

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**4-FENİL-1,3-OKSAZOLİDİN-2-ON İLE KÜKÜRTLÜ
ANALOGLARININ GEOMETRİK, OPTİK VE TİTREŞİM
ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Adil BAŞOĞLU

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Yusuf ATALAY

Şubat 2009

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

4-FENİL-1,3-OKSAZOLİDİN-2-ON İLE KÜKÜRTLÜ
ANALOGLARININ GEOMETRİK, OPTİK VE
TİTREŞİM ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK
İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Adil BAŞOĞLU

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Bu tez 12 / 02 / 2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ali E. KULİYEV Prof. Dr. Fahri ÇELİK Yrd. Doç. Dr. Yusuf ATALAY
Jüri Başkanı Üye Üye

Doç. Dr. Mustafa KÜÇÜKİSLAMOĞLU
Üye

Yrd. Doç. Dr. Erdoğan TARCAN
Üye

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmam boyunca bana danışmanlık eden değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Yusuf ATALAY'a şükranlarımı sunuyorum. Ayrıca çalışmalarım süresince her zaman yanımda gördüğüm çalışma arkadaşım Arş. Gör. Davut AVCI'ya teşekkür ederim.

Tez çalışmasının izlenmesinde değerli katkılarından dolayı bölümümüz öğretim üyesi Prof. Dr. Ali KULİEV'e ve Kimya bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Mustafa KÜÇÜKİSLAMOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel IR spektrumlarını ve X-Işını datalarını gönderen K-K Kunimoto ve S.Kitoh'a, teknik destek sağlayan bölümümüz öğretim üyelerinden Prof. Dr. Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ'ye, Prof. Dr. Recep AKKAYA'ya, Yrd. Doç. Dr. H. Ahmet YILDIRIM'a ve Yrd. Doç. Dr. Erdoğan ŞENTÜRK'e teşekkür ederim. Tezin hazırlanmasında manevi desteklerini her zaman yanımda gördüğüm Yrd. Doç. Dr. Sıtkı DUMAN'a, Yrd. Doç. Dr. Filiz ERTUĞRAL'a, Yrd. Doç. Dr. Sadık BAĞCI'ya, Arş. Gör. Hakan YAKUT'a, Arş. Gör. Zemine YILDIRIM'a, Arş. Gör. Güldem ÜRER'e, Arş. Gör. Betül KARAÇOBAN'a, değerli arkadaşım Mustafa DURMUŞ'a ve Fizik Bölümünün değerli öğretim elemanlarına da şükranlarımı sunarım.

Ayrıca çalışmalarım süresince göstermiş oldukları sabır ve vermiş oldukları manevi destekten dolayı merhum babama, anneme, kardeşlerime, eşim ve çocuklarıma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|------|
| TEŞEKKÜR..... | ii |
| İÇİNDEKİLER..... | iii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ..... | v |
| ŞEKİLLER LİSTESİ..... | viii |
| TABLolar LİSTESİ..... | xi |
| ÖZET..... | xiii |
| SUMMARY..... | xiv |
| BÖLÜM 1. | |
| GİRİŞ..... | 1 |
| BÖLÜM 2. | |
| İNCELENEN MOLEKÜLLERİN GEOMETRİK YAPILARI..... | 4 |
| 2.1. (R) ve (rac)-4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on ((R)-4-POO ve (rac)-4- POO)..... | 7 |
| 2.2. (R) ve (rac)-4-fenil-1,3-oksazolidin-2-tiyon ((R)-4-POT ve (rac)-4-POT) | 10 |
| 2.3. (R) ve (rac)-4-fenil-1,3-tiyazolidin-2-on ((R)-4-PTO ve (rac)-4- PTO)..... | 12 |
| BÖLÜM 3. | |
| TEORİK BİLGİLER..... | 15 |
| 3.1. Hartree-Fock Öz-Uyumlu Alan Metodu..... | 16 |
| 3.1.1. Yaklaşımın formülasyonu..... | 16 |
| 3.1.2. Hartree-Fock yaklaşımı..... | 18 |
| 3.1.3. Sınırlı ve sınırsız Hartree-Fock hesaplamaları..... | 20 |

| | |
|---|------------|
| 3.1.4. Roothaan eşitlikleri..... | 22 |
| 3.1.5. Temel setlerin seçimi..... | 27 |
| 3.2. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (Density Functional Theory-DFT)..... | 35 |
| 3.2.1. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi..... | 39 |
| BÖLÜM 4. | |
| İNCELENEN MOLEKÜLLERİN GEOMETRİK OPTİMİZASYON SONUÇLARI..... | 41 |
| 4.1. Geometrik Yapılar..... | 42 |
| 4.2. Metot ve Setler Aynı – Giriş Değerleri Farklı..... | 54 |
| 4.3. Giriş Değerleri ve Metot Aynı – Setler Farklı..... | 56 |
| 4.4. Set ve Giriş Değerleri Aynı–Metot Farklı..... | 57 |
| BÖLÜM 5. | |
| İNCELENEN MOLEKÜLLERİN TİTREŞİM FREKANS SONUÇLARI | 60 |
| 5.1. 4-Fenil-1,3-Oksazolidin-2-On İle Kükürt Analoglarının Deneysel ve Teorik Titreşim Frekansları..... | 60 |
| BÖLÜM 6. | |
| İNCELENEN MOLEKÜLLERİN OPTİKSEL SABİT SONUÇLARI..... | 78 |
| 6.1. Kırılma İndisi (n) ve Sönüm Katsayısı (k)..... | 79 |
| 6.2. Dielektrik Sabitler..... | 87 |
| BÖLÜM 7. | |
| TARTIŞMA VE ÖNERİLER..... | 97 |
| KAYNAKLAR..... | 101 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 107 |

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

| | |
|------------------|--|
| a.u. | : Atomik birim |
| B3LYP | : Lee-Yang-Parr korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu |
| B3PW91 | : PW91 korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu |
| c | : Işık hızı |
| $c_{\mu i}$ | : Moleküler orbital açılım katsayıları |
| CC | : Coupled-cluster |
| CI | : Konfigürasyon etkileşimi |
| ξ | : Orbital üsteli |
| ΔE_X^B | : Becke değiş-tokuş enerji düzeltmesi |
| DFT | : Yoğunluk fonksiyon teorisi |
| DZ | : Double-zeta temel set |
| DZP | : Double-zeta plus polarizasyon temel set |
| E | : Molekülün toplam enerjisi |
| e | : Elektron yükü |
| E_{HF} | : HF enerjisi |
| f_i | : Fock operatörü |
| H | : Hamiltoniyen |
| HF | : Hartree-Fock metodu |
| HF SCF | : Hartree-Fock metodunda öz-uyum alan metodu |
| $E[\rho]$ | : Elektron yoğunluğunun elektronik enerjisi |
| E_{XC} | : Değiş-tokuş karşılıklı etkileşim enerjisi |
| E_{karma}^{XC} | : Karma değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi |
| E_{HF}^X | : HF değiş-tokuş enerjisi |
| E_{DFT}^{XC} | : DFT değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi |

| | |
|---------------------|--|
| E_{B3PW91}^{XC} | : B3PW91 değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi |
| E_{LSDA}^X | : Yerel spin yoğunluk yaklaşımı değişik-tokuş enerjisi |
| E_{LSDA}^C | : Yerel spin yoğunluk yaklaşımı korelasyon enerjisi |
| ΔE_C^{PW91} | : PW91 korelasyon enerji düzeltmesi |
| E_C^{LYP} | : LYP korelasyon enerjisi |
| E_T | : Kinetik enerji |
| E_V | : Çekirdek-elektron çekim enerjisi |
| E_J | : Elektron-elektron itme enerjisi |
| E_{XC}^{B3LYP} | : B3LYP değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi |
| F | : Fock matrisi |
| $\phi_a(i)$ | : i. elektronun spinyörüngesi |
| Gaussian 98W | : Gaussian 98 bilgisayar paket programı |
| Gaussian-View | : Moleküler görüntüleme programı |
| GTO | : Gaussian tipi yörüngeler |
| J_u | : Coulomb operatörü |
| KS | : Kohn-Sham |
| K_u | : Değiş-tokuş operatörü |
| MP2 | : 2. mertebeden Møller Plesset pertürbasyon teorisi |
| l | : Kuantum sayısı |
| \vec{l} | : Açısal momentum vektörü |
| LCAO | : Atomik orbitallerin lineer kombinasyonu |
| LDA | : Yerel yoğunluk yaklaşımı |
| LDA-NL | : Yerel olmayan düzeltmeli LDA'lar |
| μ | : Dipol moment |
| ψ | : Dalga fonksiyonu |
| P_{lm} | : Yoğunluk matris elemanları |
| R^2 | : Korelasyon katsayısı |
| R_{ij} | : Çekirdekler arası uzaklık |
| RHF | : Sınırlı Hartree-Fock metodu |
| $\rho(r)$ | : r uzayında toplam elektron yoğunluğu |

| | |
|-----------------|---|
| S | : Örtüşme matrisi |
| STO | : Slater tipi yörüngeler |
| STO-NG | : N ilkel Gaussian biçiminde bir slater tipi yörüngelerin genişlemesi |
| SV | : Split-valans temel set |
| TZ | : Triple-zeta temel set |
| UHF | : Sınırsız Hartree-Fock metodu |
| V_{xc} | : Değiş-tokuş karşılıklı etkileşim potansiyeli |
| x_c, y_c, z_c | : \vec{r}_c 'deki Gaussian merkezinin kartezyen koordinatları |
| \vec{x}_i | : i elektronun spin koordinatları ve uzay grubu |
| 1 Hartree | : Hartree enerji birimi = 27,192 eV |

ŞEKİLLER LİSTESİ

| | | |
|-------------|---|----|
| Şekil 2.1a. | Tek bir karbon atomuna dört değişik grubun bağlanmış olduğu bir molekül kiraldır ve ayna görüntüsü ile çakışmaz..... | 4 |
| Şekil 2.1b. | İki aynı H atomuna sahip tek karbon atomlu molekül kiraldır ve kendi ayna görüntüsü ile çakışır..... | 4 |
| Şekil 2.2. | Işığın düzlem kutuplanması..... | 5 |
| Şekil 2.3. | Düzlem kutuplu ışığın kutuplanma düzleminin tek bir enantiyomer tarafından çevrilmesi..... | 5 |
| Şekil 2.4a. | (R)-4-POO kristallerinin R-R karışımındaki moleküler paketi... | 7 |
| Şekil 2.4b. | (rac)-4-POO kristallerinin R-S karışımındaki moleküler paketi. | 7 |
| Şekil 2.5a | (R)-4-POO kristallerinin ORTEP diyagramı..... | 9 |
| Şekil 2.5b | (rac)-4-POO kristallerinin ORTEP diyagramı..... | 9 |
| Şekil 2.6a. | (R)-4-POT kristallerinin R-R karışımındaki moleküler paketi... | 10 |
| Şekil 2.6b. | (rac)-4-POT kristallerinin R-S karışımındaki moleküler paketi. | 10 |
| Şekil 2.7a. | (R)-4-POT ve kristallerinin ORTEP diyagramı..... | 11 |
| Şekil 2.7b. | (rac)-4-POT kristallerinin ORTEP diyagramı..... | 11 |
| Şekil 2.8. | (R)-4-PTO kristallerinin R-R karışımındaki moleküler paketi... | 13 |
| Şekil 2.9. | (R)-4-PTO kristalinin ORTEP diyagramı..... | 13 |
| Şekil 3.1. | Bir Hartree-Fock öz-uyum alan hesaplaması için iterasyon işleminin özeti..... | 25 |
| Şekil 3.2. | (a), (b) ve (c) Gaussian orbitaller e^{-r^2} , xe^{-r^2} ve xye^{-r^2} formları ile s-, p- ve d- tipi Gaussianlar için kapalı eğrileri gösterir. (d) üç dalga fonksiyonuna ait tesir-kesitleri..... | 29 |
| Şekil 3.3. | İki Gaussianın çarpımının kendisi iki original fonksiyon arasında uzanan bir Gaussiandır. Bu gösterimde çarpım sonucunun genişliği 100 ile çarpılmıştır..... | 30 |
| Şekil 3.4. | Hidrojenik 1s-orbitali bir üste fonksiyondur, dolayısıyla çekirdekte bir maksimum çakışması vardır. Bir Gaussianın | |

