemlerde daha iyi sonuç verecek fonksiyonlar ile ilgili çalışmalar literatürde yoğun olarak devam etmektedir.

2.4. Möller-Plesset Pertürbasyon Teorisi

Elektron korelasyon metodlarından biri Möller-Plesset teorisidir. Hartree-Fock teoride Schrödinger denklemi bir moleküler sistem için kapalı formda

$$H_0\psi = E\psi \qquad 2.26]$$

ile verilmektedir. Möller-Plesset teorisinde (MP) bu Hamiltoniyene bir λV pertürbasyon eklenir. Burada V potansiyel değil bir pertürbasyon operatörüdür, λ ise bir parametredir.

$$\hat{H}_0 \rightarrow \hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{V} \qquad [2.27]$$

$$\begin{aligned}\psi &= \psi^{(0)} + \lambda\psi^{(1)} + \lambda^2\psi^{(2)} + \lambda^3\psi^{(3)} + ...\\ E &= E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + ...\end{aligned} \qquad [2.28]$$

"Eş. 2.27" ve "Eş. 2.28" i Schrödinger denkleminde yerlerine koyarsak

$$\left(\hat{H}_0 + \lambda\hat{V}\right)\left(\psi^{(0)} + \lambda\psi^{(1)} + ...\right) = \left(E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + ...\right)\left(\psi^{(0)} + \lambda\psi^{(1)} + ...\right) \qquad [2.29]$$

"Eş. 2.29" daki işlemler yapıldığında sonuçta temel ve pertürbe enerji ifadeleri,

$$E^{(0)} = \left\langle \psi^{(0)} \middle| \hat{H}_0 \middle| \psi^{(0)} \right\rangle \qquad [2.30]$$

$$E^{(1)} = \left\langle \psi^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| \psi^{(0)} \right\rangle \qquad [2.31]$$

$$E^{(0)} + E^{(1)} = E^{HF} \qquad [2.32]$$

"Eş. 2.32", önceden bildiğimiz Hartree-Fock enerjisidir.

$$E^{(2)} = -\sum \frac{\left|\left\langle \psi^{(0)} \left| \hat{V} \right| \psi t \right\rangle\right|^2}{E_t - E^{(0)}} \qquad 2.33]$$

$E^{(0)} \rightarrow$ Pertürbe olmamış durum için en düşük enerjidir.

$E^{(2)} \rightarrow$ HF teoriye ilk pertürbasyondur ve daima negatiftir.

Başka bir gösterimi

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= \int \psi^{(2)} \hat{V} \psi^{(1)} dz \\ E^{(3)} &= \int \psi^{(0)} \hat{V} \psi^{(2)} dz \\ &\vdots \\ E^{(n)} &= ..... \end{aligned} \qquad [2.34]$$

Bu semboller kısaca MP_2, MP_3, …… teorisi olarak adlandırılır (17).

2.5. Temel Setler ve 6-31++G(d,p) ve 6-311++G(2d,p) Temel Seti

Bu kısımda hesaplamalarımızda kullandığımız atomik setler ile ilgili temel bilgileri vereceğiz.

Temel set orbitallerin matematiksel tanımıdır. Bir moleküler orbital; (i) moleküllerin atomlardan oluşması, (ii) aynı cins atomların farklı cins moleküllerde benzer özellikler göstermeleri nedeni ile atomik orbitallerin çizgisel toplamları olarak yazılabilir. ψ_i orbitali ile ϕ_μ atomik orbitalleri arasındaki bağıntı,

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^{N} c_{\mu i} \phi_\mu \qquad [2.35]$$

ifadesi ile verilir. Burada $c_{\mu i}$ moleküler orbital katsayıları olarak adlandırılır, ϕ_μ atomik orbitallerini ise temel fonksiyonlar olarak adlandırırız. Temel fonksiyonlar (basis functions),

$$g\left(\alpha,\vec{r}\right)=cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \qquad [2.36]$$

gaussian-tipi atomik fonksiyonlar şeklinde seçilebilir. Burada α fonksiyonun genişliğini belirleyen bir sabit, c ise α,l,m ve n ye bağlı bir sabittir. s, p_y ve d_{xy} tipi gaussian fonksiyonlar sırasıyla aşağıda verilmiştir.

$$g_s\left(\alpha,\vec{r}\right)=\left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha^2}$$

$$g_y\left(\alpha,\vec{r}\right)=\left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} ye^{-\alpha r^2} \qquad [2.37]$$

$$g_{xy}\left(\alpha,\vec{r}\right)=\left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{1/4} xye^{-\alpha r^2}$$

Bu ifadeler ilkel (pirimitive) gaussianlar olarak adlandırılmaktadırlar. Sınırlandırılmış (concracted) gaussianlar ise

$$\phi_\mu=\sum_p d_{\mu p} g_p \qquad [2.38]$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada $d_{\mu p}$' ler herhangi bir temel set için sınırlı sayıda sabitlerdir. Sonuçta bir moleküler orbital,

$$\psi_i=\sum_\mu C_{\mu i}\phi_{\mu i}=\sum_\mu c_{\mu i}\left(\sum_p d_{\mu p} g_p\right) \qquad [2.39]$$

ifadesi ile verilmektedir. Bir moleküler orbital veya dalga fonksiyonu ile ilgili hesaplamalarda temel sorun $c_{\mu i}$ çizgisel açılım katsayısının her bir orbital için hesaplanmasıdır.

Atomik orbitaller için bir çok temel set önerilmiştir. Bunları kısaca görelim. *Minimal temel setler* herhangi bir atom için gerektiği sayıda temel fonksiyon içerir.

Örneğin,

H: 1s

C: 1s, 2s, $2p_x$,$2p_y$,$2p_z$

Split valans temel setleri ise her bir valans orbitali için farklı büyüklükte (α) iki veya daha çok temel fonksiyon içerirler.

Örneğin;

$H : 1s, 1s'$

$C : 1s, 2s, 2s', 2p_x, 2p_y, 2p_z, 2p_x', 2p_y', 2p_z'$

Burada ‘işaretli ve işaretsiz orbitallerin büyüklükleri farklıdır. 3-21G, 4-21G, 6-31G temel setleri minimal setleridir. Split valans temel setleri orbitallerin büyüklüğünü değiştirir fakat şeklini değiştirmez. Polarize temel setler ise bir atomun taban durumunu tanımlamak için gerekenden daha fazla açısal momentumu orbitallere ekleyerek orbitallerin şeklini değiştirir. Örneğin polarize temel setler karbon atomları için d fonksiyonlarını (orbitalini) da göz önüne alır: 4-21G*(4-21G(d)), 6-31G*(6-31G(d)) gibi. Hidrojen atomunda p orbitalinde göz önüne alınmış ise bu durumda temel setler 6-31G**(6-31G(d,p)) olarak gösterilir.

Kullandığımız temel setlerde 6-311++G(2d,p) de 6 nın anlamı, dolu (core) orbitaller için altı tane Gaussian tipi orbital kullanıdığını, 311 ise valans orbitallerinin üçe

yarıldığını belirtir. ++ ise H ve II.sıra elementleri için kullanılır. (2d,p) ise, 2d ve p orbitallerinin dikkate alındığını belirtir. 6-31++G(d,p) de 6 nın anlamı, dolu (core) orbitaller için altı tane Gaussian tipi orbital kullanıdığını, 31 ise valans orbitallerinin ikiye yarıldığını ve iç kısmı 3 tane Gaussian tipi orbitalden, dış kısmı ise 1 tane Gaussian tipi orbitalden oluştuğunu belirtmektedir. (d,p) ise, d ve p orbitallerinin dikkate alındığını belirtir. Hesaplamalarımızda kullanılan 6-31G** temel seti için ifadelerimiz ve sabitler aşağıda verilmiştir.

Hidrojen atomu için s orbitalleri,

$$\phi_{1s}^{'}\left(\vec{r}\right)=\sum_{1}^{3}d_{k}^{'}g_{s}\left(a_{k}^{'},\vec{r}\right)\text{ ve }\phi_{1s}^{''}\left(\vec{r}\right)=\sum_{k=1}d_{k}^{''}g_{s}\left(a_{k}^{''},\vec{r}\right) \qquad [2.40]$$

olarak yazılabilir. Karbon ve oksijen atomları için s ve p atomik orbitalleri,

$$\phi_{1s}\left(\vec{r}\right)=\sum_{k=1}^{6}d_{1s,k}g_{s}\left(a_{1k},\vec{r}\right)\ ,\ \phi_{2s}^{'}\left(\vec{r}\right)=\sum_{k=1}^{3}d_{2s,k}^{'}g_{s}\left(a_{k}^{'},\vec{r}\right)$$

$$\phi_{2px}^{'}\left(\vec{r}\right)=\sum_{k=1}^{3}d_{2p,k}^{'}g_{px}\left(a_{2k}^{'},\vec{r}\right) \qquad [2.41]$$

$$\phi_{2s}^{''}\left(\vec{r}\right)=\sum_{k=1}d_{2s,k}^{''}g_{s}\left(a_{2k}^{''},\vec{r}\right),\ \phi^{''}{}_{2px}\left(\vec{r}\right)=\sum_{k=}d_{2p,k}^{''}g_{px}\left(a_{2k}^{''},\vec{r}\right)$$

olarak yazılabilir. 5 tane d tipi gaussian fonksiyon vardır;

$$\left(3z^{2}-r^{2},xz,yz,x^{2}-y^{2}\right)\exp\left(-a_{d}r^{2}\right) \qquad [2.42]$$

Karbon ve oksijen atomları için d orbitali sözde (virtuel) bir orbitaldir ve kısıtlanmamıştır. Yani,

$$\phi_{d}=g_{d}\left(\alpha_{d}\right) \qquad 2.43]$$

ifadesi ile verilmektedir. $\phi^{'}$ ve $\phi^{''}$ fonksiyonları valans kabuğunun iç ve dış kısımlarına karşılık gelir.

2.6. Geometri Optimizasyonu

Bu bölümde moleküllerde denge durum geometrisinin nasıl hesaplandığı üzerinde duracağız. İnceleyeceğimiz yöntem gradyent optimizasyonu veya kuvvet metodu olarak bilinir.

Hesaplamalar moleküler sistem belirli bir geometride iken yapılır. Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde değişiklikler oluşturur. Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucu oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı "potansiyel enerji yüzeyi (PES)" olarak tanımlanır. Potansiyel enerji yüzeyi moleküler yapı ile sonuç enerji arasındaki ilişkidir.

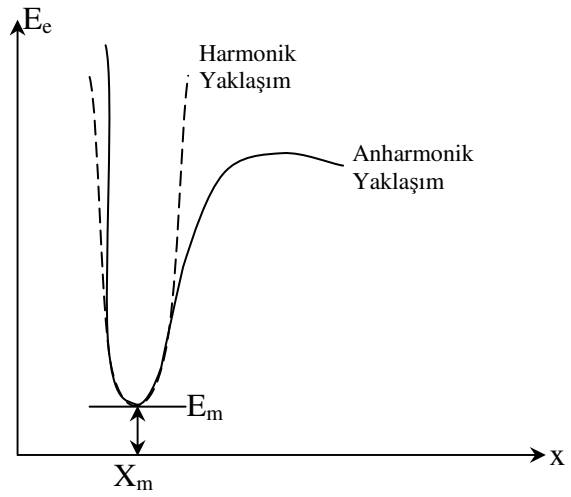
Bir molekül için potansiyel enerji eğrilerini veya yüzeyini bilirsek denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilir. İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 2.1'deki gibi verilebilir. Şekil 2.1'de minimum enerjili nokta E_m ve X_m ile gösterilmektedir. Potansiyelin harmonik kısmı Hooke yasası ile verilir.

$$E = E_m + \frac{1}{2}G(x - x_m)^2 \qquad 2.44]$$

Burada G enerjinin konuma (x) göre ikinci türevidir ve kuvvet sabiti olarak adlandırılır. Yani kuvvet sabiti;

$$\frac{d^2E}{dx^2} = G \equiv k \qquad [2.45]$$

ifadesi ile verilir.



Şekil 2.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı

Çok boyutlu problemlerde genelleştirilmiş Hooke yasası şöyle yazılabilir.

$$E = E_m + \frac{1}{2}(\underline{x} - \underline{x}^m)^+ G(\underline{x} - \underline{x}^m) \text{ veya}$$

$$E = E_m + \frac{1}{2}\left(\left[x_1 - x_1^m\right], \left[x_2 - x_2^m\right], \ldots\right) \begin{bmatrix} G_{11} G_{12} \ldots \\ G_{21} G_{22} \ldots \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 - x_1^m \\ x_2 - x_2^m \\ . \\ . \end{bmatrix} \qquad [2.46]$$

olarak ifade edilir. Burada $(\underline{x} - \underline{x}_m)$ yer değiştirme vektörü ve G ise elemanlarını köşegen ve köşegen dışı etkileşen kuvvet sabitlerinin oluşturduğu Hessian matrisi adını alır.

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial^2 x_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2} \ldots\ldots \\ & \frac{\partial^2 E}{\partial x_2^2} \ldots\ldots\ldots \\ & \ldots\ldots\ldots\ldots \\ & \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} \ldots\ldots \\ & G_{22} \ldots\ldots \\ & \ldots\ldots\ldots \\ & \ldots\ldots\ldots \\ & \end{bmatrix} \qquad [2.47]$$

Moleküler geometri optimizasyonu x_1^m *ve* $x_{2,\ldots}^m$ konumlarına karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak demektir. Bu ilk aşamada gradyent vektörü g'yi bulmak demektir.

$$\langle g| \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, ... \right) \qquad [2.48]$$

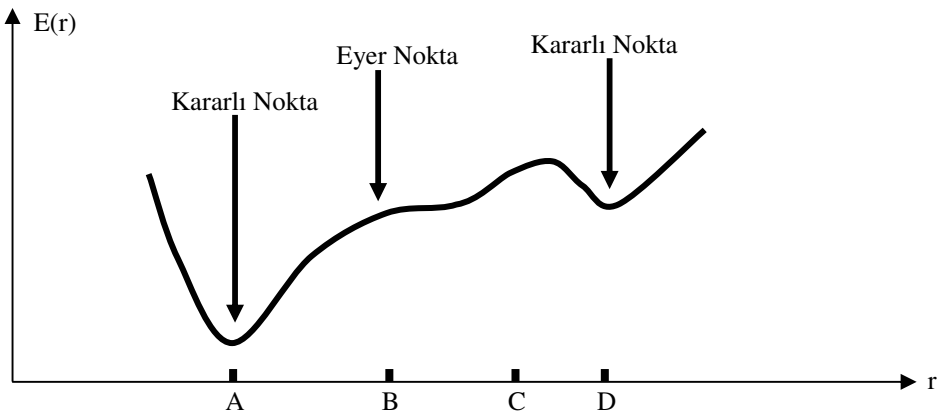
İkinci aşamada ise gradyent vektörünün sıfır olduğu noktaları bulmaktır.

$$\langle g| = (0,0,.....) \qquad [2.49]$$

Daha önce belirtildiği gibi gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili duruma karşılık gelir ve molekülün bu durumdaki geometrisi denge durumu geometrisidir.