| | | |
|---------------|--|----|
| | çekirdekte maksimum çakışması yoktur..... | 30 |
| Şekil 3.5. | Şekil bozuklukları p- ve d-orbitallerinin doğrudan açılal bağımlılığını göstermek için Gaussian katılmıştır (dış hat çizgileriyle gösterilen)..... | 32 |
| Şekil 4.1a. | B3LYP/6-31++G(d,p) modeli ile optimize edilen (R)-4-POO molekülünün geometrik yapıları..... | 42 |
| Şekil 4.1b. | B3LYP/6-31++G(d,p) modeli ile optimize edilen (rac)-4-POO molekülünün geometrik yapıları..... | 42 |
| Şekil 4.2a. | B3LYP/6-31++G(d,p) modeli ile optimize edilen (R)-4-POT molekülünün geometrik yapıları..... | 47 |
| Şekil 4.2b. | B3LYP/6-31++G(d,p) modeli ile optimize edilen (rac)-4-POT molekülünün geometrik yapıları..... | 47 |
| Şekil 4.3. | B3LYP/6-31++G(d,p) modeli ile optimize edilen (R)-4-PTO molekülünün geometrik yapısı..... | 52 |
| Şekil 5.1a-d. | (R)-4-POO molekülünün deneysel ve teorik titreşim spektrumları..... | 64 |
| Şekil 5.2a-d. | (rac)-4-POO molekülünün deneysel ve teorik titreşim spektrumları..... | 67 |
| Şekil 5.3a-d. | (R)-4-POT molekülünün deneysel ve teorik titreşim spektrumları..... | 70 |
| Şekil 5.4a-d. | (rac)-4-POT molekülünün deneysel ve teorik titreşim spektrumları..... | 73 |
| Şekil 5.5a-d. | (R)-4-PTO molekülünün deneysel ve teorik titreşim spektrumları..... | 76 |
| Şekil 6.1. | (R)-4-POO molekülünün deneysel ve teorik kırılma indisleri... | 81 |
| Şekil 6.2. | (rac)-4-POO molekülünün deneysel ve teorik kırılma indisleri | 81 |
| Şekil 6.3. | (R)-4-POT molekülünün deneysel ve teorik kırılma indisleri... | 82 |
| Şekil 6.4. | (rac)-4-POT molekülünün deneysel ve teorik kırılma indisleri | 82 |
| Şekil 6.5. | (R)-4-PTO molekülünün deneysel ve teorik kırılma indisleri... | 83 |
| Şekil 6.6. | (R)-4-POO molekülünün deneysel ve teorik sönüm katsayısı... | 83 |
| Şekil 6.7. | (rac)-4-POO molekülünün deneysel ve teorik sönüm katsayısı.. | 84 |
| Şekil 6.8. | (R)-4-POT molekülünün deneysel ve teorik sönüm katsayısı... | 84 |

| | | |
|-------------|---|----|
| Şekil 6.9. | (rac)-4-POT molekülünün deneysel ve teorik sönüm katsayısı.. | 85 |
| Şekil 6.10. | (R)-4-PTO molekülünün deneysel ve teorik sönüm katsayısı... | 85 |
| Şekil 6.11. | (R)-4-POO molekülünün deneysel ve teorik reel dielektrik sabitleri..... | 88 |
| Şekil 6.12. | (rac)-4-POO molekülünün deneysel ve teorik reel dielektrik sabitleri..... | 88 |
| Şekil 6.13. | (R)-4-POT molekülünün deneysel ve teorik reel dielektrik sabitleri..... | 89 |
| Şekil 6.14. | (rac)-4-POT molekülünün deneysel ve teorik reel dielektrik sabitleri..... | 89 |
| Şekil 6.15. | (R)-4-PTO molekülünün deneysel ve teorik reel dielektrik sabitleri..... | 90 |
| Şekil 6.16. | (R)-4-POO molekülünün deneysel ve teorik imajiner dielektrik sabitleri..... | 90 |
| Şekil 6.17. | (rac)-4-POO molekülünün deneysel ve teorik imajiner dielektrik sabitleri..... | 91 |
| Şekil 6.18. | (R)-4-POT molekülünün deneysel ve teorik imajiner dielektrik sabitleri..... | 91 |
| Şekil 6.19. | (rac)-4-POT molekülünün deneysel ve teorik imajiner dielektrik sabitleri..... | 92 |
| Şekil 6.20. | (R)-4-PTO molekülünün deneysel ve teorik imajiner dielektrik sabitleri..... | 92 |
| Şekil 6.21. | (R)-4-POO molekülünün deneysel ve teorik dielektrik kayıp faktörleri..... | 93 |
| Şekil 6.22. | (rac)-4-POO molekülünün deneysel ve teorik dielektrik kayıp faktörleri..... | 94 |
| Şekil 6.23. | (R)-4-POT molekülünün deneysel ve teorik dielektrik kayıp faktörleri..... | 94 |
| Şekil 6.24. | (rac)-4-POT molekülünün deneysel ve teorik dielektrik kayıp faktörleri..... | 95 |
| Şekil 6.25. | (R)-4-PTO molekülünün deneysel ve teorik dielektrik kayıp faktörleri..... | 95 |

TABLULAR LİSTESİ

| | | |
|------------|--|----|
| Tablo 1.1. | Elektromanyetik spektrum bölgeleri..... | 1 |
| Tablo 2.1. | 4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on molekülünün ve kükürtlü analoglarının kimyasal yapısı..... | 6 |
| Tablo 2.2. | (R)-4-POO ve (rac)-4-POO kristal yapılarının bazı deneysel bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları..... | 9 |
| Tablo 2.3. | (R)-4-POT ve (rac)-4-POT kristal yapılarının bazı deneysel bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları..... | 12 |
| Tablo 2.4. | (R)-4-PTO kristal yapının bazı deneysel bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları..... | 14 |
| Tablo 3.1. | Metal-ligand için hesaplanan ve deneysel bağ enerjilerinin ifadesi | 38 |
| Tablo 4.1. | Giriş parametrelerinin isim kodlamaları..... | 41 |
| Tablo 4.2. | (R)-4-POO-DEN giriş değerleri ile yapılan hesaplamaların sonuçları..... | 43 |
| Tablo 4.3. | (rac)-4-POO-DEN giriş değerleri ile yapılan hesaplamaların sonuçları..... | 45 |
| Tablo 4.4. | (R)-4-POT-DEN giriş değerleri ile yapılan hesaplamaların sonuçları..... | 48 |
| Tablo 4.5. | (rac)-4-POT-DEN giriş değerleri ile yapılan hesaplamaların sonuçları..... | 50 |
| Tablo 4.6. | (R)-4-PTO-DEN giriş değerleri ile yapılan hesaplamaların sonuçları..... | 52 |
| Tablo 4.7. | 4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on molekülünün ve kükürtlü analoglarının geometrik parametrelerinin lineer korelasyon katsayı değerleri..... | 58 |

| | | |
|------------|--|----|
| Tablo 5.1. | 4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on ile kükürtlü analoglarının titreşim frekansları için lineer korelasyon katsayı değerleri (R^2)..... | 62 |
| Tablo 5.2. | (R)-4-POO molekülünün deneysel ve teorik titreşim frekansları.. | 63 |
| Tablo 5.3. | (rac)-4-POO molekülünün deneysel ve teorik titreşim frekansları | 66 |
| Tablo 5.4. | (R)-4-POT molekülünün deneysel ve teorik titreşim frekansları... | 69 |
| Tablo 5.5. | (rac)-4-POT molekülünün deneysel ve teorik titreşim frekansları. | 72 |
| Tablo 5.6. | (R)-4-PTO molekülünün deneysel ve teorik titreşim frekansları... | 75 |
| Tablo 6.1. | 4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on ile kükürtlü analoglarının optiksel sabitlerinin ortalama sapma değerleri..... | 78 |
| Tablo 6.2. | 4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on ve kükürtlü analoglarının film kalınlıkları..... | 80 |
| Tablo 6.3. | 4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on ile kükürtlü analoglarının Cauchy parametreleri..... | 86 |

ÖZET

Anahtar kelimeler: (R)/(rac)-4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on ile kükürt analogları, HF, DFT/B3LYP, geometrik parametreler, IR spektrumları, optiksel sabitler.

Bu çalışmada (R)/(rac)-4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on ile bu molekülün diğer kükürtlü analoglarının kararlı durumdaki geometrik yapı parametreleri, infrared bölgesindeki titreşim frekansları ve optiksel sabitleri Hartree-Fock (HF) ve Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) metodlarında sırasıyla 6-31G, 6-31++G, 6-31G(d,p) ve 6-31++G(d,p) temel setleri kullanılarak hesaplandı. Teorik olarak hesaplanan tüm değerler deneysel değerler ile karşılaştırıldı. Özellikle B3LYP metodu sonuçlarının HF metodu sonuçlarına göre deneysel değerlerle daha uyumlu olduğu gözlemlendi. Literatürde (R)/(rac) moleküllerin geometrik yapıları, titreşim frekansları ve özellikle infrared bölgesindeki optiksel sabitlerle ilgili teorik çalışmalar çok az olduğundan bu çalışma daha önem kazanmaktadır. Bununla birlikte teorik hesaplamalarda başlangıç geometrik yapı parametrelerinin sonuçlar üzerindeki etkisi ilk kez incelendi. Elde edilen sonuçların giriş değerlerine göre farklılık gösterdiği ortaya çıkarıldı.

THEORETICAL INVESTIGATION OF GEOMETRICAL, OPTICAL AND VIBRATIONAL PROPERTIES OF 4-PHENYL-1,3-OXAZOLIDIN-2-ONE WITH SULFUR ANALOGS

SUMMARY

Key Words: (R)/(rac)-4-phenyl-1,3-oxazolidin-2-one with sulfur analogs, HF, DFT/B3LYP, geometric parametres, IR spektra, optical constants.

In this work geometrical structure parameters, vibration frequencies in the infrared region and optical constants of (R)/(rac)-4-phenyl-1,3-oxazolidin-2-one and its Sulfur analogies have been calculated with Hartree-Fock (HF) ve Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) methods with 6-31G, 6-31++G, 6-31G(d,p) and 6-31++G(d,p) basis sets respectively. All the theoretical results are compared with the experimental results. In particular, the results of the B3LYP method have been observed to fit better with the experimental values than HF method. In the literature, there are several studies on calculation of the (R)/(rac) molecular geometrical structures, vibrational frequencies and especially optical constants in infrared region. Therefore this work is important in this sense. The effect of initial geometrical structure parameters on the results of theoretical calculations has been investigated for the first time and it has been shown that the results varied with the initial values.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Spektroskopi bilindiği gibi, enerji yüklü parçacıkların ya da fotonların madde ile etkileşmesi ve madde hakkında bilgi edinme tekniğidir. Spektroskopi günümüzde çok geniş uygulama alanına sahiptir. Tıptan ziraata olmak üzere birçok alanda tanı, tedavi ve bazı maddelerin iç yapısının çözülmesinde kullanılır. Elektromanyetik spektrum aşağıda görüldüğü gibi belirli bölgelere ayrılmıştır (Tablo 1.1). Bu çalışmada ele alınan moleküllerin IR (infrared spektroskopisi) ve X-Işınları bölgesindeki davranışları ele alındı.

Tablo 1.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri.

| Bölge | Dalgaboyu | Spektroskopi Türü |
|---------------------------|-----------------------|----------------------------------|
| Radyo dalgalar | 300 m-3 m | NMR |
| Mikro dalgalar | 30 m-0.3 m | ESR ve Moleküler Dönme |
| Kızıl-ötesi | 300 μ m-1 μ m | Moleküler Dönme ve Titreşim |
| Görünür-Mor ötesi | 1 μ m-30 nm | Elektronik Geçişler (Dış e^-) |
| X-ışınları | 10 nm-30 pm | Elektronik Geçişler (İç e^-) |
| Gama (γ)ışınları | 30 pm- 0.3 pm | Nükleer Geçişler |

Bu çalışmada ele alınan moleküller kiral özelliği olan moleküllerdir. Kiral kelimesi anlamı *el* olan Yunanca *cheir* kelimesinden gelir. Kiral moleküller (R) ve (S) yapılarına sahip moleküllerdir. Bu (R) ve (S) yapısındaki iki molekül birbirinin ayna görüntüsüdür. Moleküllerin (R) ve (S) olarak belirlenmesi Bölüm 2’de açıklanmıştır. Birbirlerinin ayna görüntüsü olan bu her iki yapıdaki moleküller döndürüldüğünde veya katlandığında birbirleriyle üst üste çakışmazlar. Çünkü bu moleküller aynı üç-boyutlu yapıya sahip değildirler. Bu şekildeki iki farklı yapıya sahip moleküllere enantiyomer de denir. Diğer taraftan asimetric sentezleme metodu birden fazla formun üretilmesi ile uğraşmaktadır [1]. Günümüzde Yardımcı Kiral Metodolojisinin

pek çok bileşik sınıflarının asimetrik sentezlenmesi için faydalı olduğu artan bir şekilde kanıtlanmaktadır. Bunlardan homokiral 1,3-oksazolidin-2-on ve 1,3-oksazolidin-2-tiyon'lar asimetrik sentez işleminde çok yönlü ve verimli kiral yardımcı moleküller olarak kullanılmaktadır [2,3].

(R)/(rac)-4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on (4-POO), (R)/(rac)-4-fenil-1,3-oksazolidin-2-tiyon (4-POT), (R)/(rac)-4-fenil-1,3-tiyazolidin-2-on (4-PTO), (S)/(rac)-4-fenil-1,3-tiyazolidin-2-tiyon (4-PTT) moleküllerinin geometrileri X-ray kristal yapı tayini metodu ve titreşim frekansları ise FTIR metodu ile deneysel olarak incelenmiştir [4-7]. Bunlara ek olarak (R)/(rac)-4-fenil-1,3-tiyazolidin-2-tiyon (4-PTT) yapılarının teorik incelenmesi yine aynı grup tarafından yapılmıştır [7]. Bu tezde yer alan (R)/(rac)-4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on moleküllerinin teorik hesaplamaları Hartree-Fock (HF) ve Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) metotlarında 6-31G(d) temel seti kullanılarak gerçekleştirildi [8]. Literatürde monomer kristal yapıların geometrik optimizasyon çalışmaları çok yaygın bir biçimde devam etmektedir [9-11]. Yine bu tezde yer alan (R)/(rac)-4-fenil-1,3-oksazolidin-2-tiyon(4-POT) molekülünün HF/6-31++G(d,p) ve B3LYP/6-31++G(d,p) modellerindeki teorik sonuçları Chemical Physics VIII kongresinde sunuldu [12]. Bu çalışmada (R)/(rac)-4-POO, (R)/(rac)-4-POT, (R)/(rac)-4-PTO moleküllerinin monomer kristal yapıları üzerinden teorik hesaplamalar gerçekleştirildi.

Bununla birlikte çalışmanın daha kapsamlı olabilmesi için HF ve B3LYP metotlarıyla daha geniş temel setlerde hesaplamalar yapıldı. Bu temel setler 6-31G, 6-31++G, 6-31G(d,p) ve 6-31++G(d,p)'dir. Bu çalışma üç aşamadan oluşmaktadır.

a) İlk aşamada moleküllerin geometrik yapısının teorik yolla hesaplanarak ortaya çıkarılması ve deneysel X-ışını sonuçları ile karşılaştırılması gerçekleştirildi.

b) İkinci aşamada ise molekülün titreşim frekansları teorik yolla hesaplanarak deneysel IR spektrumu ile karşılaştırıldı.

c) Son aşamada ise molekülün optiksel sabitleri hem deneysel verilerden (FTIR spektrumlarından) hem de teorik olarak hesaplanan IR spektrumlarından bulundu.

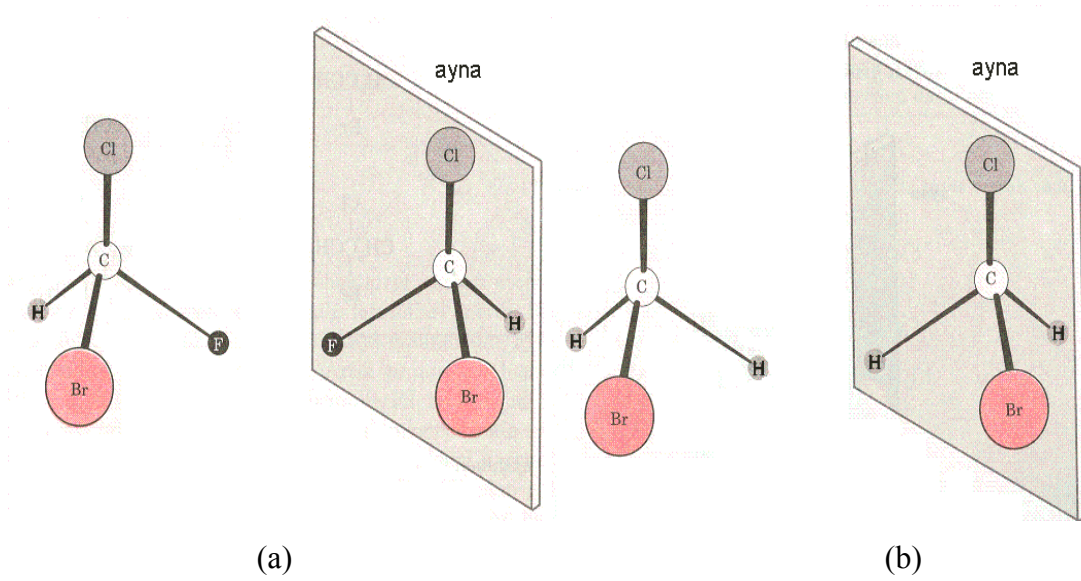
Bu çalışmadaki teorik hesaplamaların günümüze kadar yapılan moleküler geometrik optimizasyon çalışmalarından önemli bir farkı bulunmaktadır. (R) ve (S) yapıdaki moleküllerde atomik bağlanma düzeni aynı iken uzay düzenleri farklıdır. Bu duruma ek olarak (R) yapıdaki bir molekülün, (R)-(R) (saf enantiyomer) ve (R)-(S) karışımlarındaki (rasemik karışımlar) geometrik yapıları arasında da genellikle önemli farklar mevcuttur. Benzer şekilde (R) yapının ayna simetrisi olan (S) yapıdaki bir molekülün de, (S)-(S) (saf enantiyomer) ve (R)-(S) karışımlarındaki (rasemik karışımlar) geometrik yapıları arasında farklar bulunmaktadır. Bu geometrik yapının parametreleri bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılarıdır. Dolayısıyla, (R)-(R) karışımlarındaki (R) ve (R)-(S) karışımlarındaki (R) geometrik yapılarını verecek en yakın optimizasyonun teorik olarak elde edilmesini incelemek tamamen ilginç bir konudur. Çünkü bu (R) ve (rac) moleküllerde atomik bağlanma düzeni aynı iken geometrik parametreleri farklıdır. Bu farklı geometrileri teorik olarak elde etmek için hesaplamaların başlatılacağı giriş geometrik yapılar ve kullanılan temel setler çok önemlidir. Giriş parametreleri oldukça farklı olsa bile bazı temel setlerde hesaplamalar sonucunda tek bir geometrik yapı ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle deneysel (R) ve (rac) yapılarına yakın olabilecek en az iki farklı geometrik yapıları teorik olarak elde etmek daha bir önem kazanmaktadır.

Hesaplamalar sonucunda bir molekülün teorik olarak geometrik yapısı tayin edilebilmektedir. Elde edilen geometrik parametrelerin deneysel değerlere yakınlığı, titreşim frekanslarının ve optik özelliklerinin de doğru olarak bulunmasında çok önemli rol oynamaktadır. Sonuç olarak geometrik optimizasyonda başlangıç parametreleri çok büyük önem taşımaktadır. Aynı şekilde bu başlangıç şartlarının araştırılması (S) yapıdaki bir molekülün de hem (S)-(S) karışımlarındaki hem de (R)-(S) karışımlarındaki geometrik yapılarını teorik olarak elde etmek için önemlidir.

Teorik hesaplamalar Gaussian-98 [13] ve Gauss-view [14] paket programları ile yapıldı. Hesaplamalar sonucunda (R) and (rac) 4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on (4-POO), (R) and (rac) 4-fenil-1,3-oksazolidin-2-tiyon (4-POT) ve (R)-4-fenil-1,3-tiyazolidin-2-on (4-PTO) moleküllerinin geometrik parametreleri, titreşim frekansları ve optiksel sabitler teorik olarak belirlendi ve deneysel verilerle karşılaştırıldı.

BÖLÜM 2. İNCELENEN MOLEKÜLLERİN GEOMETRİK YAPILARI

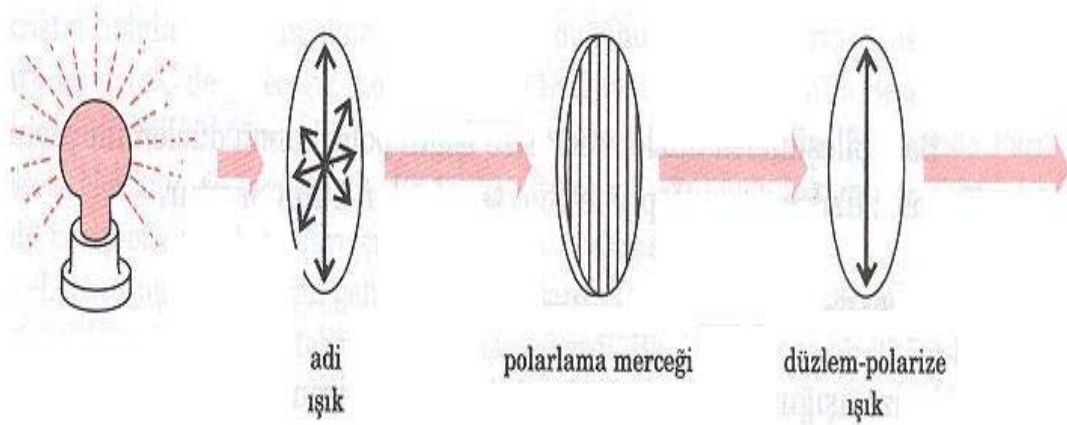
Kendi ayna görüntüsü ile üst üste çakışmayan herhangi bir cisme kiral (çakışmaz) denir. Buna karşılık üst üste çakışan cisimler ise kiral değildir. Cisimlerdeki bu ilişki moleküllere de uygulanabilir. Kendi ayna görüntüsü ile üst üste çakışmayan molekül kiraldir (asimetrik) fakat üst üste çakışabilen moleküller kiral değildir (asimetrik değildir). Şekil 2.1a-b sırası ile kiral olan ve kiral olmayan molekülleri ayna görüntüleri ile göstermektedir.



Şekil 2.1. a) Tek bir karbon atomuna dört değişik grubun bağlanmış olduğu bir molekül kiraldir ve ayna görüntüsü ile çakışmaz. b) İki aynı H atomuna sahip tek karbon atomlu molekül kiral değildir ve kendi ayna görüntüsü ile çakışır.

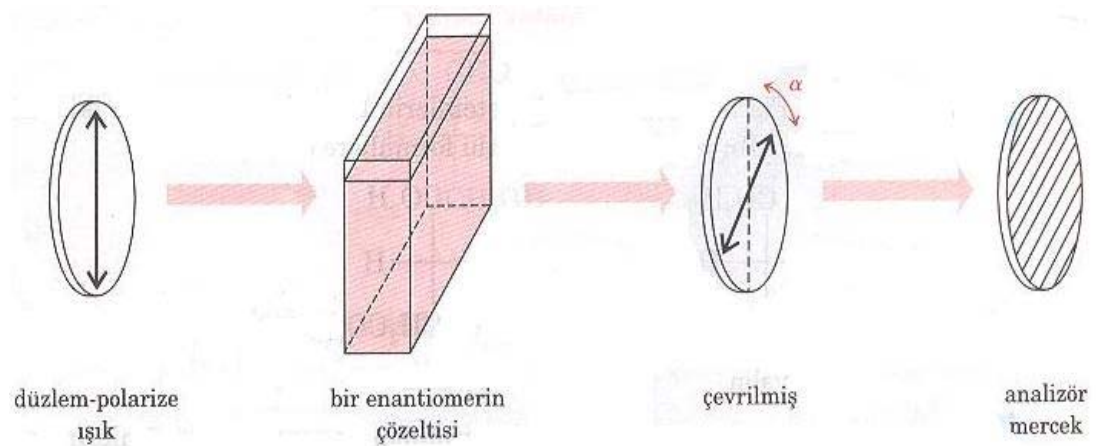
Kiral olmayan (asimetrik olmayan) bir molekül ve bununla çakışan ayna görüntüsü aynı bileşiktir. Fakat kiral bir molekül kendi ayna görüntüsü ile üst üste çakışamaz. Bu yüzden bu molekül ve bunun ayna görüntüsü değişik bileşiklerdir ve enantiyomerler olarak adlandırılır. Enantiyomerlerin hemen hemen tüm fiziksel ve kimyasal özellikleri benzerdir. Saf enantiyomerlerin erime ve kaynama noktalarının

değeri aynıdır. Enantiyomerlerin yalnızca iki özelliği farklıdır. Diğer asimetrik bileşikler ile etkileşimi ve kutuplanmış ışık ile etkileşimi. Normal ışık çeşitli dalga boylarında ve çeşitli düzlemlerde hareket eden dalgalardan oluşmuştur. Dalga hareketi ışığın yayılma doğrultusuna diktir. Düzlem kutuplu ışık, bir tek düzlem dışındaki dalga titreşimlerinden arındırılmış ışıktır ve normal ışığın kalsit (CaIO_3) kristallerinden ya da kutuplayıcı merceklerden geçirilmesi ile elde edilir.



Şekil 2.2. Işığın düzlem kutuplanması.

Düzlem polarize ışık tek bir enantiyomer içeren çözeltilerden geçirilirse, ışığın kutuplanma düzlemi ya sağa ya da sola çevrilir. Düzlem kutuplu ışığın kutuplanma düzlemini çeviren bir bileşik optikçe aktiftir. Bu nedenle, enantiyomerlere bazen optik izomerler de denir.



Şekil 2.3 Düzlem kutuplu ışığın kutuplanma düzlemi tek bir enantiyomer tarafından çevrilmesi.

Moleküllerin (R) ve (S) sisteminde kiral bir karbonun konfigürasyonu şöyle belirlenir.

1-Kiral karbona bağlı dört grup yada atomun öncelik sırasını Cahn-Ingold-Prelog kuralına göre belirlenir.

2- Formülün izdüşümü, en az öncelikli atom ya da grup arkaya gelecek şekilde seçilir.