Bir molekül için potansiyel enerji yüzeyinde birçok maksimum ve minimumlar görülür (Şekil 2.2.). Maksimumların ve minimumların özelliklerini ve anlamlarını inceleyelim.

Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar sistemin dengede olduğu yerdir. Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı konformasyonlara veya yapısal izomerlere karşılık gelir. Sırtlardaki düşük nokta bir yönde yerel minimum, diğer yönde bir maksimumdur. Bu tür noktalara "eyer noktaları, saddle point" adı verilir. Eyer noktaları iki denge yapısı arasındaki geçiş yapısına karşılık gelir.



Şekil 2.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi

Geometri optimizasyonları genellikle potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırır, bu münasebetle moleküler sistemlerin denge yapılarını tahmin eder. Optimizasyon aynı zamanda geçiş yapılarını da araştırır. Biz minimumlara optimizasyonu göz önüne alacağız. Minimumlara optimizasyonlara minimizasyon denir. Bundan böyle optimizasyon dediğimizde minimizasyondan bahsediyor olacağız.

Minimumlarda ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi yani gradyent sıfırdır. Kuvvet gradyentin negatifidir. Bu nedenle bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyent vektörü g'nin sıfır olduğu noktaya "kararlı noktalar" denir. Başarılı geometri optimizasyonlarının tümü kararlı noktaları bulmayı hedefler.

Geometri optimizasyonu giriş geometrisindeki moleküler yapıda başlar ve potansiyel enerji yüzeyini dolaşır. Bu noktada enerji ve gradyenti hesaplar ve hangi yöne doğru ne kadar gidileceğine karar verir. Gradyent eğimin dikliğini verdiği kadar, yüzey boyunca mevcut noktadan enerjinin çok hızlı düştüğü noktayı da verir.

Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Optimizasyon algoritmalarının çoğu kuvvet sabitleri matrisi olarak bilinen Hessianı da hesaplar veya tahmin eder. Kuvvet sabitleri bu noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlar ki bir sonraki aşamanın belirlenmesinde ek bilgi verir. Optimizasyon yakınsadığında tamamlanmış olur. Yani hesaplanan geometride g vektörü sıfır ve bir sonraki aşamada hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir bir değerde ise optimizasyon tamamlanmış olur (5,7,18).

2.7. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinde Öz Uyumlu Alan Yöntemi (DFT SCF)

Bu bölümde Gaussian 98W paket programında bir molekülün spektroskopik büyüklüklerinin yoğunluk fonksiyoneli teorisi DFT çerçevesinde nasıl hesaplandığına bakacağız. Daha önceki bölümlerde kullandığımız ifadeleri tamamen tekrar veya modifiye ederek kullanacağız. Daha önce de belirtildiği gibi kuantum mekaniksel elektronik enerji ifadeleri şu temel kısımlara ayrılarak yazılabilir;

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad [2.50]$$

Burada E^T ve E^V kinetik ve elektron-çekirdek etkileşim enerjileri, E^J ise ρ elektron yoğunluğunun Coulomb öz-etkileşimi ve E^{XC} de ρ yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak türetilebilen elektron-elektron itme enerjisinin geri kalan (değiş-tokuş ve korelasyon) kısmıdır.

Bir moleküler orbital Ψ_i, atomik orbitallerin çizgisel kombinasyonları olarak yazılabileceği daha önce belirtilmişti;

$$\Psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad [2.51]$$

Toplam elektron yoğunluğu ise aşağıdaki şekilde verilir:

$$\rho = \sum_{i}^{n} |\Psi_i|^2 \quad [2.52]$$

"Eş. 2.51" ve "Eş. 2.52" nin kombinasyonundan elektron yoğunluğunun temel setlere bağlı ifadesi,

$$\rho = \sum_{\mu}^{N} \sum_{v}^{N} \sum_{i}^{N} c_{\mu i} c_{vi} \phi_{\mu} \phi_{v} = \sum_{\mu v} P_{\mu v} \phi_{\mu} \phi_{v} \quad [2.53]$$

olarak elde edilir. Burada

$$P_{\mu v} = \sum_{i} c_{\mu i} c_{vi} \quad [2.54]$$

ile verilmekte olup yoğunluk matrisi olarak bilinir. Değiş tokuş ve korelasyon enerjisi ise "Eş. 2.55" in elektron yoğunluğuna ve elektron yoğunluğunun gradyentine bağlı olarak,

$$E^{XC} = \int f\left(p\left(\vec{r}\right), \vec{\nabla} p\left(\vec{r}\right)\right)\vec{dr} \qquad [2.55]$$

kapalı formunda verilmektedir. Bu enerjiye karşılık gelen değiş tokuş ve korelasyon potansiyeli,

$$v^{XC}\left(\vec{r}\right) = \frac{\delta E^{XC}\left(\vec{r}\right)}{\delta p\left(\vec{r}\right)} \qquad [2.56]$$

ifadesi ile verilmektedir. Standart varyasyonel hesap bize şu sonucu verir;

$$v^{XC} = \frac{\partial f}{\partial p} - \frac{d}{dx}\frac{\partial f}{\partial p^x} - \frac{d}{\partial y}\frac{\partial f}{\partial p^y} - \frac{d}{dz}\frac{\partial f}{\partial p^z} \qquad [2.57]$$

Burada $p^x = \partial p / \partial x$ kısaltması yapılmıştır. $E^{XC}[p]$ biliniyorsa kolaylıkla elde edilebilir. Biz "Eş. 2.24" ile verilen B3LYP değiş tokuş ve korelasyon enerjisini kullanmaktayız.

Kohn-Sham orbitalleri Ψ_i aşağıdaki tek-elektron denklemlerinin çözümünden elde edilebilir;

$$\hat{F}_{KS}\psi_i = \varepsilon_{i,KS}\psi_i \qquad [2.58]$$

Burada Kohn-Sham operatörü $\hat{F}_{KS}$ olarak bilinir. "Eş. 2.49" daki her bir enerji, yerine yazılıp $c_{\mu i}$ bilinmeyen katsayılarına göre minimize edilip düzenlendiğinde aşağıdaki denklem seti elde edilir.

$$\sum_{v}^{N}\left(F_{\mu v} - \varepsilon_i S_{\mu v}\right)c_{vi} = 0 \qquad [2.59]$$

Burada ε_i dolu orbitaller için tek-elektron enerji özdeğerleridir. Burada $S_{\mu i}$ çakışma matrisi olup aşağıdaki ifade ile verilmektedir.

$$S_{\mu i} = \int \phi\mu\left(\vec{r}\right)\phi v\left(r\right) d\vec{r} \qquad [2.60]$$

Kohn-Sham operatörü, Fock tipi bir matris olarak,

$$F\mu v = H_{\mu v}^{core} + J_{\mu v} + F_{\mu v}^{XC} \qquad [2.61]$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada,

$$H\mu v = \int \phi_{\mu}\left(\vec{r}\right)\left(-1/2\nabla^2 - \sum_a \frac{Z_a}{\left|\vec{r}-\vec{R}_a\right|}\right)\phi_{v}\left(\vec{r}\right) d\vec{r} \qquad [2.62]$$

$J_{\mu v}$ Coulomb matrisi olup,

$$J_{\mu v} = \sum_{\lambda\sigma}^{N} P_{\lambda\sigma}\left(\mu v|\lambda\sigma\right) = \iint \phi_{\mu}\left(\vec{r}\right)\phi_{v}\left(\vec{r}\right)\frac{1}{\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|}\phi_{\lambda}\left(\vec{r}\right)\phi_{\sigma}\left(\vec{r}\right)\vec{dr}\vec{dr}' \qquad [2.63]$$

ifadesi ile verilmektedir. Kohn-Sham operatörünün değiş tokuş ve korelasyon kısmı,

$$F_{\mu v}^{XC\alpha} = \int \left[\begin{array}{l} \dfrac{\partial f}{\partial \rho_{\alpha}}\phi_{\mu}\phi_{v} + \\ \left(2\dfrac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\alpha}}.\nabla\rho_{\alpha} + \dfrac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\beta}}.\nabla\rho_{\beta}\right).\nabla\left(\phi_{\mu}\phi_{v}\right) \end{array}\right] d\vec{r} \qquad [2.64]$$

ifadesi ile verilir. Benzer şekilde $F_{\mu v}^{XC\beta}$ de yazılabilir. Bu matris elemanları ile "Eş. 2.56" daki v^{XC} potansiyel ifadesi özdeştir.

Bu ifadeler aşağıda verilen iteratif (ardıl) öz uyumlu alan yöntemi ile çözülür. Sonuçta "Eş. 2.50" den Khon-Sham elektronik enerji ifadesi,

$$E = \sum_{\mu\nu}^{N} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{core} + \frac{1}{2} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \left(\mu\nu I \lambda\sigma\right) + E^{XC} \qquad [2.65]$$

elde edilir. Bu ifadenin açık formu bizim kullandığımız modelde şüphesiz ki E^{B3LYP} dir.

İlgili molekülün enerjisi ve geometrik parametreleri DFT modelinde SCF yöntemi ile hesaplanır. Bu yöntem ana hatları ile aşağıdaki yolu izler.

- Yaklaşık bir moleküler orbital ifadesi giriş değeri olarak tahmin edilir. Bu tahmin atomik orbitallerin çizgisel kombinasyonuna dayanır "Eş. 2.51". Atomik orbital olarak 6-31++G^{**} temel seti kullanılır.

- Elektron yoğunluğu bu tahmini moleküler orbitalden hesaplanır ve giriş değeri olarak kabul edilir. "Eş. 2.52"

- Tahmini enerji ifadesi hesaplanır "Eş. 2.65"

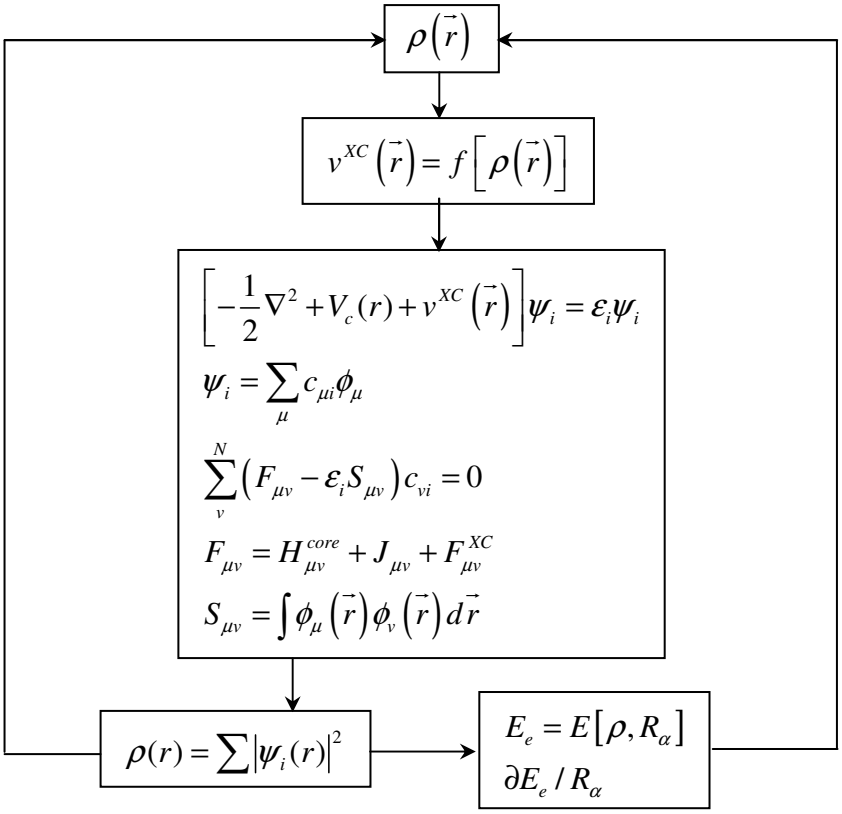
- $S_{\mu\nu}, H_{\mu\nu}^{core}, J_{\mu\nu}, F_{\mu\nu}^{XC}$ hesaplandıktan sonra $F_{\mu\nu}$ hesaplanır "Eş. 2.60" ve "Eş. 2.64".

- "Eş. 2.59" daki karakteristik denklemden ε_i ve $c_{\nu i}$ hesaplanır. En önemli aşamalardan biri budur.

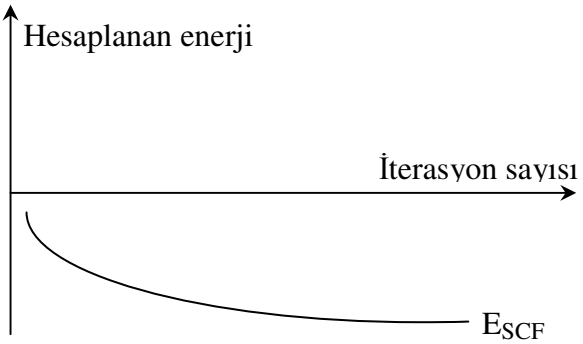
- Hesaplanan $c_{\nu i}$ lerden ψ_i ler tekrar hesaplanır.

Bu başlangıç değer hesaplamalarından sonra SCF çevrimi tekrar başlar. Yani elektron yoğunluğu $\rho, S_{\mu\nu}, H_{\mu\nu}^{core}, J_{\mu\nu}, F_{\mu\nu}^{XC}, \varepsilon_i, c_{\nu i}, E_e, \partial E_e / \partial R$ hesaplanır. Bu işlem, hesaplanan bu büyüklüklerin bir önceki değeri ile hesaplanan değeri arasındaki fark kabul edilir bir seviyeye inene kadar devam ettirilir. Bu işlemin iş akış diyagramı

Şekil 2.3'te ana hatları ile verilmiştir. Örnek olarak enerjinin yakınsamasını göz önüne alalım; hesaplanan enerji değerleri arasındaki fark kabul edilebilir bir toleransta birbirine yakın ise hesaplama işlemi yani SCF iterasyonu durdurulur. Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki Şekil 2.4'da verilmiştir (18).