3-En öncelikli atom yada gruptan azalan önceliğe doğru bir eğri ok çizilir.

4- Bu eğri ok saat yönünde ise konfigürasyon (R), tersi yönünde ise (S) adını alır [1].

Bu çalışmada ele alınan moleküllerin tablosu aşağıda verilmektedir.

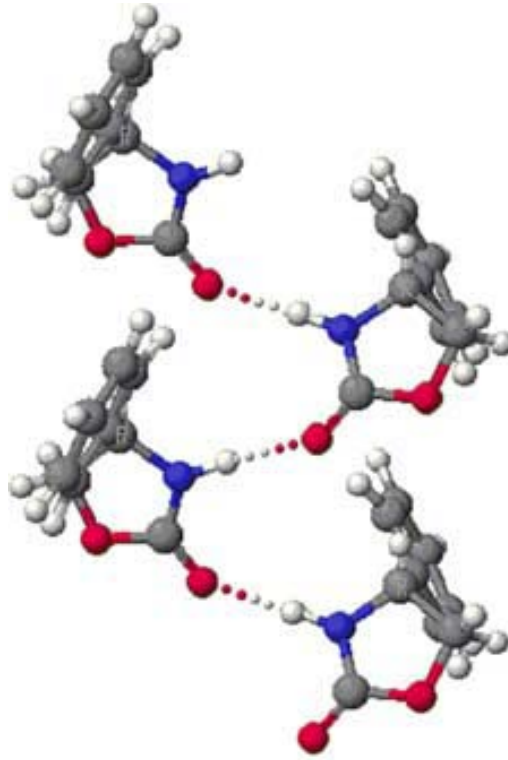
Tablo 2.1. 4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on molekülünün ve kükürtlü analoglarının kimyasal yapısı [4,6].

| | Adı | Kısa adı | X | Y |
|--|---------------------------------------|-------------|---|---|
| | (R)-4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on | (R)-4-POO | O | O |
| | (rac)-4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on | (rac)-4-POO | O | O |
| | (R)-4-fenil-1,3-tiyazolidin-2-on | (R)-4-PTO | S | O |
| | (rac)-4-fenil-1,3-tiyazolidin-2-on | (rac)-4-PTO | S | O |
| | (R)-4-fenil-1,3-oksazolidin-2-tiyon | (R)-4-POT | O | S |
| | (rac)-4-fenil-1,3-oksazolidin-2-tiyon | (rac)-4-POT | O | S |

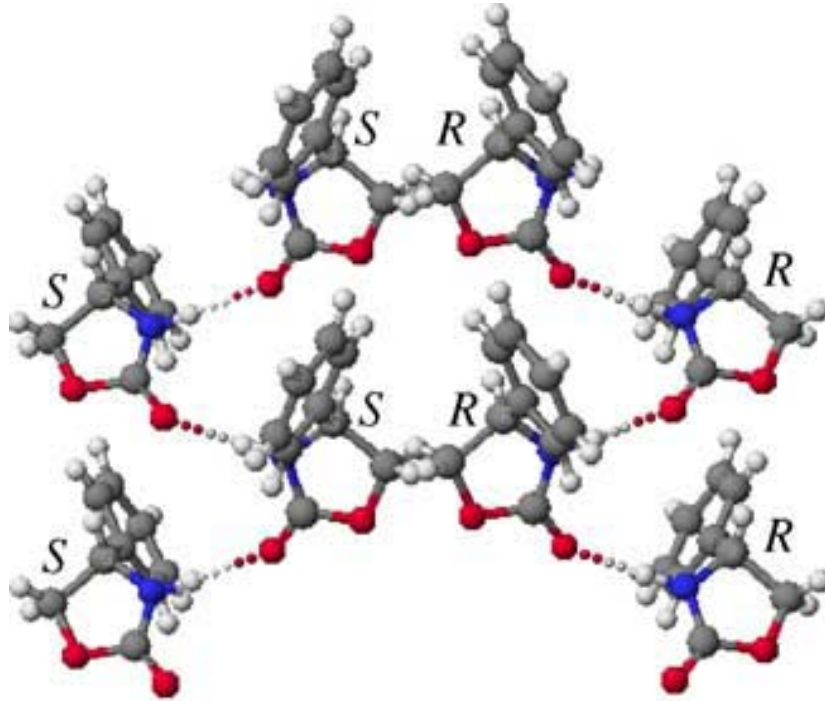
4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on (4-POO), 4-fenil-1,3-oksazolidin-2-tiyon (4-POT) ve 4-fenil-1,3-tiyazolidin-2-on (4-PTO) moleküllerinin (R) ve (S) yapıları mevcuttur. Bu moleküllerden yarı yarıya karıştırılarak rasemik karışımları elde edilmiştir [4-6].

Aşağıda bu kristal yapılar ayrıntılı bir biçimde ele alındı.

2.1. (R) ve (rac)-4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on ((R)-4-POO ve (rac)-4-POO)



(a)



(b)

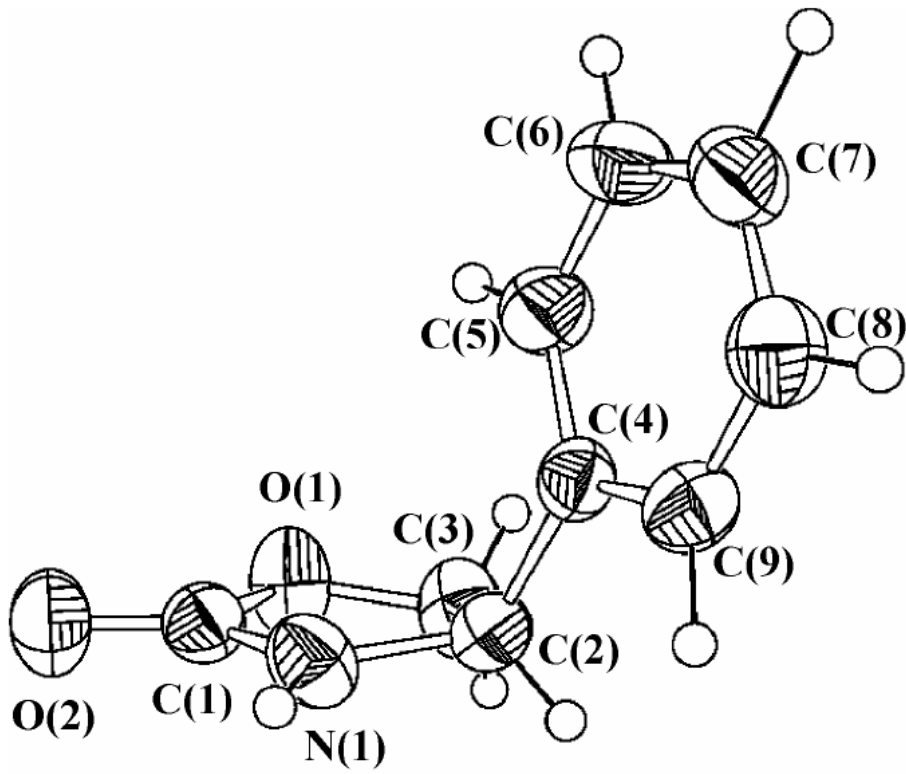
Şekil 2.4. a) (R)-4-POO kristallerinin R-R karışımındaki moleküler paketi. b) (rac)-4-POO kristallerinin R-S karışımındaki moleküler paketi [4].

(R)-4-POO ve (rac)-4-POO moleküllerinin moleküler paketlemeleri Şekil 2.4’de gösterildi. Burada her iki yapıya baktığımızda en önemli ayırt edici noktalar, fenil halkalarının yönelimleri arasındaki fark olmaktadır. (R)-4-POO yapısındaki fenil halkasına yukarıdan bakıldığında C(3)-C(2) arasında izdüşümü görünürken, (rac)-4-POO yapısında C(2)-N(1) arasında izdüşümü görünmektedir. Daha açık bir ifade ile iki halka arasındaki dihedral açılar oldukça farklıdır. Yapılan çalışma bu ayırt edici nokta göz önünde bulundurularak gerçekleştirildi.

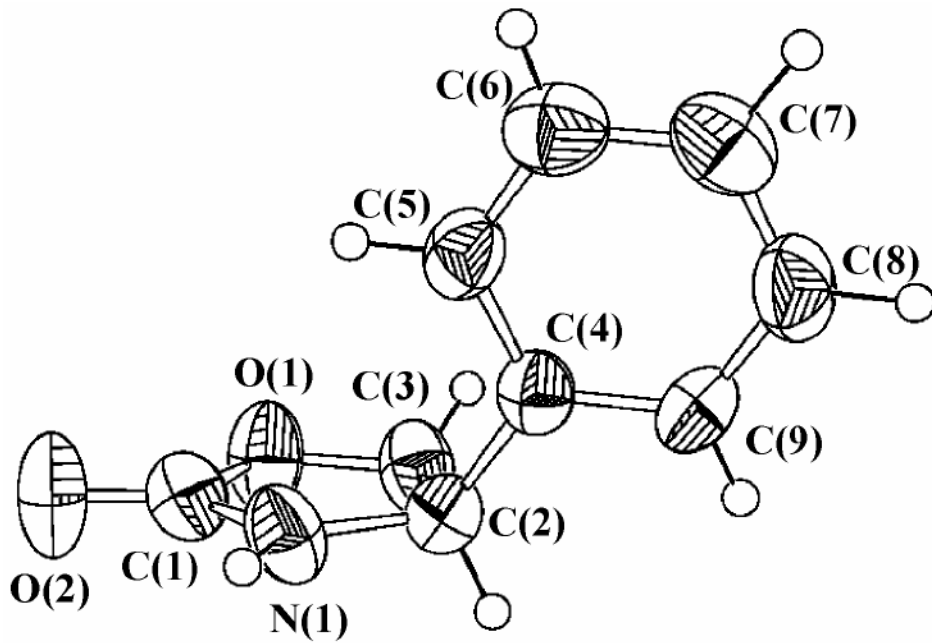
Ayrıca her iki yapının monokristal yapıları Şekil 2.5a-b’de ve önemli geometrik parametreleri Tablo 2.2’de verildi.

Tablo 2.2. (R)-4-POO ve (rac)-4-POO moleküler kristal yapılarının bazı deneysel bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları [4].

| Parametreler | (R)-4-POO | (rac)-4-POO |
|-------------------------|-----------|-------------|
| Bağ uzunlukları | | |
| O(1)-C(1) | 1.353(4) | 1.364(5) |
| O(1)-C(3) | 1.444(5) | 1.419(6) |
| O(2)-C(1) | 1.213(4) | 1.191(6) |
| N(1)-C(1) | 1.322(5) | 1.331(7) |
| N(1)-C(2) | 1.456(5) | 1.442(6) |
| C(2)-C(3) | 1.525(5) | 1.539(7) |
| Bağ açıları | | |
| C(1)-O(1)-C(3) | 109.3(3) | 110.2(4) |
| C(1)-N(1)-C(2) | 113.7(3) | 115.1(4) |
| O(1)-C(1)-O(2) | 120.8(4) | 121.7(5) |
| O(1)-C(1)-N(1) | 109.5(3) | 108.4(4) |
| O(2)-C(1)-N(1) | 129.7(3) | 129.9(4) |
| N(1)-C(2)-C(3) | 99.7(3) | 99.5(4) |
| O(1)-C(3)-C(2) | 105.4(3) | 106.6(3) |
| Dihedral açıları | | |
| O(1)-C(3)-C(2)-N(1) | 15.1(3) | 4.3(5) |
| O(2)-C(1)-O(1)-C(3) | -174.1(3) | -179.7(4) |
| O(2)-C(1)-N(1)-C(2) | -174.9(3) | -176.9(5) |



(a)

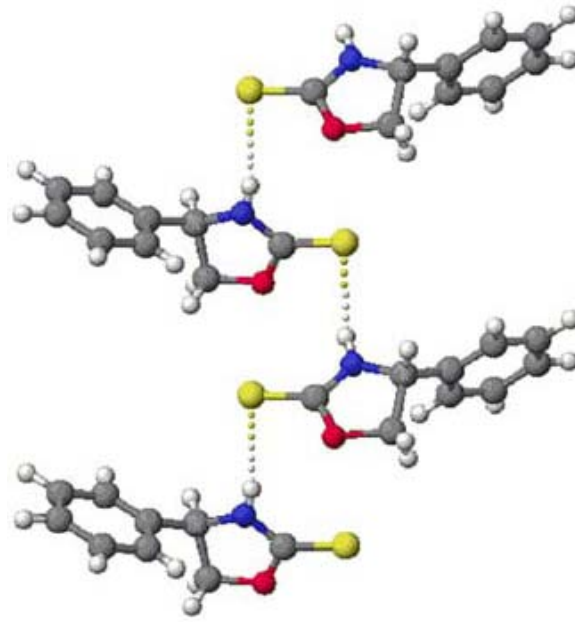


(b)

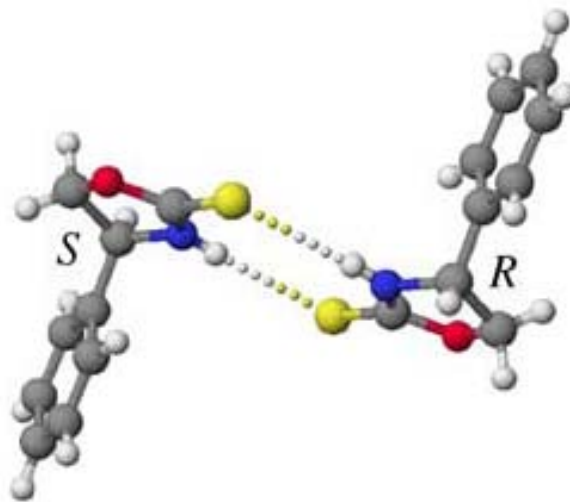
Şekil 2.5. a) (R)-4-POO ve b) (rac)-4-POO kristallerinin ORTEP diyagramı [4].