Şekil 2.3. SCF DFT metodu ile enerji hesabı ve geometrik optimizasyon iş akış diyagramı



Şekil 2.4. SCF yönteminde enerjinin yakınsaması

2.8. Çizgisel Olmayan Optik Özellikler

Organik materyaller hızlı bilgi erişimi ve optiksel depolama uygulamaları için önemli materyallerdir. Çizgisel olmayan organik materyaller, içerisinde ışık dalgalarının etkileşebildiği materyallerdir. Organik materyallerde optik özellikler polarizebilite ile belirlenir. Bir atom veya molekülün polarizebilitesi, çekirdek ve elektronların karalı durumlarından ne kadar kolayca yer değiştirebildiklerinin bir ölçüsüdür. Bir atom veya molekülde kolaylıkla yer değiştiren elektronlar çekirdekten en uzakta olan valans elektronlarıdır. Bu nedenle valans elektronlarının polarizebiliteye çok büyük katkısı vardır.

Bir molekül dış bir $\Im$ elektrik alanına konulduğunda molekülde yeni bir yük düzenlenmesi meydana gelir ki bu molekülün dipol momenti μ_e'nin

$$\mu_e = \mu_e(\Im = 0) + (1/2)\alpha\Im + (1/6)\beta\Im^2 + \ldots\ldots\ldots \quad [2.66]$$

denklemine göre değişmesine neden olur "Eş. 2.66". Burada, $\mu_e(\Im = 0)$ elektrik alan bulunmadığı durumdaki molekülün dipol momentini, α dipol polarizebilitesini, β ikinci derece polarizebilite veya birinci derece hiperpolarizebiliteyi (first hyperpolarizability) gösterir.

α (polarizebilite) özelliği $\Im$ elektrik alanı etkisi altında moleküler elektronik dağılımla birleştiren çizgisel optik özellik olarak düşünülürken β ise çizgisel olmayan optik özellik olarak düşünülür. "Eş. 2.65" e benzer olarak sistemin toplam enerjisinin Taylor seri açılımı (19,20),

$$E(\Im) = E(0) - \mu_i\Im_j - (1/2)\alpha_{ij}\Im_i\Im_j - (1/6)\beta_{ijk}\Im_i\Im_j\Im_k + \ldots\ldots \quad [2.67]$$

şeklindedir.

Burada E(0) sistemin elektrik alan olmadığı durumlardaki toplam enerjisidir. Alt indisler kartezyen koordinatları belirtir ve çarpımlar bu kartezyen koordinatlar (x, y, z) üzerinden yapılır.

Zayıf elektrik alanlar için çizgisel α polarizebilite özelliği moleküler materyalleri karakterize eder. Büyük elektrik alanlar için çizgisel olmayan etkiler önemlidir ve materyaller β çizgisel olmayan optik özellikleriyle karakterize edilirler.

Yön değiştiren (ossilasyon yapan) alanlar için (elektromagnetik radyasyon gibi) bu özellikler frekansa bağlıdır ve dinamik özellikler olarak bilinir. Frekansın sıfıra gitmesi limiti $\left(\lim_{\omega\to 0}\right)$ durumunda bu özellikler statik özellikler olarak bilinir.

Çizgisel olmayan optik özelliklerin hesaplanmasında ortalama statik polarizebilite için

$$\alpha_{ort}=\frac{1}{3}(\alpha_{ii}+\alpha_{jj}+\alpha_{kk}) \qquad [2.68]$$

anizotropik polarizebilite için

$$\Delta\alpha=\frac{1}{2}\left[(\alpha_{ii}-\alpha_{jj})^2+(\alpha_{ii}-\alpha_{kk})^2+(\alpha_{jj}-\alpha_{kk})^2\right]^{1/2} \qquad [2.69]$$

ve toplam statik hiperpolarizebilite için ise

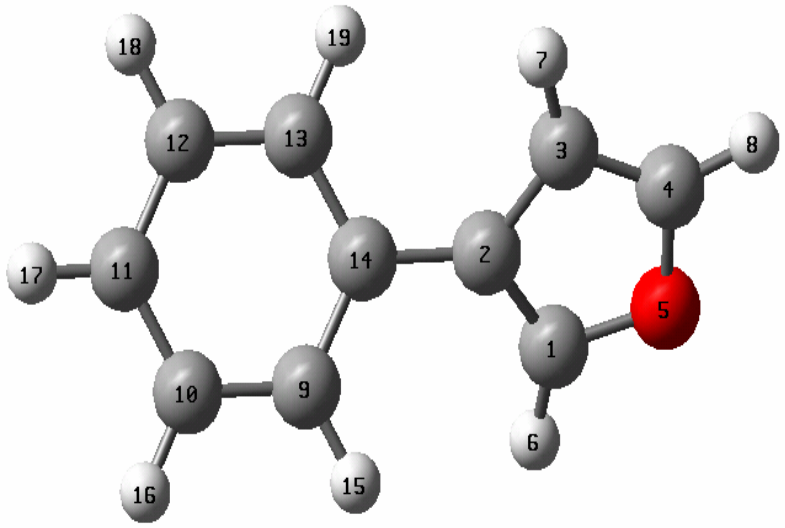
$$\beta_{top}=\left[(\beta_{iii}+\beta_{ijj}+\beta_{ikk})^2+(\beta_{jjj}+\beta_{jkk}+\beta_{jii})^2+(\beta_{kkk}+\beta_{kii}+\beta_{kjj})^2\right]^{1/2} \qquad [2.70]$$

ifadeleri kullanıldı

3. 3-FENİLFURAN MOLEKÜLÜNÜN YAPISAL, ELEKTRONİK VE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ

3.1. Materyal

3-Fenilfuran molekülü organik sentezlerde çok önemli bileşiktir. Bu bileşiklerin bakteriostatik etkileri iyi sonuçlar vermiştir. Bu molekülün yapısı birçok ilacın işlevini belirler (1).



Şekil 3.1. 3-Fenilfuran molekülünün modeli
6, 7, 8, 15, 16, 17, 18, 19 numaralı atomlar Hidrojen atomlarıdır.
1, 2, 3, 4, 9, 10, 11, 12, 13, 14 numaralı atomlar Karbon atomlarıdır.
5 numaralı atom ise Oksijen atomudur.

3.2. Metod

3-Fenilfuran molekülünün denge geometrisi Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) ve Elektron Korelasyon Metodlarından Möller-Plesset Teorisi (MP_2) gibi iki farklı yaklaşımla geometri optimizasyonu yapılarak elde edildi. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) için 6-311++G(2d,p) ve 6-31++G(d,p) basis setleri, Möller-Plesset Teorisi (MP_2) için 6-311++G(2d,p) temel (basis) seti kullanıldı.

Aynı zamanda tüm yapısal parametrelerin, potansiyal enerji bariyerlerinin (torsional barrier) ve çizgisel olmayan optik özelliklerin hesaplanması GAUSSIAN 98W paket programıyla 1600MHz işlemci ve 256 MB RAM'e sahip Windows XP işletim sistemiyle çalışan bilgisayarla yapıldı.

3.3. Hesaplamalar

3-Fenilfuran molekülü için geometri optimizasyonu yapılarak molekülün;

Yapısal büyüklükleri:

- Bağ uzunlukları,
- Bağ açıları,
- Dihadral açılar,

Elektronik büyüklükleri:

- Elektronik enerji,
- Dipol moment,
- Moleküler orbital enerjileri farkları (HOMO-LUMO)

Çizgisel olmayan optik özellikleri:

- Polarizebilite, anizotropik polarizebilite ve hiperpolarizebilite,

Elektronik ve çizgisel olmayan optik özelliklerin dihedral açıya bağımlılığı 15'er derecelik artımlar ile 0 -180 derece aralığında hesaplandı.

3.3.1. Yapısal parametreler

3-Fenilfuran molekülü (Şekil 3.1.) bir tane benzen (fenil) ve bir tanede furan halkasının C-C bağı yapmasıyla oluşmuştur. Bu nedenle bifenil ve bifuran moleküllerinin arasında bir yapıdadır.

Bifenil molekülünün yapısal parametreleri gaz fazında elektron kırınımı yöntemiyle ölçülmüştür. Deneysel denge dihedral açısı $44{,}4 \pm 1{,}2$ derecedir (21).

Bifenil molekülünün burulma bariyer yükseklikleri ile ilgili çalışma J. E. Katon ve E. R. Lippincott tarafından kalorimetrik entropi ile gözlenen titreşim frekanslarından hesaplanan entropi arasında kıyaslama yapılarak elde edilmiştir (22). Bu çalışmada bariyer yüksekliği 1-2 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Bu molekülün bariyer yüksekliği elektron kırınımı deney sonuçlarından hesaplanmıştır (21,23). Elektron kırınım ölçülerinden 0^0 (ΔE_0) ve 90^0 (ΔE_{90}) için sırasıyla $1{,}4 \pm 0.5$ ve $1{,}6 \pm 0.5$ kcal/mol olarak bariyer yükseklikleri olarak bulunmuştur. Bifenil molekülü için Raman spektrumundanda bariyer yükseklikleri elde edilmiştir: ΔE_0 ve ΔE_{90} için 1,4 kcal/mol olarak hesaplanmıştır (21,23).

Bifenil molekülü için modeli için bariyer yüksekliği MP_2 ve DFT modelleri ile yapılan hesaplama sonuçları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Bifenil molekülü için dihedral açı Φ (derece) ile ΔE_0 ve ΔE_{90} (kcal/mol) enerji bariyerleri için hesaplanan literatür değerleri

Hesaplama Metodu	Dihedral Açı(°)	Enerji ΔE_0 (kcal/mol)	Enerji ΔE_{90} (kcal/mol)
MP2 / 6-311++G(d) F. Grein	47,7	4,37	1,58
MP2 / 6-31 G(d) F. Grein	45,7	3,88	1,75
B3LYP/ 6-311 G(d,p) Arulmozhiraja	40,5	2,16	1,99
B3LYP/ 6-31++G(d,p) H. Alyar	40,2	2,13	1,84
B3LYP/ 6-311++G(d,p) Karpfen	42	2,0	1,8
B3LYP/ 6-311+G(2d,p) Arulmozhiraja	41	2,10	1,8

2.2'-bifuran molekülü için MP_2/6-31G* modeli için denge durum enerjisi 5,94 $kJmol^{-1}$, MP_2/6-311G** için denge durum enerjisi 6,37 $kJmol^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (24).

3-Fenilfuran molekülü içini iki metodla elde edilen optimum geometriler Çizelge 3.2'de gösterilmiştir. Çizelgelerden görüldüğü gibi her iki metodla elde edilen sonuçlar birbirleriyle uyumludur.

3-Fenilfuran molekülü için yapılan geometrik optimizasyonda birbirinin simetriği iki minimum elde edildi. Bu molekül için denge durumunda elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral açıları Çizelge 3.2'de, toplam elektronik enerji, dipolmoment, moleküler orbital enerji farkı (HOMO-LUMO), ortalama statik polarizebilite, anizotropik polarizebilite ve statik hiperpolarizebilite değerleri Çizelge 3.3, 3.4, 3.5, 3.6'de verildi.

Çizelge 3.2. 3-Fenilfuran molekülünün B3LYP/6-311++G(2d,p),MP_2/6-311++G(2d,p) ve B3LYP/6-31++G(d,p) modeline göre yapısal parametreleri

Geometrik parametre	B3LYP/ 6-311++G(2d,p)	B3LYP/ 6-31++G(d,p)	MP_2/ 6-311++G(2d,p)
R1 R(1,2)	1,363	1,37	1,374
R2 R(1,5)	1,361	1,364	1,362
R3 R(1,6)	1,076	1,079	1,079
R4 R(2,3)	1,441	1,444	1,43
R5 R(2,14)	1,469	1,473	1,464
R6 R(3,4)	1,353	1,36	1,365
R7 R(3,7)	1,078	1,081	1,08
R8 R(4,5)	1,362	1,365	1,364
R9 R(4,8)	1,076	1,079	1,078
R10 R(9,10)	1,389	1,395	1,394

Çizelge 3.2. (Devam) 3-Fenilfuran molekülünün B3LYP/6-311++G(2d,p), MP_2/6-311++G(2d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) modeline göre yapısal parametreleri

R11 R(9,14)	1,401	1,407	1,403
R12 R(9,15)	1,084	1,086	1,087
R13 R(10,11)	1,392	1,398	1,396
R14 R(10,16)	1,084	1,086	1,086
R15 R(11,12)	1,391	1,397	1,396
R16 R(11,17)	1,083	1,086	1,085
R17 R(12,13)	1,39	1,396	1,394
R18 R(12,18)	1,084	1,086	1,086
R19 R(13,14)	1,4	1,406	1,403
R20 R(13,19)	1,084	1,086	1,086
Üçlü açılar			
A1 A(2,1,5)	111,3	111	110,8
A2 A(2,1,6)	133,1	133,3	133,.1
A3 A(5,1,6)	115,8	115,8	116,1
A4 A(1,2,3)	105,1	105,1	105,5
A5 A(1,2,14)	127,5	127,4	126,9
A6 A(3,2,14)	127,4	127,5	127,7
A7 A(2,3,4)	106,7	106,7	106,5
A8 A(2,3,7)	127,1	127,1	127,3
A9 A(4,3,7)	126,2	126,2	126,1
A10 A(3,4,5)	110,5	110,4	110,5
A11 A(3,4,8)	133,5	133,7	133,6
A12 A(5,4,8)	116,1	115,9	115,9
A13 A(1,5,4)	106,7	106,9	106,8

Çizelge 3.2. (Devam) 3-Fenilfuran molekülünün B3LYP/6-311++G(2d,p), MP_2/6-311++G(2d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) modeline göre yapısal parametreleri

A14 A(10,9,14)	120,9	120,9	120,7
A15 A(10,9,15)	119,5	119,6	120
A16 A(14,9,15)	119,5	119,5	119,3
A17 A(9,10,11)	120,3	120,3	120,2
A18 A(9,10,16)	119,6	119,6	119,7
A19 A(11,10,16)	120	120,1	120,1
A20 A(10,11,12)	119,4	119,4	119,6
A21 A(10,11,17)	120,3	120,3	120,2
A22 A(12,11,17)	120,3	120,3	120,2
A23 A(11,12,13)	120,3	120,3	120,2
A24 A(11,12,18)	120,1	120,1	120,1
A25 A(13,12,18)	119,6	119,6	119,8
A26 A(12,13,14)	120,9	120,9	120,7
A27 A(12,13,19)	119,5	119,5	119,9
A28 A(14,13,19)	119,6	119,6	119,4
A29 A(2,14,9)	121,2	121,1	120,9
A30 A(2,14,13)	120,7	120,7	120,5
A31 A(9,14,13)	118,1	118,2	118,7
Dihedral açılar			
D1 D(5,1,2,3)	0,2	0,2	0,2
D2 D(5,1,2,14)	179,8	179,9	179,9
D3 D(6,1,2,3)	-177,8	-177,7	-177,4
D4 D(6,1,2,14)	1,8	1,9	2,3
D5 D(2,1,5,4)	0	-0,1	0

Çizelge 3.2. (Devam) 3-Fenilfuran molekülünün B3LYP/6-311++G(2d,p), MP_2/6-311++G(2d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) modeline göre yapısal parametreleri

D6 D(6,1,5,4)	178,4	178,3	178,1
D7 D(1,2,3,4)	-0,3	-0,3	-0,3
D8 D(1,2,3,7)	-178,8	-178,7	-178,5
D9 D(14,2,3,4)	-179,9	-180	-180
D10 D(14,2,3,7)	1,6	1,7	1,8
D11 D(1,2,14,9)	27,8	27,8	34,2
D12 D(1,2,14,13)	-152	-152	-145,7
D13 D(3,2,14,9)	-152,7	-152,6	-146,2
D14 D(3,2,14,13)	27,5	27,5	33,9
D15 D(2,3,4,55)	0,3	0,3	0,3
D16 D(2,3,4,8))	-179	-179	-178,9
D17 D(7,3,4,5)	178,8	178,7	178,6
D18 D(7,3,4,8)	-0,6	-0,7	-0,7
D19 D(3,4,5,1)	-0,2	-0,2	-0,2
D20 D(8,4,5,1)	179,3	179,3	179,2
D21 D(14,9,10,11)	-0,6	-0,7	-0,8
D22 D(14,9,10,16)	-179,9	-179,9	-179,9
D23 D(15,9,10,11)	178,2	178,1	177,9
D24 D(15,9,10,16)	-1,1	-1,1	-1,2
D25 D(10,9,14,2)	-179,1	-179,1	-179,1
D26 D(10,9,14,13)	0,7	0,7	0,7
D27 D(15,9,14,2)	2,1	2,1	2,3
D28 D(15,9,14,13)	-178,1	-178,1	-177,9
D29 D(9,10,11,12)	0,1	0,2	0,2

Çizelge 3.2. (Devam) 3-Fenilfuran molekülünün B3LYP/6-311++G(2d,p), MP_2/6-311++G(2d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) modeline göre yapısal parametreleri

D30 D(9,10,11,17)	-179,6	-179,6	-179,5
D31 D(16,10,11,12)	179,4	179,4	179,3
D32 D(16,10,11,17)	-0,4	-0,4	-0,4
D33 D(10,11,12,13)	0,3	0,3	0,3
D34 D(10,11,12,18)	179,9	179,9	179,9
D35 D(17,11,12,13)	-180	-180	-179,9
D36 D(17,11,12,18)	-0,3	-0,4	-0,4
D37 D(11,12,13,14)	-0,2	-0,2	-0,3
D38 D(11,12,13,19)	178,8	178,6	178,5
D39 D(18,12,13,14)	-179,8	-179,8	-179,9
D40 D(18,12,13,19)	-0,9	-0,9	-1
D41 D(12,13,14,2)	179,5	179,6	179,6
D42 D(12,13,14,9)	-0,3	-0,3	-0,2
D43 D(19,13,14,2)	0,6	0,7	0,8
D44 D(19,13,14,9)	-179,2	-179,1	-179,1

Çizelge 3.3. 3-Fenilfuran molekülü için MP_2/6-311++G(2d,p), B3LYP/6-311++G(2d,p), B3LYP/6-31++G(d,p) modelleriyle hesaplanan, denge durumundaki özellikleri

Hesaplama Metodu	Dihedral Açı(°)	Enerji (a.u)	μ (D)	α_{ort} (a.u)	H-L (e.V)	$\Delta\alpha$ (a.u)	β_{tot} (a.u)
MP_2 / 6-311++G(2d,p)	34,15	-458,2950039	0,7272	117,20	7,08	42,49	338,8
B3LYP/ 6-311++G(2d,p)	27,82	-461,2131757	0,6245	119,77	5,21	48,59	429,6
B3LYP/ 6-31 ++G(d,p)	27,82	-461,1100561	0,6539	118,86	5,21	48,63	461,0

Çizelge 3.4. B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre 3-fenilfuran molekülünün dihedral açılara göre; enerjisi, dipol momenti, polarizebilitesi, HOMO-LUMO enerji farkları, anizotropik polarizebilitesi ve hiperpolarizebilitesi

Dihedral Açı(°)	Enerji (a.u)	μ (D)	α_{ort} (a.u)	H-L (e.V)	$\Delta\alpha$ (a.u)	β_{tot} (a.u)
0	-461,212339	0,5459	120,13	5,03	56,90	483,8
15	-461,212802	0,5927	120,20	5,09	54,50	465,2
30	-461,213161	0,6312	119,67	5,24	47,20	421,9
45	-461,212597	0,6818	118,65	5,43	37,43	353,3
60	-461,211370	0,7197	117,48	5,62	27,83	267,9
75	-461,209984	0,7773	116,49	5,76	21,46	187,1
90	-461,209410	0,7928	116,01	5,82	19,30	158,1
105	-461,209861	0,7828	116,42	5,77	21,27	183,0
120	-461,211122	0,7283	117,37	5,63	27,52	259,0
135	-461,212262	0,6802	118,54	5,44	37,08	346,2
150	-461,212779	0,6268	119,58	5,24	47,04	418,0
165	-461,212621	0,5866	120,16	5,09	54,38	463,1
180	-461,212311	0,5455	120,11	5,03	56,93	485,5

Çizelge 3.5. B3LYP/6-31++G(d,p) modeline göre 3-fenilfuran molekülünün dihedral açılara göre; enerjisi, dipol momenti, polarizebilitesi, HOMO-LUMO enerji farkları, anizotropik polarizebilitesi ve hiperpolarizebilitesi

Dihedral Açı(°)	Enerji (a.u)	μ (D)	α_{ort} (a.u)	H-L (e.V)	$\Delta\alpha$ (a.u)	β_{tot} (a.u)
0	-461,109359	0,6087	118,95	5,04	56,92	515,2
15	-461,109796	0,6229	119,16	5,09	54,54	498,4
30	-461,110146	0,6604	118,76	5,23	47,38	452,7
45	-461,109513	0,7098	117,89	5,43	37,36	379,5
60	-461,108214	0,7597	116,77	5,61	27,59	291,6
75	-461,106888	0,7968	115,79	5,76	21,03	212,8
90	-461,106235	0,8142	115,31	5,84	18,78	181,4
105	-461,106759	0,8019	115,73	5,77	20,86	205,5
120	-461,107948	0,7679	116,66	5,62	27,28	281,6
135	-461,109134	0,7182	117,79	5,43	37,02	371,0
150	-461,109632	0,6671	118,69	5,23	47,07	447,0
165	-461,109488	0,6266	119,13	5,08	54,41	494,1
180	-461,109362	0,6080	118,95	5,03	56,94	518,6

Çizelge 3.6. MP_2 /6-311++G(2d,p) modeline göre 3-fenilfuran molekülünün dihedral açılara göre; enerjisi, dipol momenti, polarizebilitesi, HOMO-LUMO enerji farkları, anizotropik polarizebilitesi ve hiperpolarizebilitesi

Dihedral Açı(°)	Enerji (a.u)	μ (D)	α_{ort} (a.u)	H-L (e.V)	$\Delta\alpha$ (a.u)	β_{tot} (a.u)
0	-458,293375	0,7272	117,52	8,97	54,04	424,3
15	-458,294082	0,7394	117,73	8,99	5,79	403,1
30	-458,294904	0,7750	117,38	9,10	44,96	355,5
45	-458,294910	0,8198	116,64	9,24	35,57	287,9
60	-458,294064	0,8600	115,75	9,41	26,58	215,5
75	-458,293017	0,8864	114,98	9,56	20,72	156,9
90	-458,292495	0,8966	114,60	9,64	18,86	135,9
105	-458,292856	0,8914	114,93	9,57	20,61	152,7
120	-458,293742	0,8681	115,66	9,41	26,31	208,5
135	-458,294448	0,8284	116,54	9,24	35,26	280,9
150	-458,294385	0,7817	117,31	9,10	44,71	349,0
165	-458,293692	0,7425	117,69	8,99	51,68	398,0
180	-458,293341	0,7265	117,51	8,96	54,06	424,5

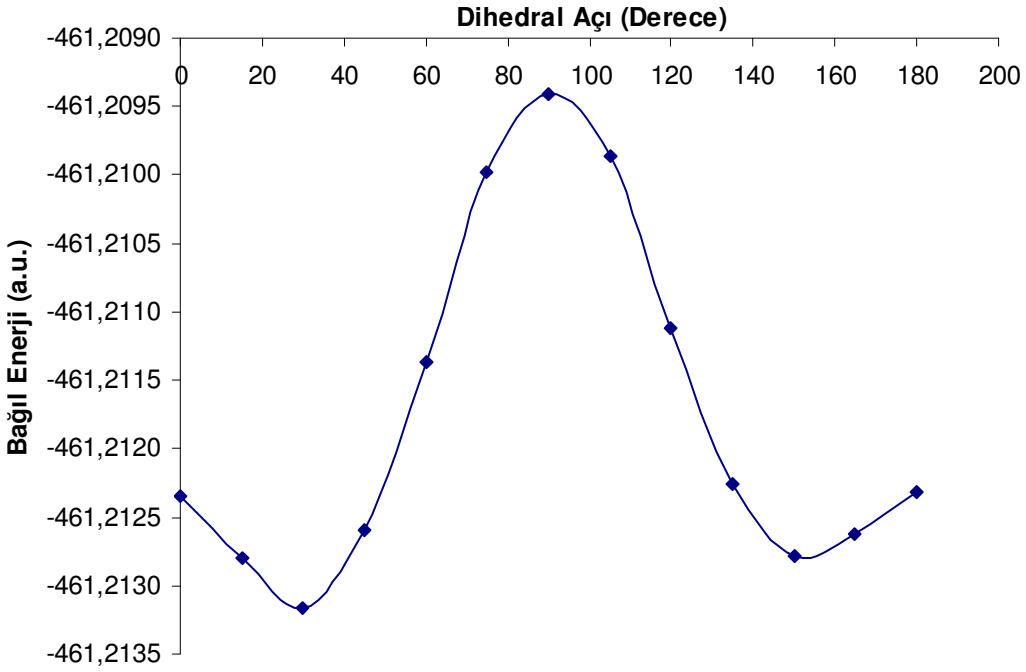
3.3.2. Burkulma bariyerleri (Torsional barrier)

Bu bölümdeki amacımız 3-fenilfuran molekülü için MP_2 ve DFT B3LYP ab inito metodlarını kullanarak burkulma bariyerlerini analiz etmektir. Burkulma bariyerlerinin belirlenmesinde sterik ve konjugatif etkileşmeler önemli rol oynamaktadır.

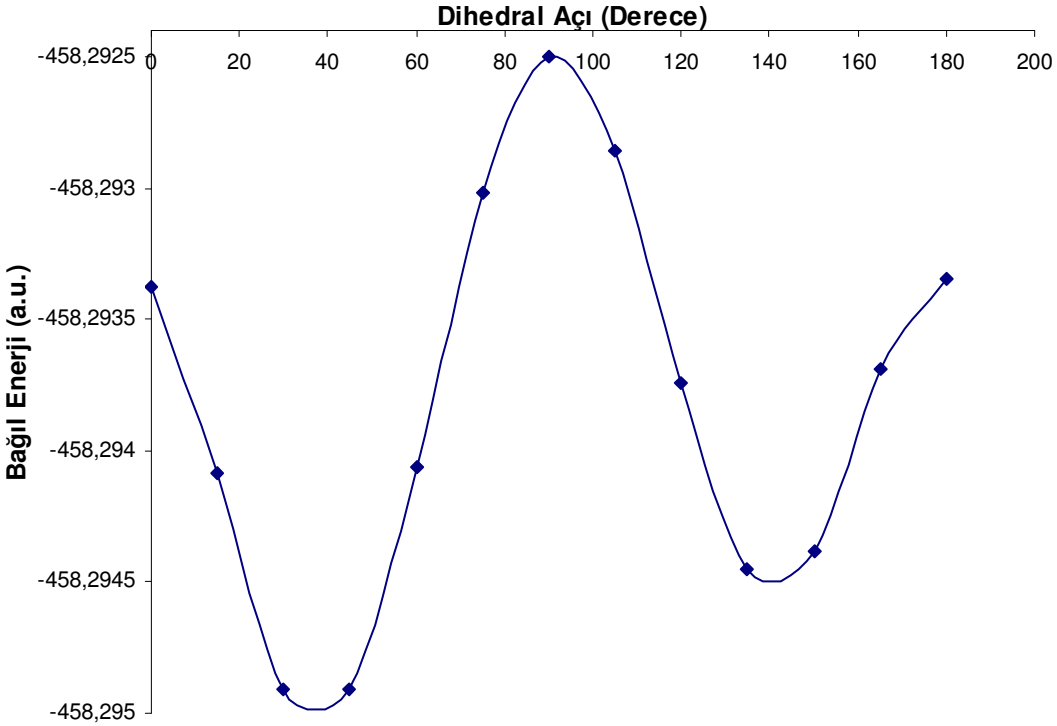
Fenifuran molekülünde MP_2 modeli ile yapılan hesaplamada denge durum dihedral açısı yaklaşık olarak 34^0, DFT B3LYP modeliyle yapılan hesaplamada ise 27^0 civarındadır.