2.2. (R) ve (rac)-4-fenil-1,3-oksazolidin-2-tiyon ((R)-4-POT ve (rac)-4-POT)

(R)-4-POT ve (rac)-4-POT moleküllerinin moleküler paketleri Şekil 2.6a-b’de gösterildi. Burada her iki yapıya baktığımızda en önemli ayırt edici noktalar, iki halka düzlemi arasındaki açı farkıdır. (rac)-4-POT yapısındaki fenil halkası (R)-4-POT yapısındakine kıyasla daha yukarıdadır.



(a)



(b)

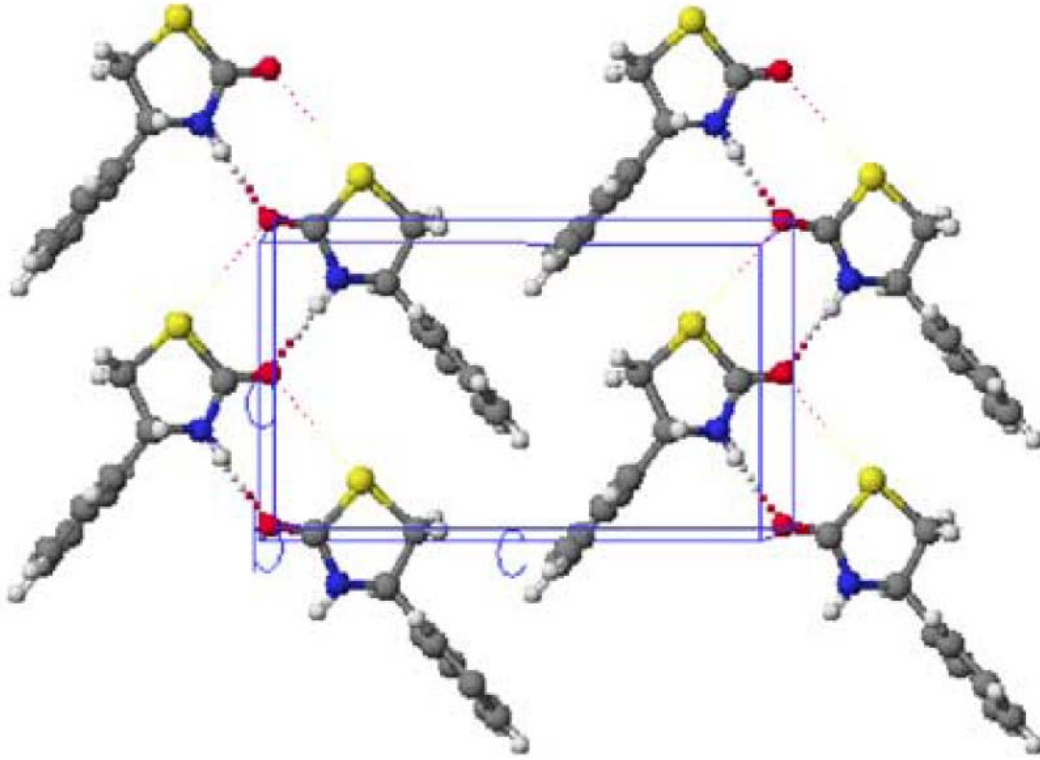
Şekil 2.6 a) (R)-4-POT kristallerinin R-R karışımındaki moleküler paketi. b) (rac)-4-POT kristallerinin R-S karışımındaki moleküler paketi [5].

Tablo 2.3. (R)-4-POT ve (rac)-4-POT kristal yapılarının bazı deneysel bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları [5].

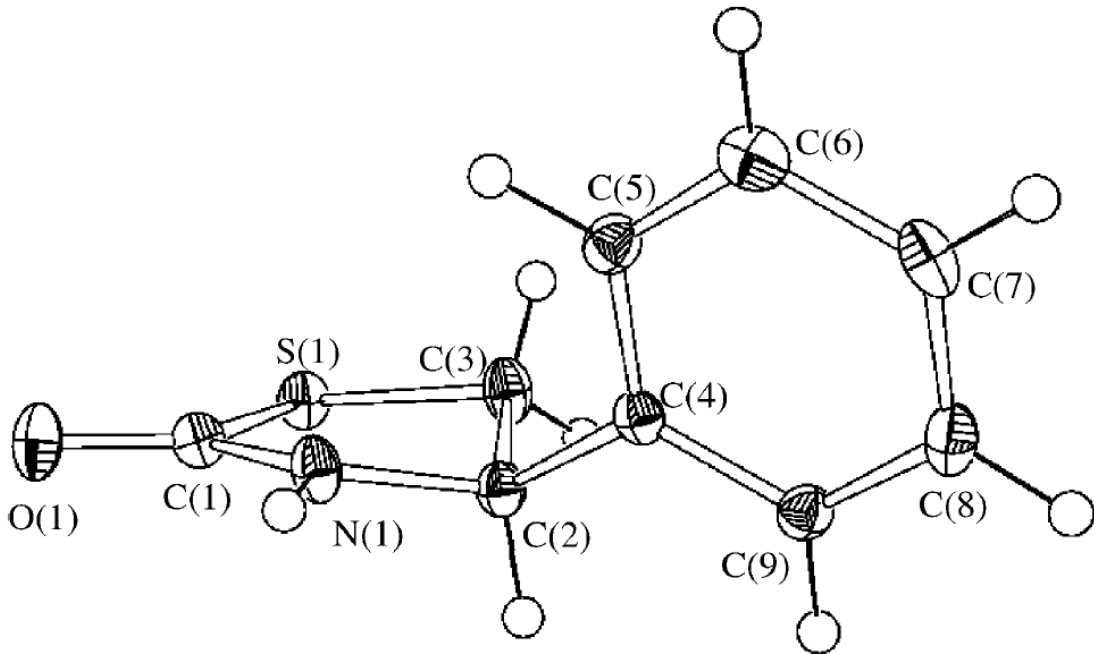
| Parametreler | (R)-4-POT | (rac)-4-POT |
|---------------------|-----------|-------------|
| Bağ uzunlukları | | |
| S(1)-C(1) | 1.652(3) | 1.656(2) |
| O(1)-C(1) | 1.337(4) | 1.345(2) |
| O(1)-C(3) | 1.452(4) | 1.452(3) |
| N(1)-C(1) | 1.315(4) | 1.310(3) |
| N(1)-C(2) | 1.456(4) | 1.457(3) |
| C(2)-C(3) | 1.537(5) | 1.528(3) |
| C(2)-C(4) | 1.508(4) | 1.507(3) |
| Bağ açıları | | |
| C(1)-O(1)-C(3) | 109.5(2) | 109.0(2) |
| C(1)-N(1)-C(2) | 113.6(3) | 113.8(2) |
| S(1)-C(1)-O(1) | 121.6(2) | 120.6(1) |
| S(1)-C(1)-N(1) | 128.3(3) | 129.1(2) |
| O(1)-C(1)-N(1) | 110.0(3) | 110.2(2) |
| N(1)-C(2)-C(3) | 99.1(3) | 99.3(2) |
| Dihedral açıları | | |
| N(1)-C(2)-C(4) | 113.7(2) | 112.6(2) |
| C(3)-C(2)-C(4) | 114.3(2) | 114.2(2) |
| O(1)-C(3)-C(2) | 104.3(3) | 105.3(2) |
| S(1)-C(1)-O(1)-C(3) | 173.9(3) | -177.3(1) |
| S(1)-C(1)-N(1)-C(2) | 172.8(2) | -171.9(1) |
| O(1)-C(3)-C(2)-N(1) | -17.9(4) | 14.6(2) |
| O(1)-C(1)-N(1)-C(2) | -7.4(3) | 7.6(2) |
| N(1)-C(2)-C(4)-C(5) | 134.2(3) | 139.5(2) |
| N(1)-C(2)-C(4)-C(9) | -46.6(3) | -42.0(3) |
| C(1)-O(1)-C(3)-C(2) | 15.6(4) | -11.8(2) |
| N(1)-C(1)-O(1)-C(3) | -5.9(4) | 3.2(2) |
| C(1)-N(1)-C(2)-C(3) | 16.1(3) | -14.0(2) |
| C(3)-C(2)-C(4)-C(5) | -113.0(3) | -108.1(2) |
| C(3)-C(2)-C(4)-C(9) | 66.2(4) | 70.3(2) |

2.3. (R) ve (rac)-4-fenil-1,3-tiyazolidin-2-on ((R)-4-PTO ve (rac)-4-PTO)

Genellikle bu tür molekülerin (R) ve (rac) yapılarının geometrik parametreleri oldukça farklı iken 4-PTO molekülüne ait (R) ve (rac) yapılarının geometrik parametrelerinin aynı biçimde olduğu belirtilmiştir [6].



Şekil 2.8. (R)-4-PTO kristallerinin R-R karışımındaki moleküler paketi [6].



Şekil 2.9. (R)-4-PTO kristalinin ORTEP diyagramı [6].

Tablo 2.4. (R)-4-PTO kristal yapının bazı deneysel bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları [6].

| Parametreler | (R)-4-POT |
|-------------------------|-----------|
| Bağ uzunlukları | |
| S(1)-C(1) | 1.652(3) |
| O(1)-C(1) | 1.337(4) |
| O(1)-C(3) | 1.452(4) |
| N(1)-C(1) | 1.315(4) |
| N(1)-C(2) | 1.456(4) |
| C(2)-C(3) | 1.537(5) |
| C(2)-C(4) | 1.508(4) |
| Bağ açıları | |
| (1)-O(1)-C(3) | 109.5(2) |
| C(1)-N(1)-C(2) | 113.6(3) |
| S(1)-C(1)-O(1) | 121.6(2) |
| S(1)-C(1)-N(1) | 128.3(3) |
| O(1)-C(1)-N(1) | 110.0(3) |
| N(1)-C(2)-C(3) | 99.1(3) |
| N(1)-C(2)-C(4) | 113.7(2) |
| C(3)-C(2)-C(4) | 114.3(2) |
| O(1)-C(3)-C(2) | 104.3(3) |
| Dihedral açıları | |
| S(1)-C(1)-O(1)-C(3) | 173.9(3) |
| S(1)-C(1)-N(1)-C(2) | 172.8(2) |
| O(1)-C(3)-C(2)-N(1) | -17.9(4) |
| O(1)-C(1)-N(1)-C(2) | -7.4(3) |
| N(1)-C(2)-C(4)-C(5) | 134.2(3) |
| N(1)-C(2)-C(4)-C(9) | -46.6(3) |
| C(1)-O(1)-C(3)-C(2) | 15.6(4) |
| N(1)-C(1)-O(1)-C(3) | -5.9(4) |
| C(1)-N(1)-C(2)-C(3) | 16.1(3) |
| C(3)-C(2)-C(4)-C(5) | -113.0(3) |
| C(3)-C(2)-C(4)-C(9) | 66.2(4) |

BÖLÜM 3. TEORİK BİLGİLER

Moleküler kuantum mekaniğinin ilk amacı, rölativistik olmayan zamandan bağımsız Schrödinger denklemini ve özelliklede molekül ve atomların elektronik yapılarının hesaplanmasını çözmektir. Bu bölümde, moleküllerdeki elektronların Schrödinger denklemini çözmek için kullanılan bazı tekniklerden bahsedildi. Böyle tekniklerin tamamı yoğun bir şekilde bilgisayar kullanımına neden olacağından hesaplamaların teknik detaylarına girilmez. Bunun yerine, kurulan eşitlikler örnek hesaplamaların temel setleri olur ve hesaplamaları gerçekleştirebilmek için kullanılan bazı yaklaşımlar tanımlanır.