Bizim yaptığımız çalışmada 3-fenilfuran molekülü için bariyer yüksekliği simetriktir. Sırasıyla 30^0 ve 150^0 de minimum, 0^0 ve 90^0 de bir maksimum vermektedir. Bu sistem için bariyer yüksekliği iki etki ile belirlenir; birincisi iki π-sistemi arasındaki konjugatif etkileşme diğeri ise halkalar arasındaki hidrojenlerin sterik etkisi.

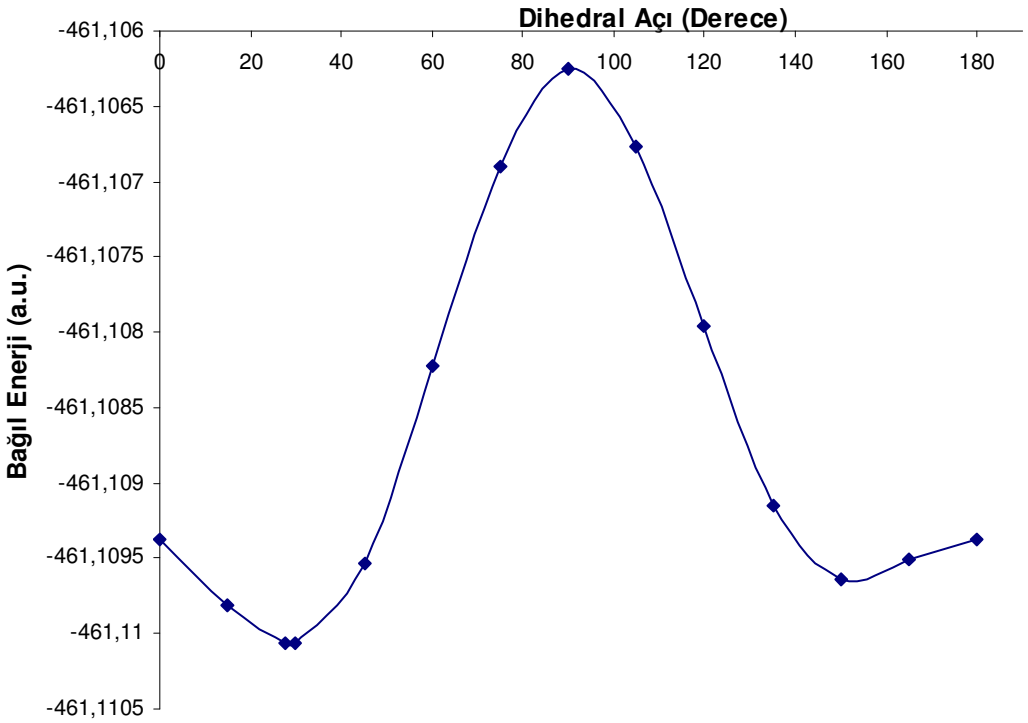
MP_2/6-311++G(2d,p) metoduyla yapılan 0^0 deki konformasyonu için yaklaşık olarak 1 kcal/mol düşük bir bariyer, 90^0 de ise 1,57 kcal/mol yüksek bir bariyer elde edildi. DFT B3LYP/6-311++G(2d,p) metoduyla yapılan hesaplamada ise 0^0 de 0,52 kcal/mol düşük bariyer, 90^0 de ise 2,36 kcal/mol yüksek bariyer elde edildi. DFT B3LYP/ 6-31++G(d,p) metoduyla yapılan hesaplamada 0^0 de 0,44 kcal/mol düşük bir bariyer, 90^0 de ise 2,,34 kcal/mol yüksek bir bariyer elde edildi. MP_2 metodunda bariyer yükseklikleri yakın, DFT B3LYP/6-311++G(2d,p) ve DFT B3LYP/6-31++G(d,p) metodlarında ise bariyer yükseklikleri arasındaki fark, büyük elde edildi.



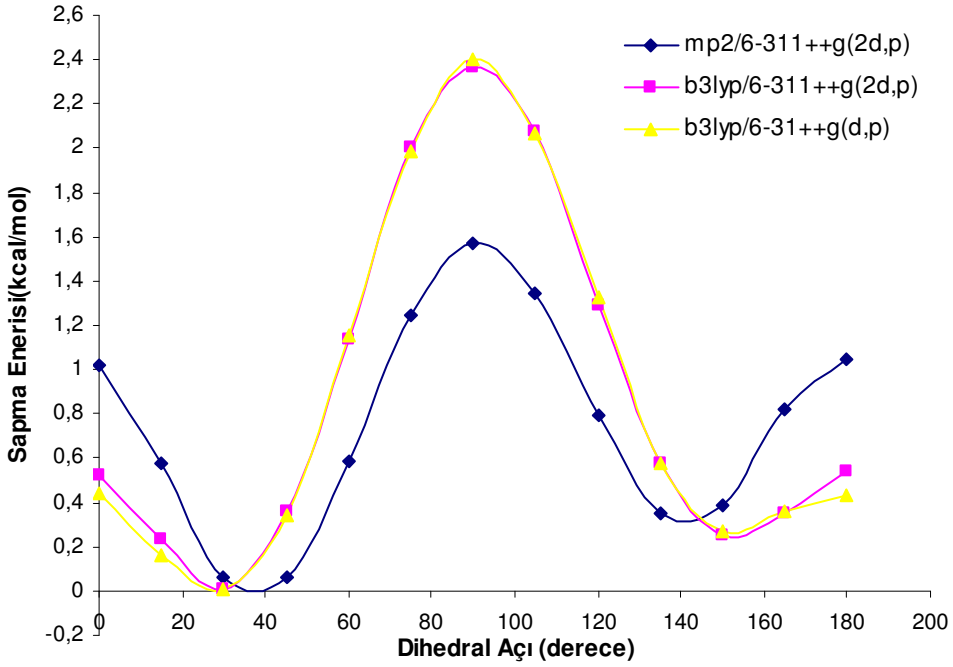
Şekil 3.2. 3-Fenilfuran molekülünün B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre enerjinin dihedral açıya göre değişimi



Şekil 3.3. 3-Fenilfuran molekülünün MP_2/6-311++G(2d,p) modeline göre enerjinin dihedral açıya bağlı değişimi



Şekil 3.4. 3-Fenilfuran molekülünün B3LYP/6-31++G (d,p) modeline göre enerjinin dihedral açıya göre değişimi



Şekil 3.5. B3LYP/6-311++G(2d,p), B3LYP/6-31++G(d,p) ve MP_2/6-311++G(2d,p) modellerinde denge durumuna göre bağıl enerjilerinin dihedral açıya göre değişimi

3.3.3. Moleküler dipol moment

Polar bir bağ, bir elektriksel alanla temas ettirilirse, bağ belli bir ölçüde bir 'döndürme kuvveti' etkisinde kalır. Daha polar bağa, polarlığı az olana göre daha fazla kuvvet etki eder. Bağın polarlığının bir ölçüsü olan, dipol moment, bağa etkiyen kuvvetin değerinden hesaplanabilir.

Dipol moment, e x d olarak ifade edilir; burada e, elektrostatik birim olarak yük, d ise yükler arası uzaklıktır (A^0). Bağ momenti Debye birimi (D) cinsinden verilir. Bağ momentleri, H-H gibi polar olmayan bağ için sıfırdır. Belirli bir bağın bağ momenti, bileşikten bileşiğe bağıl olarak sabittir.

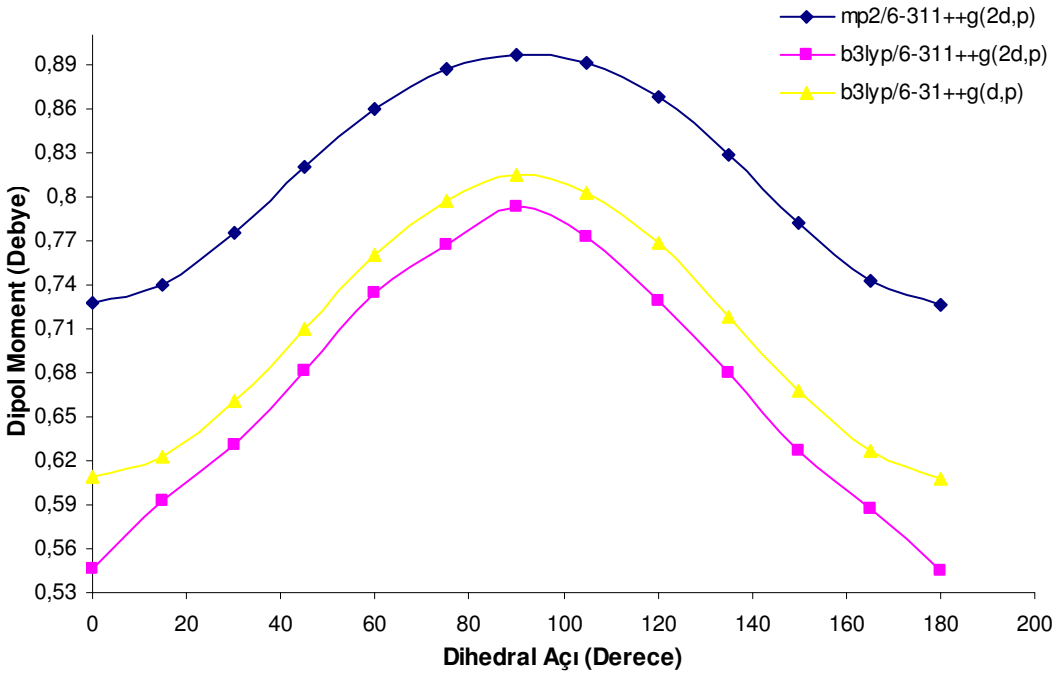
Molekülün dipol momenti, μ; bir moleküldeki bağ dipol momentlerinin vektörel toplamıdır. Vektörel toplam bağ momentlerinin doğrultu ve büyüklükleri göz önüne alınarak yapıldığından, dipol moment bir bütün olarak molekül polarlığının bir ölçüsüdür.

3-Fenilfuran molekülü için yaptığımız hesaplamada;

DFT B3LYP/6-311++G(2d,p) modeliyle yaptığımız hesaplamada 0^0 için 0,5459D, 90^0 için 0.7928D, 180^0 için 0,5455D,

DFT B3LYP/6-31++G(d,p) modeliyle yaptığımız hesaplamada 0^0 için 0.6087D, 90^0 için 0,8142D, 180^0 için 0,6080D,

MP_2 6-311++G(2d,p) modeliyle yaptığımız hesaplamada 0^0 için 0,7272D, 90^0 için 0,8966D, 180^0 için 0,7265 olarak bulunmuştur. Sonuçları incelediğimizde minimum değerler 0^0 ve 180^0 de hesaplanmıştır. 90^0 de maksimum değerlere ulaşılmıştır.



Şekil 3.6. B3LYP/6-311++G(2d,p), MP_2/6-311++G(2d,p), B3LYP/6-31++G(d,p) modellerine göre 3-fenilfuran molekülünün dipol momentinin dihedral açıya göre değişimi

3.3.4. Çizgisel olmayan optik özellikler

Organik çizgisel olmayan optik materyaller son yıllarda çeşitli fotonik teknolojideki potansiyel uygulamalarından dolayı yoğun ilgi çekmektedir. Bu ilginin büyük bir kısmı hiperpolarizebiliteye sahip organik moleküller üzerine yoğunlaşmıştır. Karbon atomu ile diğer elementler arasındaki bağlar sigma σ ve π-bağı olmak üzere iki çeşittir. Moleküler sistemlerin çizgisel olmayan optik özellikleri π-bağındaki elektronların polarizebilitesine bağlıdır. Biz yaptığımız çalışmada ortalama polarizebiliteyi kullandık. Ortalama polarizebilite tanım olarak; üç ayrı doğrultuda ortaya çıkan polarizebilite bileşen büyüklüklerin aritmetik ortalamasıdır. Dolayısıyla ortalama polarizebilite moleküler yapının sıvı içinde üç boyutta tamamen dönebilme gücüne bağımlı olarak belirlenebilmektedir (25).

3-Fenilfuran molekülünün çizgisel olmayan optik özellikleri DFT B3LYP/6-311++G(2d,p), DFT B3LYP/6-31++G(d,p), MP_2/6-311++G(2d,p)

metodları kullanılarak hesaplandı. Bu molekülün ortalama statik polarizebilite, anizotropik polarizebilite ve statik hiperpolarizebilite değerleri Çizelge 3.4, 3.5, 3.6'da verilmiştir. Hesaplamaların tamamı dihedral açı 0^0 den 180^0 ye kadar 15^0 lik artışlarla yapıldı.

3-Fenilfuran molekülünün;

B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre polarizebilitesi 0^0 de 120,126 a.u. , 90^0 de 116,009 a.u. , 180^0 de 120,1120291 a.u. olarak hesaplanmıştır.

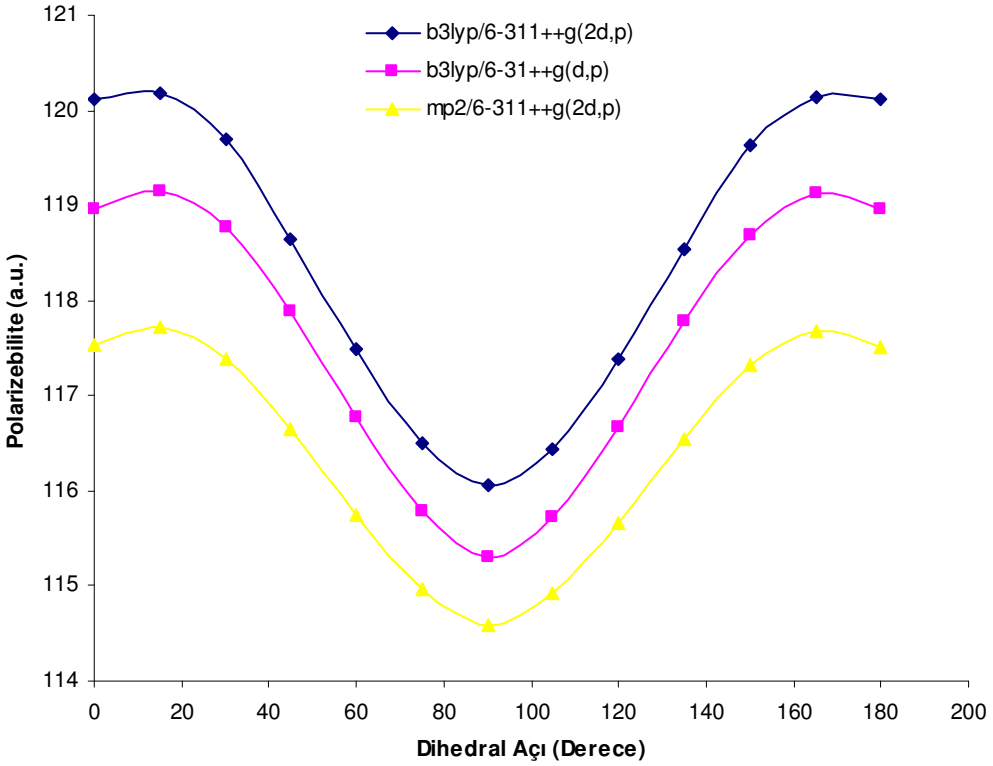
B3LYP/6-31++G(d,p) modeline göre polarizebilitesi 0^0 de 118,952 a.u. , 90^0 de 115,309 a.u. , 180^0 de 118,954 a.u. olarak hesaplanmıştır.

MP_2/6-311++G(2d,p) modeline göre polarizebilitesi 0^0 de 117,523 a.u., 90^0 de 114,595 a.u. , 180^0 de 117,512 a.u. olarak hesaplanmıştır.

B3LYP/6-311++G(2d,p) ile B3LYP/6-31++G(d,p) modelleriyle hesaplanan polarizebilitenin maksimum değerleri arasındaki fark yaklaşık olarak 2 a.u. ve minimumları arasındaki fark ise yaklaşık olarak 1 a.u. dır.

B3LYP/6-311++G(2d,p) ile MP_2/6-311++G(2d,p) modelleriyle hesaplanan polarizebilitenin maksimum değerleri arasındaki fark yaklaşık olarak 2,6 a.u. ve minimumları arasındaki fark ise yaklaşık olarak 1,5 a.u. dır.

B3LYP/6-31++G(2,p) ile MP_2/6-311++G(2d,p) modelleriyle hesaplanan polarizebilitenin maksimum değerleri arasındaki fark yaklaşık olarak 1,5 a.u. ve minimumları arasındaki fark ise yaklaşık olarak 0,7 a.u. dır. Bu sonuçlardan da anlaşılacağı gibi metod farkından kaynaklanan fark 0,7 a.u. ile 2,6 a.u. arasında değişmektedir.



Şekil 3.7. B3LYP/6-311++G(2d,p), MP_2/6-311++g(2d,p) ve B3LYP/6-31++G(d,p) modellerine göre 3-fenilfuran molekülünün polarizebilitesinin dihedral açıya göre değişimi

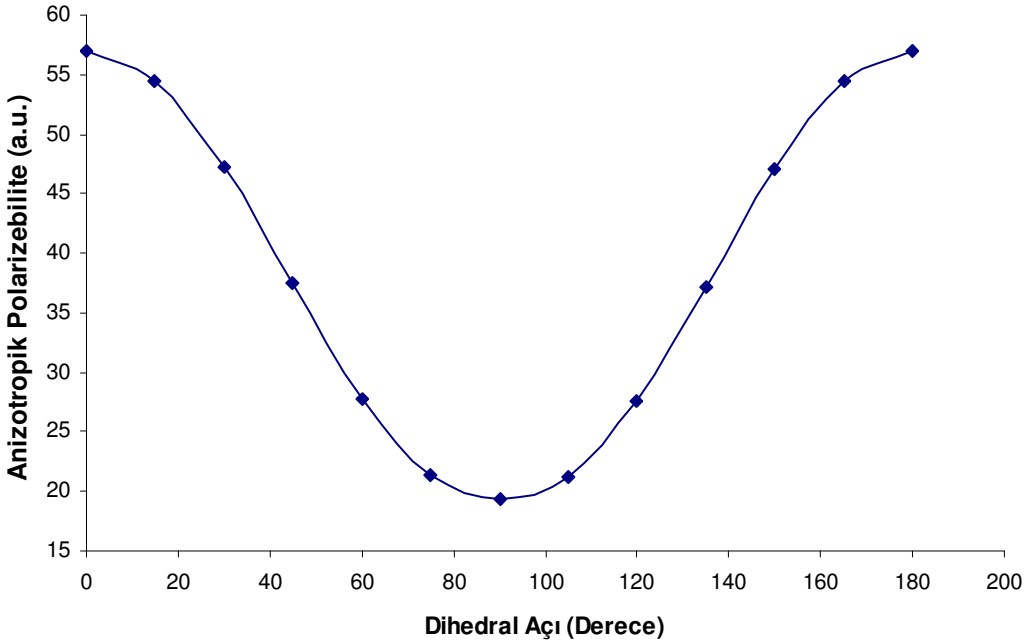
3-Fenilfuran molekülünün;

B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre anizotropik polarizebilitesi 0^0 de 56,9024933 a.u. , 90^0 de 19,3014516 a.u. , 180^0 de 56,9292336 a.u. olarak hesaplanmıştır.

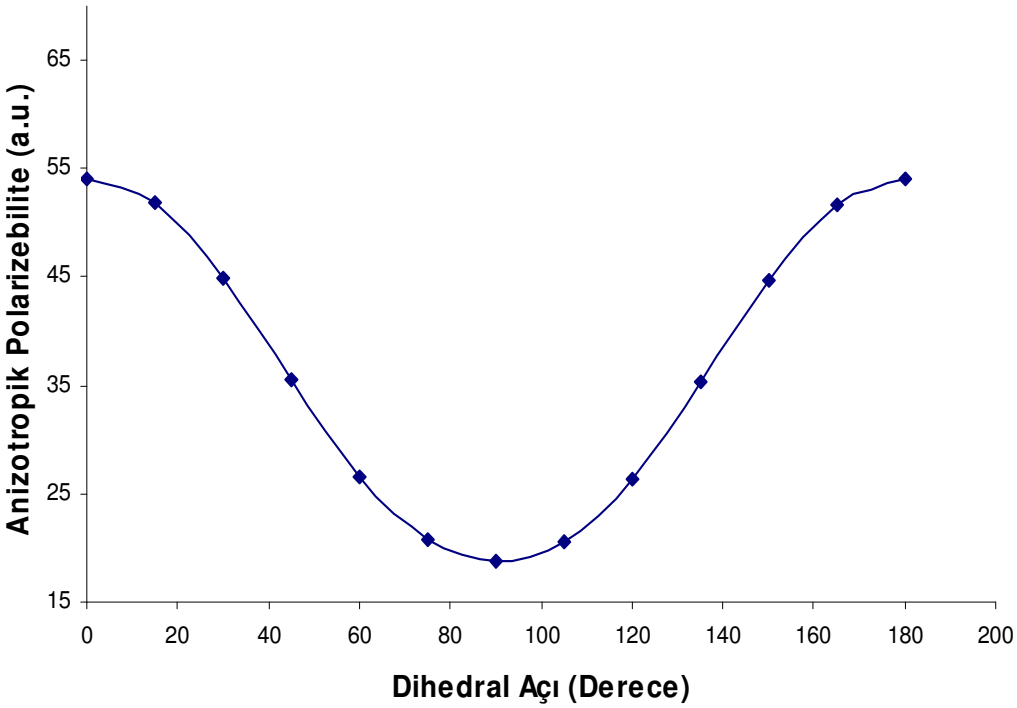
B3LYP/6-31++G(d,p) modeline göre anizotropik polarizebilitesi 0^0 de 56,9147234 a.u. , 90^0 de 18,7755549 a.u. , 180^0 de 56,9391439 a.u. olarak hesaplanmıştır.

MP_2/6-311++G(2d,p) modeline göre anizotropik polarizebilitesi 0^0 de 54,0365625 a.u. , 90^0 de 18,8569213 a.u. , 180^0 de 54,0619733 a.u. olarak hesaplanmıştır.

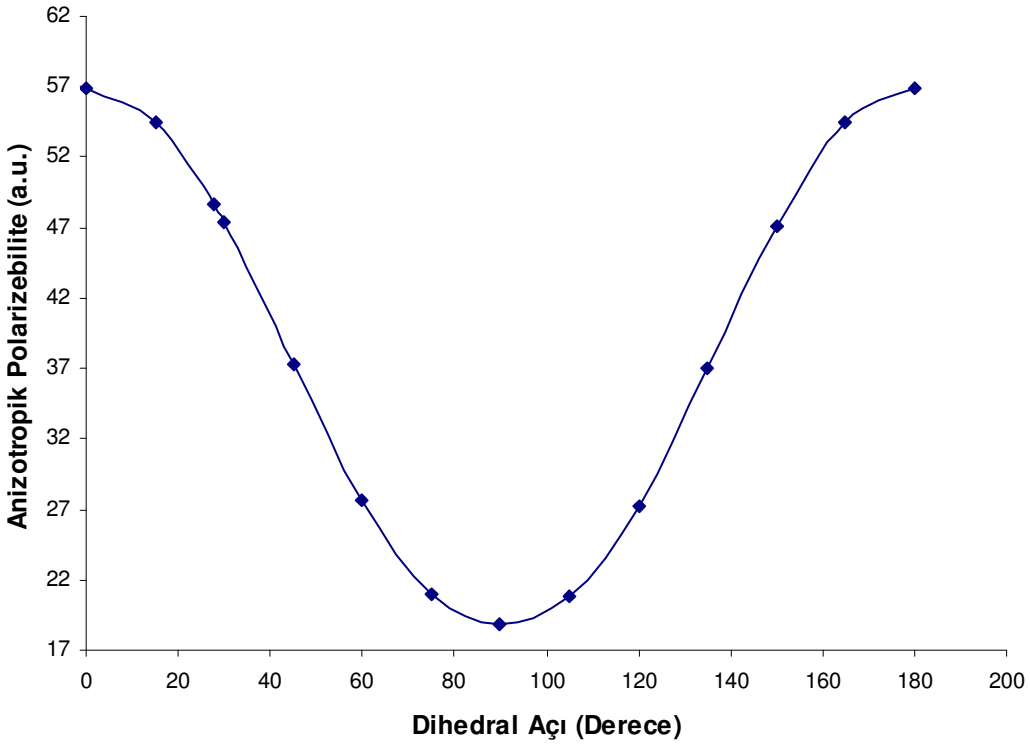
Dolayısıyla metod farkından kaynaklanan anizotropik polarizebilite farkı yaklaşık olarak 2 a.u. dır.



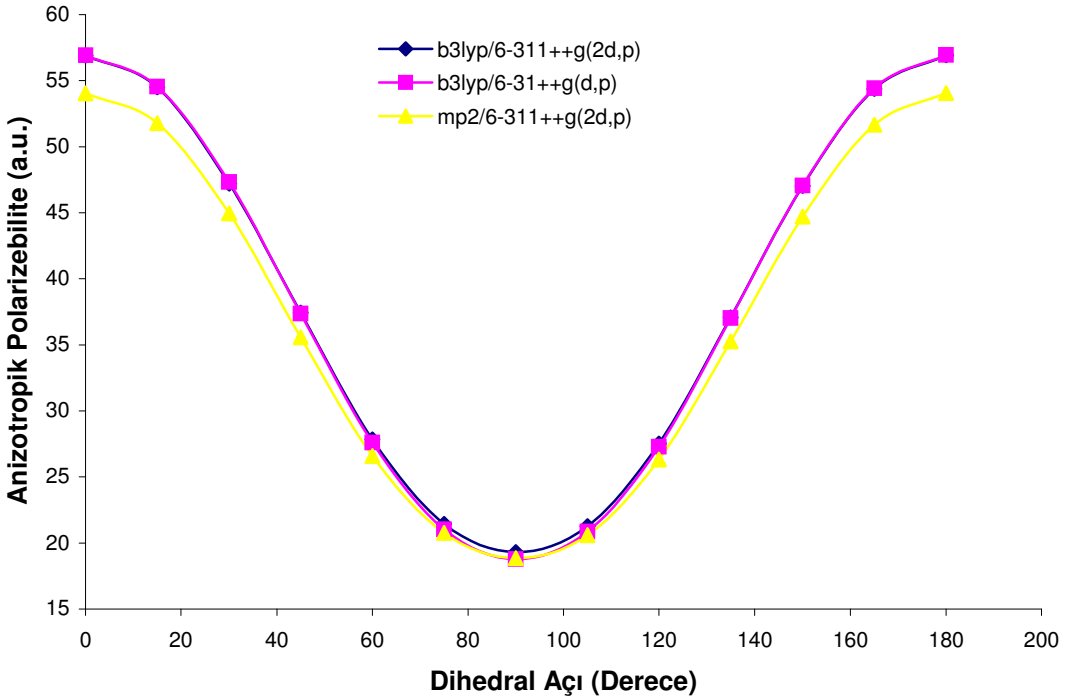
Şekil 3.8. 3-Fenilfuran molekülünün B3LYP/6-311++G (2d,p) modeline göre anizotropik polarizebiletisinin dihedral açıya göre değişimi



Şekil 3.9. 3-Fenilfuran molekülünün MP_2/6-311++G(2d,p) modeline göre anizotropik polarizebilitesinin dihedral açıya göre değişimi



Şekil 3.10. 3-Fenilfuran molekülünün B3LYP/6-31++G(d,p) modeline göre anizotropik polarizebilitesinin dihedral açıya göre değişimi



Şekil 3.11. B3LYP/6-311++G(2d,p), MP_2/6-311++G(2d,p) ve B3LYP/6-31++G(d,p) modellerine göre 3-fenilfuran molekülünün anizotropik polarizebilitesinin dihedral açıya göre değişimi

Son yıllarda büyük hiperpolarizebiliteye sahip organik moleküller telekomünikasyon ve optik sinyal oluşumundaki potansiyel uygulamalarından dolayı ilgi çekmiştir.

3-Fenilfuran molekülünün;

B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre hiperpolarizebilitesi 0^0 de 483,8034559 a.u. , 90^0 de 158,0929854 a.u. , 180^0 de 485,4901041 a.u. olarak hesaplanmıştır.