Bu bölümde konuların tamamı Born – Oppenheimer yaklaşımı üzerine teşkil edilir ve elektronik Schrödinger denkleminin çözümüne odaklanılır.

$$H\psi(\vec{r};\vec{R}) = E(\vec{R})\psi(\vec{r};\vec{R}) \quad (3.1a)$$

Bu eşitlik çekirdeklerin R konumlarının sabit bir setidir. Hamiltoniyen,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_I^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iI}} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3.1b)$$

dir. Burada n elektron sayısı ve N atom sayısıdır. Geleneksel olarak moleküler yapı hesaplamalarında H'nin çekirdek-çekirdek itme enerjisi hesaplanmaz, fakat eşitliğin sonuna klasik terim olarak eklenir. Bu eşitliğin çözümü için iki temel yaklaşım vardır. Ab initio (deneysel veriye ihtiyaç olmayan hesaplama) hesaplamalarda, elektronik dalga fonksiyonu için model seçilir, ifade 3.1'de sadece çekirdeklerin atomik numaraları ve temel setlerin değerleri girilerek kullanılan bir çözümdür. Bu

yaklaşımın doğruluğu, genellikle dalga fonksiyonları için seçilen model tarafından belirlenir. Büyük moleküller için ab initio hesaplamalarının doğruluğunu kanıtlamak zordur, bu nedenle daha geniş sayıdaki kimyasal türlere uygulanması için yarı-deneysel metotlar geliştirilmiştir. Yarı-deneysel metotlarda hamiltoniyenin basitleştirilmiş şekli kullanılır ve deneysel verilerde elde edilen parametrelerin değerleri ayarlanabilir. Her iki durumda “kimyasal olarak kesin” enerjileri hesaplamak güç ama ilginç bir iştir, yani enerjiler, kesin değerlerinin yaklaşık 0,01 eV’u içinde (yaklaşık 1 kJmol⁻¹) hesaplanır.

Bu bölüm, elektronik enerji $E(\vec{R})$ ve elektronik dalga fonksiyonunun hesaplanmasına yoğunlaşmıştır. Bununla birlikte, $E(\vec{R})$ ve elektronik dalga fonksiyonu bilirse önemli fiziksel ve kimyasal özellikler geniş bir oranda belirlenebilir. Örneğin, kararlı bir molekülün potansiyel enerjisinin minimumunu bularak molekülün bağ açıları ve bağ uzunlukları vasıtasıyla türlerin denge yapısını karakterize etmek mümkündür. Modern eğilim, bir reaktif sistem yüzeyini durgun tanımlayan noktaların yerini içerecek şekilde hesaplanan özelliklerin kapsamının genişletilmesidir, ve böylece geçiş durumları ve aktive edilmiş kompleksleri karakterize eder.

3.1. Hartree-Fock Öz-Uyumlu Alan Metodu

3.1.1. Yaklaşımın formülasyonu

Tüm elektronik yapı hesaplamalarındaki temel zorluk 3.1b ifadesindeki üçüncü terim ile verilen r_{ij} elektron-elektron ayrıklığına bağlı olan elektron-elektron potansiyel enerjisinin var oluşudur. İlk adım olarak, doğru elektronik dalga fonksiyonu, ψ , karmaşık özellikler ihmal edildiğinde elde edilecek dalga fonksiyonu ψ^o ’a benzer olduğu kabul edilir. Yani,

$$H^o \psi^o = E^o \psi^o \quad H^o = \sum_{i=1}^n h_i \quad (3.2)$$

ψ^o , bu denklemin bir çözümüdür. Burada h_i elektron için kor hamiltoniyendir. Bu n elektronlu eşitlik, n tane tek-elektronlu eşitliklere ayrılabilir, böylece $\psi_a^o(\vec{r}_i; \vec{R})$ formunun n tane tek-elektron dalga fonksiyonlarının (orbitalleri) bir çarpımı ψ^o tam olarak yazılabilir. Notasyonu basitleştirmek için $\psi_a^o(\vec{r}_i; \vec{R})$ yerine $\psi_a^o(i)$ yazılabilir. Onun bir çözümü,

$$h_i \psi_a^o(i) = E_a^o \psi_a^o(i) \quad (3.3)$$

dir. Burada E_a^o , elektron modelinden bağımsız a orbitalinde bir elektronun enerjisidir. Tüm dalga fonksiyonu ψ^o aşağıdaki gibi tek-elektronun dalga fonksiyonlarının çarpımıdır.

$$\psi^o = \psi_a^o(1) \psi_b^o(2) \dots \psi_z^o(n) \quad (3.4)$$

ψ^o dalga fonksiyonu bütün elektron koordinatlarına ve parametrik olarak çekirdeklerin yerlerine bağlıdır.

Bu aşamada, ne bir elektron spini ne de Pauli ilkesine uygun olması gereken elektronun dalga fonksiyonu hesaba alınır. Bunları hesaba alabilmek için, spin-orbital $\phi_a(i)$, kavramına giriş yapılır. Bir spin-orbital, bir spin fonksiyonu ve bir orbital fonksiyonunun çarpımıdır, daha karmaşık bir gösterimde $\phi_a(\vec{x}_i; \vec{R})$ belirtilebilir, burada \vec{x}_i , i . elektronun spin koordinatları ve uzay grubunu temsil eder. Tüm dalga fonksiyonu aşağıdaki Slater determinantın açılımı olarak yazılabilir.

$$\psi^o(\vec{x}; \vec{R}) = (n!)^{-1/2} \det|\phi_a(1)\phi_b(2)\dots\phi_z(n)| \quad (3.5)$$

ϕ_u , $u = a, b, \dots, z$ ile ortonormaldir ve u işareti hem spin durumlarını hem de konuma bağlı durumları birleştirir.

3.1.2. Hartree-Fock yaklaşımı

Elektron-elektron itmeleri çok önemlidir ve eksiksiz işleme tabi tutulmalıdır. Hartree-Fock metodunda (HF), elektron-elektron itmeleri ortalama bir yolda işleme tabi tutularak eşitlik 3.5'deki gibi bir dalga fonksiyonu çarpımı bulunur. Her bir elektronun çekirdeğin alanında ve diğer n-1 elektronun ortalama alanında hareket ettiği düşünülür. En iyi n-elektron determinantal dalga fonksiyonlarıyla spin-orbitaller varyasyon teorisinin kullanılmasıyla bulunur, spin-orbitallerin ortonormal olması sınırlamasına maruz kalan bu teori minimize edilmiş Rayleigh oranını içerir.

$$\varepsilon = \frac{\int \psi^*(\vec{x}; \vec{R}) H \psi(\vec{x}; \vec{R}) d\vec{x}}{\int \psi^*(\vec{x}; \vec{R}) \psi(\vec{x}; \vec{R}) d\vec{x}} \quad (3.6)$$

ε 'nin en düşük değeri, seçilmiş nükleer konfigürasyon için elektronik enerji ile tanımlanır.

Bu yöntemin uygulaması, her bir spin-orbitalleri için Hartree-Fock eşitliklerine önderlik eder. $\phi_a(1)$ spin-orbitali için, rastgele olarak spin-orbital ϕ_a 'ya atanan elektron-1 durumunda Hartree-Fock denklemi,

$$f_1 \phi_a(1) = \varepsilon_a \phi_a(1) \quad (3.7)$$

dir. Burada ε_a spin-orbitalin orbital enerjisidir ve f_1 Fock operatörüdür. O halde f_1 ifadesi aşağıdaki gibi verilir.

$$f_1 = h_1 + \sum_u \{2J_u(1) - K_u(1)\} \quad (3.8)$$

Bu anlatımda h_1 , elektron-1 için kor hamiltoniyendir. $u = a, b, \dots, z$ toplam spin-orbitallerin tümü üzerindedir. Coulomb operatör J_u ve değiş-tokuş operatör K_u aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$J_u(1)\phi_a(1) = \left\{ \int \phi_u^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \phi_u(2) d\vec{x}_2 \right\} \phi_a(1) \quad (3.9)$$

$$K_u(1)\phi_a(1) = \left\{ \int \phi_u^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \phi_a(2) d\vec{x}_2 \right\} \phi_u(1) \quad (3.10)$$

Coulomb ve değiş-tokuş ifadelerinin anlamlarının benzer olmasına rağmen boyutsal dalga fonksiyonlar biçiminden ziyade spin-orbitaller cinsinden tanımlanır. Coulomb operatörü elektronlar arasındaki Coulomb itmesini hesaba katar ve değiş-tokuş operatörü spine bağlılığın etkilerine atfedilebilen bu enerjinin düzenlenmesini temsil eder. 3.8 eşitliğindeki toplam, elektron-1'in ortalama potansiyel enerjisinin diğer n-1 elektronun bulunuşuna göre temsil edilmesini takip eder.

$$J_a(1)\phi_a(1) = K_a(1)\phi_a(1)$$

olduğu için 3.8 eşitliğinde toplam, hesaplanan ϕ_a dışında bütün spin-orbitaller ϕ_u 'daki katkıları içerdiğine dikkat edilmelidir.

Her bir spin-orbital f_i Fock operatörüne karşılık gelen eşitlik 3.7 şeklinde çözülmesiyle elde edilmelidir. Bununla beraber, açıkça görülür ki HF eşitliklerini kurmak için f_i diğer $n-1$ elektronun tamamının spin-orbitallerine bağlıdır. Dolayısıyla çözümlerin daha önceden bilinmesi gerekir. Bu elektronik yapı hesaplamalarında yaygın bir ikilemdir. Bu ikilem, birbirini izleyen çözümler uygulanması ve çözümler öz-uyumlu olduğunda işlemin durdurulması şeklindeki bu yaklaşıma öz-uyumlu alan (SCF) diye adlandırıldı ve pek çok eleştiriye maruz kaldı. Öz-uyum yönteminde, spin-orbitallerin deneme seti formüle edilir ve Fock operatörünü formüle etmek için kullanılır, sonra HF eşitlikleri Fock operatörü ve benzerlerinin gözden geçirilmesiyle kullanılan spin-orbitallerin yeni bir setini elde etmek için çözümlenir. Hesaplamanın döngüsü ve yeniden formüle edilmesi bir yakınsaklık ölçütü sağlanana kadar tekrarlanır [15,16].

Fock operatörü 3.8 ifadesinde paylaştırılmış n spin-orbitallere bağlı olarak tanımlanır. Bununla beraber, spin-orbitaller belirlenince Fock operatör iyi tanımlanmış hermityen operatör gibi işleme tabi tutulabilir. Diğer hermityen operatörler için (örneğin hamiltoniyen operatörü), Fock operatörünün sonsuz sayıda öz fonksiyonları vardır. Başka bir deyişle, her biri ε_u enerjisine sahip olan sonsuz sayıda ϕ_u spin-orbitalleri vardır. Uygulamada, tabi ki sonlu bir çözüm için spin-orbitallerinin m sayısı $m \geq n$ ile ilgilenmek zorundayız. Hartree-Fock SCF işleminin tamamlanmasında elde edilen m optimize edilmiş spin-orbitallerin orbital enerjisi artma sırasına göre düzenlenir ve n tane endüşük enerji spin-orbitaller doldurulmuş orbitaller diye adlandırılır. Geriye kalan doldurulmuş $m - n$ spin-orbitalleride hayali orbitaller diye adlandırılır. Spin-orbitallerinin doldurulmasıyla oluşturulan Slater determinantı (eşitlik 3.5'te verilen şekli), molekül için Hartree-Fock taban durumu fonksiyonudur; ϕ_o ile gösterilir. Spin-orbitallerinin uzaysal kısımlarının radyal ve açısal nodal şekillerinin analiz edilmesi ve orbital enerjilerinin düzenlenmesiyle bir $1s - \text{spin-orbitali}$, $2s - \text{spin-orbitali}$ ve benzerleri tanımlanabilir.

3.1.3. Sınırlı ve sınırsız Hartree-Fock hesaplamaları

Atomların kapalı-kabuk durumlarını SCF'de hesaplamak için spin-orbitallerinin boyutsal bileşenlerini elektron çiftlerinin her bir üyesi için tanımlamak alışılmıştır (n , elektronların tamamı için her zaman çifttir). $\psi_a(\vec{r}_1)$ biçiminde $\frac{1}{2}n$ tane konumsal orbitalleri vardır ve HF dalga fonksiyonu,

$$\Phi_o = (n!)^{-1/2} \det|\psi_a^\alpha(1)\psi_a^\beta(2)\psi_b^\alpha(3)\dots\psi_z^\beta(n)| \quad (3.11)$$

dir. Böyle bir fonksiyona sınırlı Hartree-Fock (RHF) dalga fonksiyonu denir. Spin-orbitaller için HF eşitliklerinde α ve β 'nin ortonormalleri kullanılır ve spin fonksiyonları üzerinden integral alınarak;

$$\left\{ h_1 + \sum_r (2J_r - K_r) \right\} \psi_s(1) = \varepsilon_s \psi_s(1) \quad (3.12)$$

(elektron-1 tarafından oluşturulan bir uzaysal orbital ψ_s için Hartree-Fock eşitliği) ile

$$K_r \psi_s(1) = \left\{ \int \psi_r^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \psi_s(2) d\tau_2 \right\} \psi_r(1) \quad (3.13)$$

(spin etkileşiminin etkisini hesaba alan değiş-tokuş operatörü ifadesi) verilen boyut özdeğer eşitlikleri setine dönüştürülür [17].