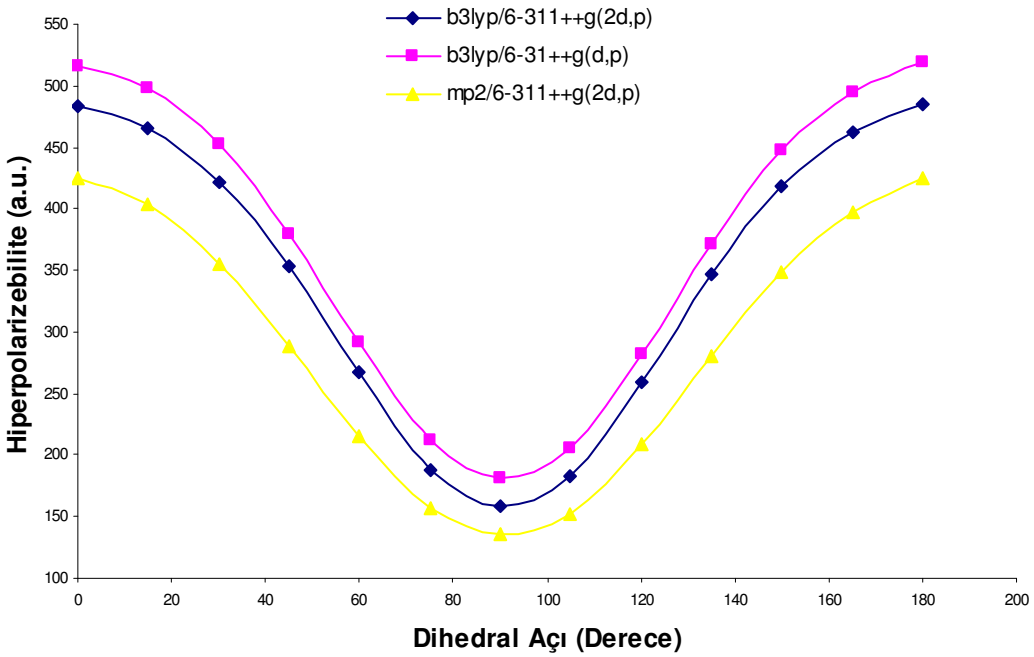
B3LYP/6-31++G(d,p) modeline göre hiperpolarizebilitesi 0^0 de 515,169815 a.u. , 90^0 de 181,3603194 a.u. , 180^0 de 518,6232374 a.u. olarak hesaplanmıştır.

MP_2/6-311++G(2d,p) modeline göre hiperpolarizebilitesi 0^0 de 424,3167709 a.u. , 90^0 de 135,9240799 a.u. , 180^0 de 424,4703295 a.u. olarak hesaplanmıştır.

B3LYP/6-311++G(2d,p) ile B3LYP/6-31++G(d,p) modelleriyle hesaplanan hiperpolarizebilitenin maksimum değerleri arasındaki fark yaklaşık olarak 32 a.u. ve minimumları arasındaki fark ise yaklaşık olarak 28 a.u. dır.

B3LYP/6-311++G(2d,p) ile MP_2/6-311++G(2d,p) modelleriyle hesaplanan hiperpolarizebilitenin maksimum değerleri arasındaki fark yaklaşık olarak 60 a.u. ve minimumları arasındaki fark ise yaklaşık olarak 18 a.u. dır.

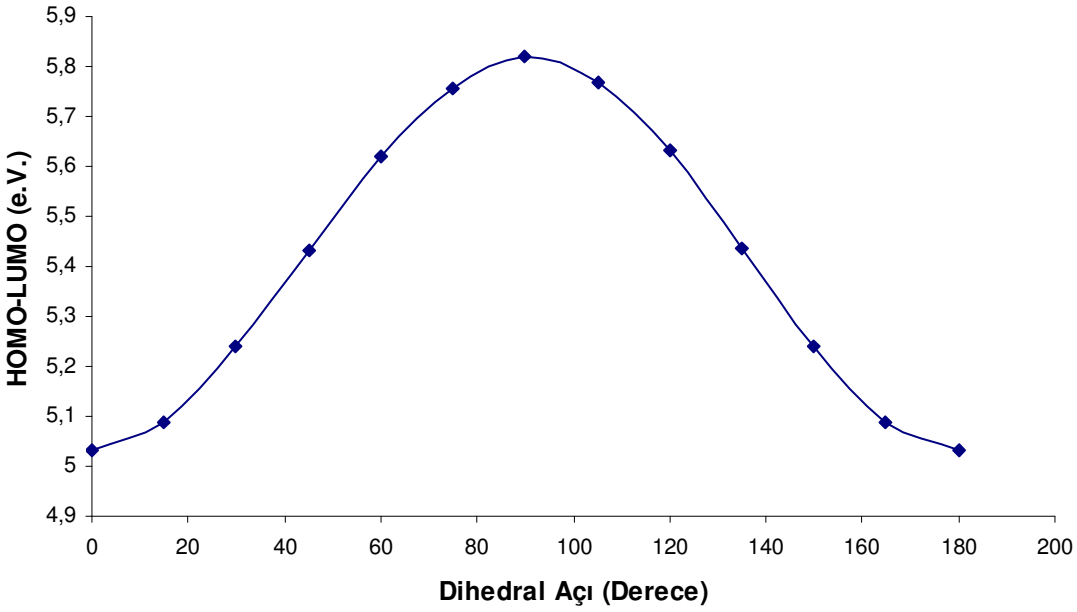
B3LYP/6-31++G(2,p) ile MP_2/6-311++G(2d,p) modelleriyle hesaplanan hiperpolarizebilitenin maksimum değerleri arasındaki fark yaklaşık olarak 91 a.u. ve minimumları arasındaki fark ise yaklaşık olarak 45 a.u. dır. Bu sonuçlardan da anlaşılacağı gibi metod farkından kaynaklanan fark oldukça büyüktür.



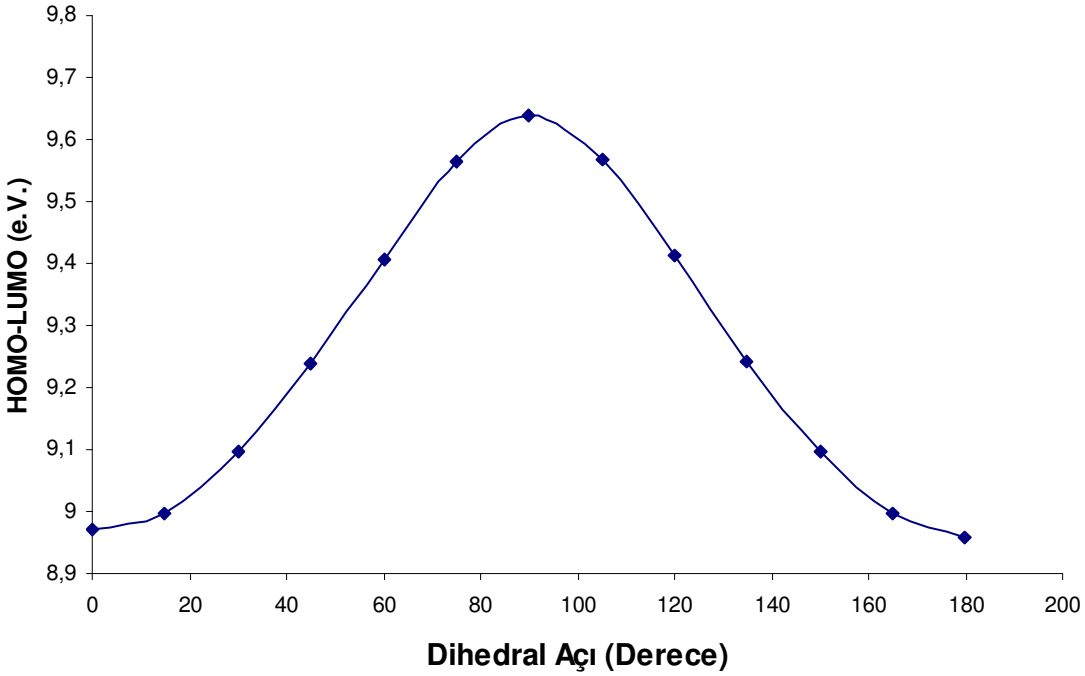
Şekil 3.12. B3LYP/6-311++G(2d,p), MP_2/6-311++G(2d,p) ve B3LYP/6-31++G(d,p) modellerine göre 3-fenilfuran molekülünün hiperpolarizebilitesinin dihedral açıya göre değişimi

3.3.5. Moleküler orbital enerji farkları (HOMO-LUMO)

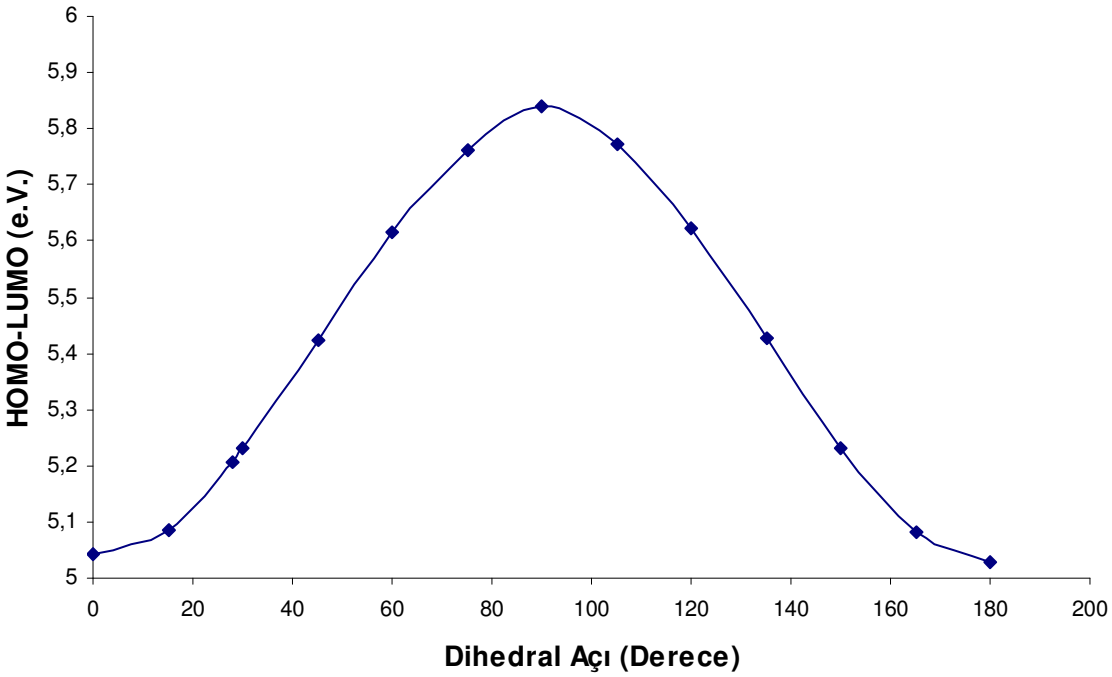
Tüm moleküller elektronlarla doldurulmuş en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbitale (LUMO) sahiptirler. HOMO-LUMO moleküler orbital enerji farkının dihedral açıya bağlı değişim grafikleri Şekil 3.13, 3.14, 3.15 ve 3.16 verilmiştir. Statik polarizebilitenin dihedral açıya bağlı değişim grafiği ile HOMO-LUMO enerji farkının dihedral açıya bağlı değişim grafiği arasında ters bir ilişki vardır. Statik polarizebilitenin maksimum olması, HOMO-LUMO enerji farkının minimum olmasını gerektirir. Yapılan hesaplamalarda MP_2/6-311++G(2d,p) ve B3LYP/6-311++G(2d,p) , B3LYP/6-311++G(d,p) metodları arasındaki fark yaklaşık % 45'tir. Dolayısıyla bu üç değişik metoddan kaynaklanan fark oldukça büyüktür diyebiliriz. HOMO-LUMO enerjileri için, B3LYP nin sonuçları MP_2 nin sonuçlarından deneysel değerlere daha yakındır.



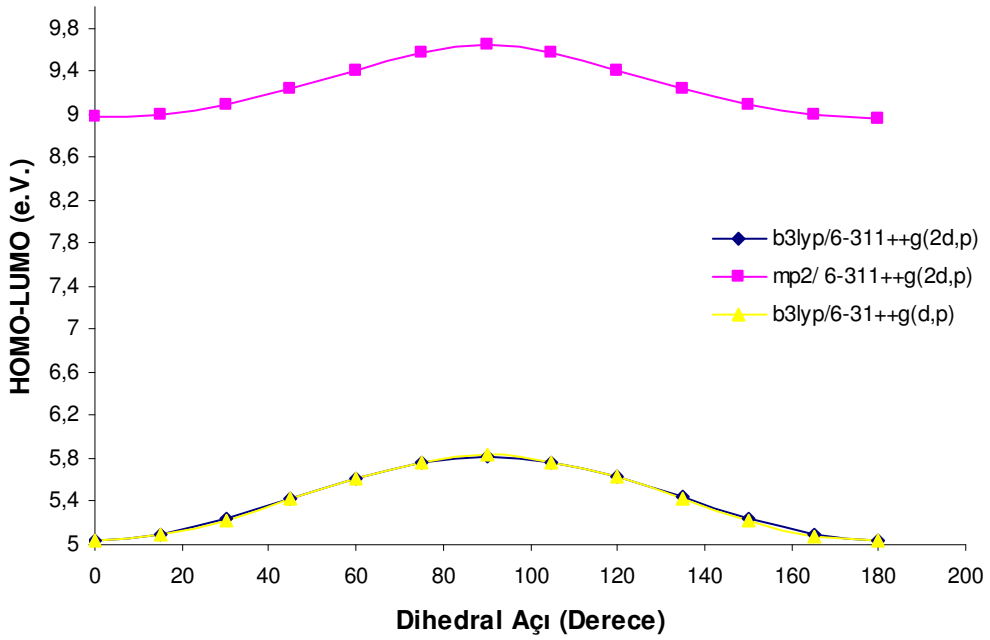
Şekil 3.13. 3-Fenilfuran molekülünün B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre moleküler enerji farkının (HOMO-LUMO) dihedral açıya göre değişimi



Şekil 3.14. 3-Fenilfuran molekülünün MP_2 /6-311 G++(2d,p) modeline göre moleküler enerji farkının (HOMO-LUMO) dihedral açıya göre değişimi



Şekil 3.15. 3-Fenilfuran molekülünün B3LYP/6-31++G(d,p) modeline göre moleküler enerji farkının (HOMO-LUMO) dihedral açıya göre değişimi



Şekil 3.16. B3LYP/6-311++G(2d,p), MP_2/6-311++G(2d,p), B3LYP6-31++G(d,p) modellerine göre 3-fenilfuran molekülünün moleküler enerji farklarının (HOMO-LUMO) dihedral açıya göre değişimi

4. SONUÇ

Tez çalışmamızda fiziksel ve kimyasal teknoloji alanında kullanılan 3-fenilfuran molekülünün yapısal, elektronik ve çizgisel olmayan optik özellikleri ab inito metodlarından B3LYP/6-311++G(2d,p), B3LYP/6-31++G(d,p) ve MP_2/6-311++G(2d,p) metodları kullanılarak incelemesi yapıldı.