İki yöntem atomların açık kabuk durumları için yaygın bir şekilde kullanılır. Sınırlı açık kabuk formalizminde, açık kabuk orbitallerin oluşumunun dışındaki bütün elektronlar iki kez boyutsal orbitallerin oluşmasına zorlar. Örneğin Lityum atomu için sınırlı açık kabuk fonksiyonu,

$$\Phi_o = (6)^{-1/2} \det \left| \psi_{1s}^\alpha(1) \psi_{1s}^\beta(2) \psi_{2s}^\alpha(3) \right|$$

biçiminde olacaktır. Burada Slater determinantındaki ilk iki spin-orbitalleri ($1s$ spin-orbitalleri olarak tanımlanmış) benzer boyutsal dalga fonksiyonuna sahiptir. Bununla beraber sınırlanmış dalga fonksiyonu çözüm üzerine keskin zorlamalar yapar. $1s\alpha$ elektronu, $2s\alpha$ elektronu ile değiş-tokuş etkileşmesine sahip olmasına karşın $1s\beta$ elektronu bu duruma sahip değildir. İki $1s$ -elektronları sınırsız Hartree-Fock (UHF) formalizminde boyutsal dalga fonksiyonuna sınırlandırılmaz. Örneğin, Li için UHF dalga fonksiyonu,

$$\Phi_o = (6)^{-1/2} \det \left| \psi_a^\alpha(1) \psi_b^\beta(2) \psi_c^\alpha(3) \right|$$

biçiminde olacaktır. Burada üç boyutsal orbitallerin tamamı farklıdır. Çiftlerde oluşan orbitallerin sınırlarının düzeltilmesi ile açık-kabuk UHF formalizmi, açık-kabuk RHF formalizminden daha düşük varyasyon enerjisiyle verilir. UHF yaklaşımının dezavantajlarından biri, RHF dalga fonksiyonu S^2 'nin öz fonksiyonu olmasına karşın UHF dalga fonksiyonu S^2 'nin öz fonksiyonu değildir; yani, toplam

spin açısai momentum UHF dalga fonksiyonu için iyi tanımlanmış bir nicelik değildir.

Uygulamada, sınırsız dalga fonksiyonu için S^2 'nin beklenen değeri hesaplanır ve temel durum için $S(S+1)\hbar^2$ gerçek değeri ile karşılaştırılır. Eğer farklılık önemli değilse UHF metodu uygun bir moleküler dalga fonksiyonu verir. UHF dalga fonksiyonu önemli bir farklılık olsa bile gerçek dalga fonksiyonu için ilk yaklaşım olarak sık sık kullanılır.

3.1.4. Roothaan eşitlikleri

HF metodunu atomlara uygulamak nispeten kolaydır. Onların küresel simetri ifadeleri için olan HF eşitlikleri, spin-orbitalleri için sayısal olarak çözümlenebilir. Bununla birlikte, böyle sayısal çözüm moleküller için gerçekleştirilebilir hesaplamalarda hala mümkün değildir ve tekniğin bir değişimi kullanılmalıdır. 1951 öncesine kadar, C. C. J. Roothaan ve G. G. Hall bağımsız olarak spin-orbitalleri genişletmek için temel fonksiyonların bir bilinen setinin kullanılmasını önerdi (veya daha uygun olarak, spin-orbitallerinin boyutsal kısımları). Sınırlanmış kapalı-kabuk Hartree-Fock formalizminin tasviriyle sınırlı olan bu bölümde, bu öneri çiftlenmiş HF eşitliklerinin matris ayarlamalarının kullanılmasıyla çözülebilecek olan matris problemine nasıl dönüşeceği gösterilecektir.

Elektron 1 ile oluşturulan $\psi_a(1)$ boyutsal fonksiyonu için 3.12 eşitliğiyle başlanır ve

$$f_1\psi_a(1) = \varepsilon_a\psi_a(1) \quad (3.14)$$

olarak bu kısmın notasyonu yazılır. Burada f_1 boyutsal dalga fonksiyonları cinsinden ifade edilen operatördür:

$$f_1 = h_1 + \sum_u \{2J_u(1) - K_u(1)\} \quad (3.15)$$

Coulomb ve değiş-tokuş ifadeleri;

$$J_r \psi_s(1) = \left\{ \int \psi_r^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_o r_{12}} \right) \psi_r(2) d\tau_2 \right\} \psi_s(1) \quad (3.16)$$

$$K_r \psi_s(1) = \left\{ \int \psi_r^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_o r_{12}} \right) \psi_s(2) d\tau_2 \right\} \psi_r(1)$$

biçimi ile sadece konumsal koordinatlar cinsinden tanımlanır.

Bir sonraki adım olarak, M temel fonksiyonların seti θ_j tanımlanmalıdır ve her bir boyutsal dalga fonksiyonu ψ_i 'yi bu fonksiyonların lineer kombinasyonu olarak belirtilir:

$$\psi_i = \sum_{j=1}^M c_{ji} \theta_j \quad (3.17)$$

burada c_{ji} henüz bilinmeyen katsayılardır. M temel fonksiyon setinden, M lineer bağımsız konum dalga fonksiyonları elde edilebilir ve hesaplanan dalga fonksiyonlarının problemi elde edilen c_{ji} katsayılarından birine dönüştürülür.

3.17 eşitliğindeki açılım, eşitlik 3.14 de yerine yazıldığında,

$$f_1 \sum_{j=1}^M c_{ja} \theta_j(1) = \epsilon_a \sum_{j=1}^M c_{ja} \theta_j(1) \quad (3.18)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitliğin her iki tarafı $\theta_i^*(1)$ temel fonksiyon ile çarpılır ve $d\vec{r}_1$ üzerinden integral,

$$\sum_{j=1}^M c_{ja} \int \theta_i^*(1) f_1 \theta_j(1) d\vec{r}_1 = \epsilon_a \sum_{j=1}^M c_{ja} \int \theta_i^*(1) \theta_j(1) d\vec{r}_1 \quad (3.19)$$

ifadesini verir. Kuantum kimyasında sık sık görüldüğü gibi, eğer daha derli toplu notasyon tanımlanırsa bir eşitlikler setinin yapısı açık hal alır. Bu durumda, örtüşme matrisi S 'yi tanımlamanın mantıklı olduğu görülür.

$$S_{ij} = \int \theta_i^*(1) \theta_j(1) d\vec{r}_1 \quad (3.20)$$

(bu matris genelde birim matris değildir, çünkü temel fonksiyonların ortogonal olması gerekmez) ve Fock matrisi F , elemanlarıyla,

$$F_{ij} = \int \theta_i^*(1) f_1 \theta_j(1) d\vec{r}_1 \quad (3.21)$$

olur. Sonra eşitlik 3.19

$$\sum_{j=1}^M F_{ij} c_{ja} = \varepsilon_a \sum_{j=1}^M S_{ij} c_{ja} \quad (3.22)$$

şeklinde yazılır. Bu anlatım Roothaan eşitlikleri olarak bilinen eşzamanlı denklemler M 'nin (i 'nin her bir değeri için) setlerinden biridir. Eşitlik setlerin tamamı tek matris eşitliği olarak yazılabilir.

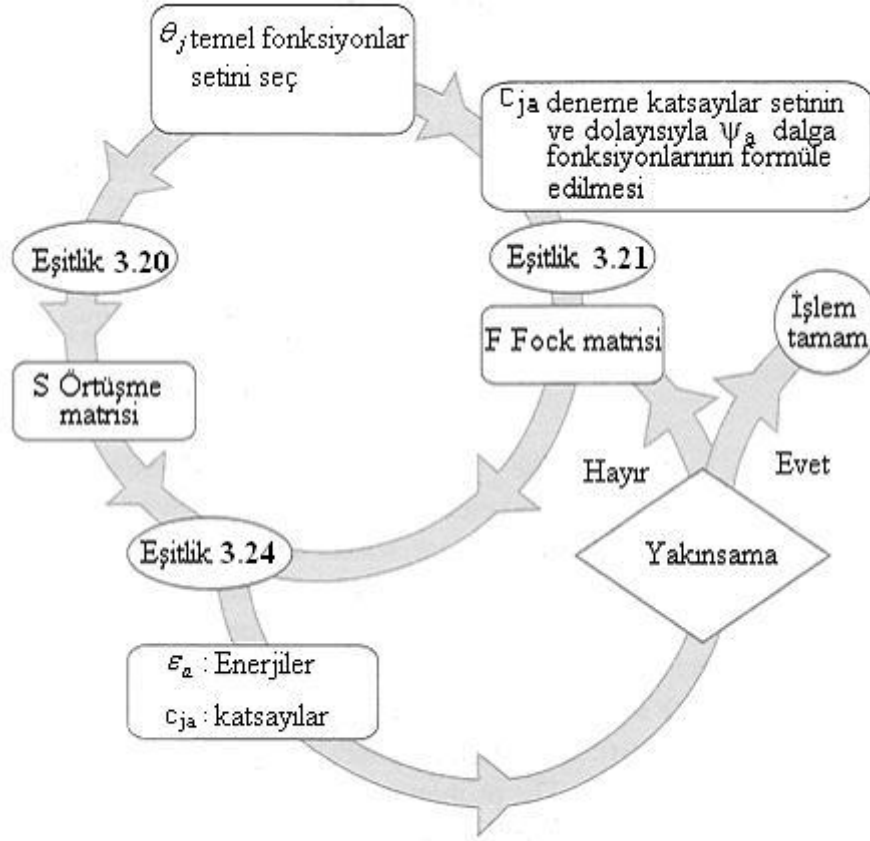
$$Fc = Sc\varepsilon \quad (3.23)$$

Burada c , c_{ja} elemanların birleşimi bir $M \times M$ matrisidir ve ε , ε_a orbital enerjilerinin bir $M \times M$ diyagonal matrisidir.

Bu aşamada, matris eşitliklerin özelliklerinin bazılarının üzeri çizilerek ilerleme yapılır. Roothaan eşitlikleri sıradan olmayan çözüme sahiptir, sadece aşağıdaki seküler eşitliği sağlar.

$$\det|F - \varepsilon_a S| = 0 \quad (3.24)$$

Bu eşitlik direkt olarak çözülemeyebilir, çünkü matris elemanları F_{ij} kendileri boyutsal dalga fonksiyonlarına bağlı olan Coulomb ve değiş-tokuş integrallerini içerir. Bu yüzden önceki gibi bir öz-uyumlu alan yaklaşımı kabul edilmelidir. Her bir iterasyonla yeni bir c_{ja} katsayıları seti elde edilir ve bir yakınsama ölçütüne erişinceye kadar devam eder (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Bir Hartree-Fock öz-uyum alan hesaplaması için iterasyon işleminin özeti [18]

Fock operatörün matris elemanlarının incelenmesi için bilgi vericidir. Bu doğrultuda F_{ij} matris elemanı açık olarak eşitlik 3.15, 3.16 ve 3.13'ten elde edilir ve

$$\begin{aligned}
 F_{ij} = & \int \theta_i^*(1) h_1 \theta_j(1) d\vec{r}_1 + 2 \sum_u \int \theta_i^*(1) \psi_u^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \psi_u(2) \theta_j(1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\
 & - \sum_u \int \theta_i^*(1) \psi_u^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \theta_j(2) \psi_u(1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2
 \end{aligned} \quad (3.25)$$

olur. Sağdaki birinci terim, h_{ij} ile gösterilen bir-elektron integralidir. F_{ij} için aşağıdaki sonuçlar eşitlik 3.17'de ekleme ile genişlemesi sadece bilinen temel fonksiyonlar üzerinden integrallerin terimleridir:

$$F_{ij} = h_{ij} + 2 \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \int \theta_i^*(1) \theta_l^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_o r_{12}} \right) \theta_m(2) \theta_j(1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \int \theta_i^*(1) \theta_l^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_o r_{12}} \right) \theta_j(2) \theta_m(1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (3.26)$$

Bunun ortaya çıkması yukarıdaki zor ifadeden ziyade temel fonksiyonlar üzerinden iki-elektron integralleri için aşağıda önerilen notasyon ile büyük oranda basitleştirilebilir:

$$(ab | cd) = \int \theta_a^*(1) \theta_b(1) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_o r_{12}} \right) \theta_c^*(2) \theta_d(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (3.27)$$

eşitliği için, sonra

$$F_{ij} = h_{ij} + \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \{2(ij | lm) - (im | lj)\} \quad (3.28)$$

olur. Bu ifade, genellikle

$$F_{ij} = h_{ij} + \sum_{l,m} P_{lm} \left\{ (ij | lm) - \frac{1}{2} (im | lj) \right\} \quad (3.29)$$

olarak yazılır. Burada P_{lm} aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$P_{lm} = 2 \sum_u c_{lu}^* c_{mu} \quad (3.30)$$

P_{lm} yoğunluk matris elemanlarıdır. θ_l ve θ_m 'nin örtüşme bölgesinde toplam elektron yoğunluğu olarak yorumlanır. Tek-elektron matris elemanları h_{ij} 'nin değerlendirilmesi gerekir. Çünkü onlar her bir iterasyon sırasında değişmeden kalırlar. Bununla beraber, c_{lu} ve c_{mu} katsayılarının açılımına bağlı olan P_{lm} 'nin her bir iterasyonda yeniden değerlendirilmesi gerekmez. İki elektronlu integralleri değerlendirmek amacıyla böyle çift küçük temel setler oldukça büyük moleküller için M^4 'ün düzeni vardır. Hartree-Fock SCF hesaplamasında, M^4 üsteli etkin hesaplama pozisyonlarının hızlı bir şekilde milyonlara yaklaşımına sebep olur. Problem integrallerin bir kısmının simetriye göre sifıra özdeşleştirilmesiyle biraz azaltılabilir, sıfır olmayan bazı integraller simetri ile eşitlenebilir ve integrallerin bazıları önemsenmeyecek küçüklükte olabilir. Çünkü temel fonksiyonlar geniş uzaklıklara yayılabilen atomik çekirdeklerin merkezinde olabilir. Yinede, genellikle, bilgisayarın kor hafızasında depo edilebilen pek çok iki-elektron integralleri olabilecek ve çalışmanın büyük bir bölümünde iki-elektron integrallerinin hesaplanması için etkin yaklaşımlar geliştirilmesidir [19].