Bifenil molekülünün denge durum dihedral açısı gaz fazında yapılan deneysel hesaplamada 45^0 ye yakın ve kristal fazda yapılan deneysel hesaplamada 45^0 den büyüktür (21,22,23,26). Bifenil ile ilgili hesaplamalar göstermiştir ki genellikle DFT metodları denge durum dihedral açısını daha düşük, MP_2 ve HF metodları daha yüksek hesaplamaktadır. Hesaplama sonuçları değerlendirilirken bu durum dikkate alınmalıdır.

Üzerinde çalışma yaptığımız molekül simetriye sahip bir moleküldür. Dolayısıyla molekülün dihedral açıya göre denge enerjisinden sapma enerjisinde iki tane minimum nokta elde edilmiştir.

MP_2/6-311++G(2d,p) metoduyla yapılan hesaplamada denge durum dihedral açısı $34,15^0$, B3LYP/6-311++G(2d,p) ve B3LYP/6-31++G(d,p) metoduyla yapılan hesaplamada denge durum dihedral açısı $27,82^0$ olarak hesaplandı. Molekülün UV de yapılan deneysel hesaplamada denge durum dihedral açısı yaklaşık olarak 30^0 dir (27). Deneysel değer bizim yaptığımız değerlerin arasında kalmaktadır.

3-Fenilfuran molekülü için yaptığımız bağ uzunlukları hesaplamalarında denge durumunda B3LYP/6-311++G(2d,p) ve B3LYP/6-31++G(d,p) modelleri arasındaki fark 0 A^0 ile 0,01 A^0 arasında değişmektedir. B3LYP/6-311++G(2d,p) ve MP_2/6-311++G(2d,p) modelleri arasındaki fark 0 A^0 ile 0,12 A^0 arasında değişmektedir. B3LYP/6-31++G(d,p) ve MP_2/6-311++G(2d,p) modelleri arasındaki fark 0 A^0 ile 0,11 A^0 arasında değişmektedir. Denge durumundaki üçlü açı hesaplamalarında ise B3LYP/6-311++G(2d,p) ve B3LYP/6-31++G(d,p) modelleri arasındaki fark 0^0 ile $0,38^0$ arasında değişmektedir. B3LYP/6-311++G(2d,p) ve MP_2/6-311++G(2d,p) modelleri arasındaki fark 0^0 ile $0,61^0$ arasında değişmektedir. B3LYP/6-31++G(d,p) ve MP_2/6-311++G(2d,p) modelleri arasındaki fark $0,01^0$ ile

$0,57^0$ arasında değişmektedir. Denge durumundaki dörtlü açı hesaplamalarında ise B3LYP/6-311++G(2d,p) ve B3LYP/6-31++G(d,p) modelleri arasındaki fark 0^0 ile $0,62^0$ arasında değişmektedir. B3LYP/6-311++G(2d,p) ve MP_2/6-311++G(2d,p) modelleri arasındaki fark 0^0 ile $6,41^0$ arasında değişmektedir. B3LYP/6-31++G(d,p) ve MP_2/6-311++G(2d,p) modelleri arasındaki fark 0^0 ile $6,40^0$ arasında değişmektedir.

Bu molekülün çizgisel olmayan optik özelliklerinin hesaplamalarının sonucunda;

Polarizebiliteyi B3LYP/6-311++G(2d,p) modeli B3LYP/6-31++G(d,p) modelinin yaklaşık olarak 1,01 katı olarak hesaplanmıştır. B3LYP/6-311++G(2d,p) modeli MP_2/6-311++G(2d,p) modelinin yaklaşık olarak 1,02 katı olarak hesaplanmıştır. B3LYP/6-31++G(d,p) modeli MP_2/6-311++G(2d,p) modelinin yaklaşık olarak 1,01 katı olarak hesaplanmıştır.

Hiperpolarizebiliteyi B3LYP/6-311++G(2d,p) modeli B3LYP/6-31++G(d,p) modelinin yaklaşık olarak 0,99 katı olarak hesaplanmıştır. B3LYP/6-311++G(2d,p) modeli MP_2/6-311++G(2d,p) modelinin yaklaşık olarak 1,05 katı olarak hesaplanmıştır. B3LYP/6-31++G(d,p) modeli MP_2/6-311++G(2d,p) modelinin yaklaşık olarak 1,05 katı olarak hesaplanmıştır.

Anizotropik polarizebiliteyi B3LYP/6-311++G(2d,p) modeli B3LYP/6-31++G(d,p) modelinin yaklaşık olarak 0,94 katı olarak hesaplanmıştır. B3LYP/6-311++G(2d,p) modeli MP_2/6-311++G(2d,p) modelinin yaklaşık olarak 1,14 katı olarak hesaplanmıştır. B3LYP/6-31++G(d,p) modeli MP_2/6-311++G(2d,p) modelinin yaklaşık olarak 1,21 katı olarak hesaplanmıştır.

Nonlieer optik özellikler 0^0 de maksimum değerden başlayıp 90^0 de minimum değeri alır ve 180^0 de tekrar maksimum değere ulaşmaktadır.

3-Fenilfuran molekülü için yapılan moleküler orbital enerji farkı (HOMO-LUMO) hesaplamalarında MP_2/6-311++G(2d,p) modeliyle hesaplanan değer, B3LYP/6-311++G(2d,p) modeli ve B3LYP/6-31++G(d,p) modellerinin hesapladığı değerin yaklaşık olarak 1,78 katıdır, bu da oldukça büyük bir farktır.

KAYNAKLAR

1. Ilıescu, T., F.D. Irimie, M. Bolboaca, Cs. Paisz, W. Kiefer, "Surface enhanced Raman spectroscopy of 5-(4-fluor-phenyl)-furan-2 carbaldehide adsorbed on silver colloid", ***Vibrational Spectroscopy***, 29: 251-255 (2002).

2. Höltje H. D.,Sippl W., Rognan D., Folkers G., "Molecular Modelling", 2^{nd} ed. ***Willey-VCH***, 18-78 (2003).

3. Çelik, İ., Akkurt, M., İde, S., Tutar, A. And Çakmak, O., "C7H8Br4 Molekülünün Konformasyon Analizi ve Kuantum Mekanik Yöntemle Optimizasyonu, Elde Edilen Elektronik ve Yapısal Parametrelerin X- ışınları Yapı Analiz Sonuçları İle Karşılaştırılması'', ***G.Ü. J. Sci.*** , 16 (1):27-35, (2003).

4. Jensen, F., "Introduction to Computational Chemistry'', ***John Wiley & Sons Ltd***., New York, 26-38 (1999).

5. Pople, J. A., Krishnan, R., Schlegel, H. B., Binkly, J. S., "Drivative studies in Hartree-Fock and Möller-Plesset theories" , ***Int. J. Quantum Chem. Symp.***, 13: 225-233 (1979).

6. Pulay, P., "Analytical derivative methods in quantum chemistry, Ab initio Methods in Quantum Chemistry-11", Ed. By K.P. Lawley, ***John Wiley & Sons Ltd.,*** New York, 43-78 (1987).

7. Gill, P. M., W., "DFT, HF and self consistent field'', Enc. Of Comp. Chemistry, ***John Wiley & Sons Ltd***., New York, 65-87(1996).

8. Hohenberg, P., Kohn W., "Inhomogeneous electron gas'', ***Phys. Rev.***, 136(3b),864-875 (1964).

9. Kohn, W., Sham, L. J., "Self consistent equations including Exchange and correlation effects", ***Phys. Rev.A,*** 140: 1133-1138 (1965).

10. Becke, A.D., "Density functional Exchange energy approximation with correct asymptotic behaviour", ***Physical Rev.A*****,** 38, 3098-3112 (1988).

11. W.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer. "J.A. Pople, Ab inito Molecular Orbital Theory" , ***John Wily&Sons, Inc.***, New York, 52 (1986).

12. Parr, R.G., Yang, W., "Density Functional Theory", ***Oxford University Pres,*** England, 18 (1989).

13. Vosko, S.H., Wilk, L., Nusair, M., "Accurate spin dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis", ***Can. J. Phys.***, 58: 1200-1211 (1980).

14. Lee, C., Yang, W., Parr, R.G., "Development of the Colle-Salveti correlation energy formsula into a functional of the electron density'', ***Physical Rev. B***, 37: 785-794 (1988).

15. Miehlic, B., Savin, A., Stoll, H., Presuss, H., "Results obtained with the correlation energy density functional of Becke and Lee, Yang and Parr'', ***Chem. Phys. Lett***., 157(3): 200-2007 (1989).

16. Becke, A.D., "Density functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange", ***J. Chem. Phys.,*** 98: 5648-5660, (1993).

17. Bahat, M., "Kinazolin molekülünün kuvvet alanının DFT B3LYP/6-31G* tabanlı SQM metodu ile hesabı ve bazı Hoffman-tipi komplexlerin titreşimsel spektroskopi ile incelenmesi", Doktora Tezi. ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 20-50 (2000).

18. Csizmadia, G. L., "Computational Adv. In Organic Chem., Molecular Str. And Reactivitiy'', Ed. By Öğretir C., Csizmadia G. L., NATO ASI series, ***Kluwer Academic Publishers.,*** 125 (1990).

19. Buckingham, A. D., "Permanent and induced molecular moments and long-range intermolecular forces'', ***Adv. Chem. Phys.***, 12: 107-115(1967).

20. Hinchliffe, A., Munn, R. W., "Molecular Electromagnetism'', ***Willey, Chichester***, 54 (1985).

21. Bastiansen, O., Fernholt, L., Cyvin, B.N., Cyvin, S.J., Samdal, s., Almenningen, A., " Structure and barrier of internal rotation of biphenyl derivatives in the gaseous state. Part 3 '', ***J. Mol. Struc.***, 128: 59-69 (1985).

22. Lippincott., E. R., Katon, J. E., " Structural phase transition polyphenyls. X. Potential barrier heights in crystalline polyphenyls and in gaseous biphenyl determined uniquely from difraction data'', ***Spectrochim. Acta***, 15: 627-635 (1959).

23. Samdal, S., Bastiansen, O., " Structure and barrier of internal rotation of biphenyl derivatives in the gaseous state. Part 4 '', ***J. Mol. Struc.***, 128: 115-123 (1985).

24. Duarte H.A., H. Duani, Wagner B. De Almeida, "Ab inito correlated comparative study of the torsional potentials for 2.2'-bipyrrole and 2.2'-bifuran five membered heterocyclic dimers '', ***Chemical Physics Letters*** 369: 114-124 (2003).

25. Cebe, Mustafa, "Atom ve Molekül Kimyası (Kuantum Kimyası)'', ***Vipaş Yayınları***, ***Uludağ Üniversitesi Basımevi***, Bursa, 577 (1998).

26. Carrerira, L. A. , Towns, T.G., " Raman spectra and barriers to internal rotation:biphenyl and nitrobenzene '' , ***J. Mol. Struc.***, 41: 1-7 (1977).

27. Abu-Eittah R., R. Hilal, and M.M. Hamed, ***Int.J. Qant. Chem.***, 19: 383 (1981).

28. Aygün, E., Zengin, M. D., "Atom ve Molekül Fiziği'', Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü, ***Bilim Yayınları***, Ankara, 233-252 (1998).

29. Born, M., R. Oppenheimer, "Quantum theory of molecules", ***Ann. Phys.,*** 84: 457-464 (1927).

30. Bransden, B.H., C.J. Joachain, "Atom ve Molekül Fiziği", Çev. F. KÖKSAL, H. GÜMÜŞ, ***Bilim Yayıncılık***, Ankara, 383-420 (1998).

31. Dıtchfıeld, R., W.J.Hehre, J.A. Pople, "Self consistent molecular orbital methods. IX. An expected Gaussian type basis for molecular orbital studies of organic molecules", ***J. Chem. Phyes.,*** 54(2): 724-732, (1971).

32. Grein, F., " New theoretical studies on the dihedral angle and energy barriers of biphenyl '', ***J. Mol. Struc. (Ttheochem)***, 624: 23-28, (2003).

33. Hart, D. J., Leslie E. C., "Organic Chemistry", Çev. Tahsin UYAR, ***Palme Yayınları***, Ankara, 114-125 (1998).

34. Kohn, W., Sham, L. J., "Self consistent equations including Exchange and correlation effects'', ***Phys. Rev.A***, 38: 3098-3112 (1998).

35. Köksal, F., "Fenciler İçin Kuantum Kimyası'', ***Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları***, Samsun, 237-290 (1992).

36. Onıtsuka, Satoaki, Hiroshi Nishino, "Synthesis of polyfunctionalized furans from 3-aceyl-1-1aryl-2-2pentene-1,4-diones", ***Tetrahedron***, 59: 755-765 (2003).

37. Ovsepyan, V.S., A.V. Babakhanyan, M.O. Manukyan, S.T. Kocharyan, "1,5-Hydride shift in products of Stevens 3,2-rearrangement of methyl (alkyl) (alkoxycarbonylmethyl)-(3-phenyl-2-2propynyl) ammonium bromides", ***Russian Journal of General Chemistry***, 74: 1376-1382 (2004).

ÖZGEÇMİŞ

Ali DEMİR 27.06.1977 yılında ARTVİN ilinin Şavşat ilçesinin Cevizli köyünde doğdu. İlköğrenimini burada, orta ve lise öğrenimini Samsun Ladik Akpınar Anadolu Öğretmen Lisesinde tamamladı. 1996 yılında 19 Mayıs Üniversitesi Eğitim Fakültesi fizik bölümüne kayıt yaptırdı ve 2000 yılında mezun oldu. Milli Eğitim Bakanlığı'na bağlı okullarda Ardahan ve Artvin'de görev yaptı.

Şubat 2003'te Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans eğitimine başladı. Şu anda Kalecik Çandır İlköğretim Okulu'nda Fen Bilgisi öğretmeni olarak görev yapmaktadır.