3.1.5. Temel setlerin seçimi

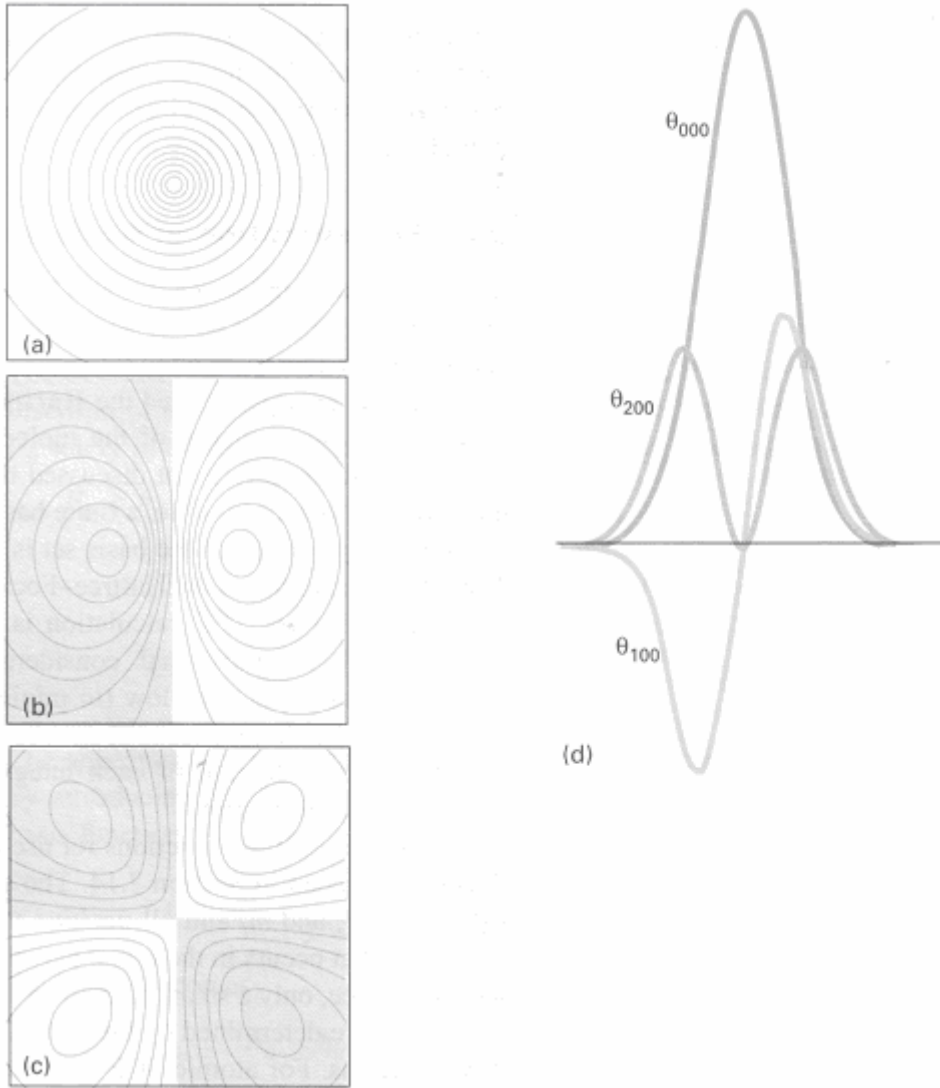
Esas itibariyle, bir tam temel fonksiyonlar setinin hepsinin tam olarak spin-orbitallerin tamamını temsil etmesi için kullanılmalıdır ve fonksiyonların sonsuz sayıda kullanımı, 3.6 varyasyonel ifadesinde verilen Hartree-Fock enerji eşitliğiyle sonuçlanır. Bu sınırlanan enerjiye Hartree-Fock sınırı denir. Elektronlar arası etkileşimler ihmal edildiğinden HF sınırı molekülün kesin taban-durum enerjisi değildir. Sonsuz temel set hesaplaması mümkün olmadığından her zaman sonlu temel set kullanılır ve temel set eksikliğine göre hata, temel set kesme hata diye adlandırılır. Hartree-Fock SCF hesaplamasında, hesaplanan en düşük enerji ve Hartree-Fock sınırı arasındaki fark temel set kesme hatasının bir ölçüsüdür. Bu nedenle sayısal çözümlemede önemli noktalar, temel fonksiyonların sayısını az tutmak, (değerleri belirlenecek olan iki-elektron integrallerinin sayısını en aza indirmek için) her bir integralin değerlendirilmesi için hesaplama çabasını en aza indirmek amacıyla onları akıllı bir şekilde seçmek, fakat, yinede hesaplamayı küçük bir temel set kesme hatayla başarmaktır.

Slater tipi orbitaller (STO) eşitlik 3.17’de kullanılabilecek temel fonksiyonlar olarak seçilebilir. n, l, m_l ’nin izin verilmiş tüm integral değerlerine sahip STO’larının seti STO, $(\psi \propto e^{-\xi r})$ ’nin radyal kısmında bulunan ξ orbital üsteli parametresinin tüm pozitif değerleri tam bir set oluştururlar. Uygulamada, mümkün olan az sayıda fonksiyon kullanılır. ξ ’nin en iyi değerleri STO’lar sayısal olarak hesaplanan atomik dalga fonksiyonlarına uydurarak hesaplanır. STO temel fonksiyonları atomik SCF hesaplamaları için atom çekirdeğinin merkezine konur. İki ve çok atomlu örnekler için STO’lar her bir atomun merkezine konur. Bununla birlikte, çok sayıda iki elektron integralinin $(ab|cd)$ hesaplanması için üç veya daha fazla atomlu moleküllerin Hartree-Fock SCF hesaplamaları pratik değildir. Aslında, bu ‘iki elektron integral problemi’ bir zamanlar kuantum kimyasının en büyük problemlerinden biriydi.

S. F. Boys’un [20] Gaussian tipi orbitallerinin (GTO) işleme konulması, ab initio hesaplamalarının bilgisayar ile yapılabilir hale gelmesinde büyük rol oynadı. Kartezyen Gaussianlar aşağıdaki fonksiyonlar şeklindedir:

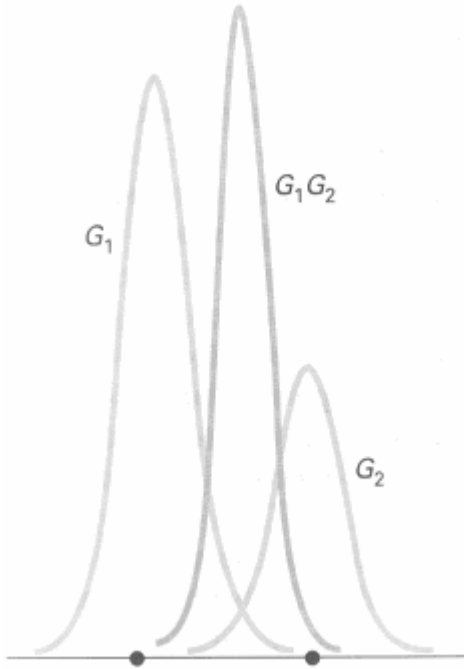
$$\theta_{ijk}(\vec{r}_1 - \vec{r}_c) = (x_1 - x_c)^i (y_1 - y_c)^j (z_1 - z_c)^k e^{-\alpha |\vec{r}_1 - \vec{r}_c|^2} \quad (3.31)$$

Burada (x_c, y_c, z_c) , \vec{r}_c ’deki Gaussianın merkezinin kartezyen koordinatlarıdır; (x_1, y_1, z_1) , \vec{r}_1 ’deki bir elektronun kartezyen koordinatlarıdır; i, j, k negatif olmayan tamsayılar ve α pozitif üsteldir. $i + j + k = 0$ olduğunda Kartezyen Gaussian bir s-tipi Gaussiandır; $i + j + k = 1$ olduğunda p-tipi Gaussiandır. $i + j + k = 2$ olduğunda d-tipi Gaussiandır ve böyle devam eder (Şekil 3.2). Altı tane d-tipi Gaussian vardır. Eğer istenirse bu Gaussianların altı lineer kombinasyonu da kullanılabilir. Bunların beş tanesi gerçek 3d-hidrojenik beş orbitalin açısal tavrına sahiptir ve altıncısı bir s-fonksiyonu gibi küresel simetriktir. Altıncı çizgisel kombinasyon bazen temel set’ten elenir, fakat bu eleme temeli dik kabul edilmediği için tekrar işleme koyulacağından zorunlu değildir, $x_1 - x_c$ faktörlerinin yerine küresel harmonikler gibi küresel Gaussianlar da kullanılmaktadırlar.

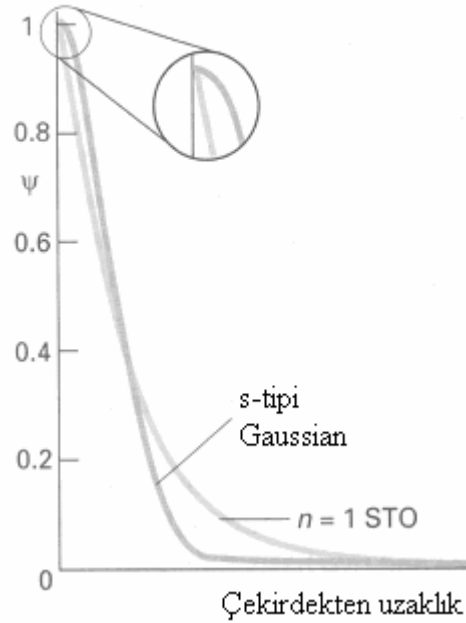


Şekil 3.2. (a), (b) ve (c) Gaussian orbitaller e^{-r^2} , xe^{-r^2} ve xye^{-r^2} formları ile s-, p- ve d- tipi Gaussianlar için kapalı eğrileri gösterir. (d) üç dalga fonksiyonuna ait tesir-kesitleri [18].

Farklı merkezli iki Gaussianın çarpımı olan GTO'ların en önemli avantajı, iki merkez arasında bir noktadan merkezlenmiş tekli Gaussian fonksiyonuna eşdeğer olmasıdır (Şekil 3.3). Bu yüzden, üç ve dört farklı atomik merkez üzerinden iki-elektron integralleri, çok daha kolay hesaplanan iki farklı merkez üzerinden integrallere indirgenir. Bununla beraber, GTO'ların kullanımının hesaplama kolaylığını azaltmak gibi bir olumsuz yanı vardır. $1s$ hidrojenik atomik orbital, atomik çekirdekte bir zirveye sahiptir; $n=1$ STO'da orada bir zirveye sahiptir, fakat GTO sahip değildir (Şekil 3.4). Bir GTO, atomik çekirdekte orbitalleri daha zayıf temsil ettiği için STO'lardan elde edilenlerle karşılaştırılabilir doğruluğa erişmek için daha geniş bir temel set kullanılmaktadır.



Şekil 3.3. İki Gaussianın çarpımının kendisi iki orijinal fonksiyon arasında uzanan bir Gaussiandır. Bu gösterimde çarpım sonucunun genişliği 100 ile çarpılmıştır [18].



Şekil 3.4. Hidrojenik 1s-orbitali bir üstel fonksiyondur, dolayısıyla çekirdekte bir maksimum çakışması vardır. Bir Gaussianın çekirdekte maksimum çakışması yoktur [18].

Bazı GTO'lar sonraki problemi hafifletmek için Gaussian fonksiyonlarının sınırlandırılması olarak bilinen formu oluşturmak için sık sık birbiriyle gruplaşırlar. Özellikle, her bir sınırlandırılmış Gaussian χ , aynı atom merkezinin çekirdeğine yerleştirilmiş orijinal veya ilkel Gaussian fonksiyonların, g , sabitlenmiş lineer kombinasyonu olarak alınır:

$$\chi_j = \sum_i d_{ji} g_i \quad (3.32)$$

d_{ij} sınırlandırma katsayıları ve g 'yi karakterize eden parametreler hesaplamalar esnasında sabit tutulmuştur. Konumsal orbitaller sınırlandırılmış Gaussianlar biçiminde açılırlar:

$$\psi_i = \sum_j c_{ji} \chi_j \quad (3.33)$$

Basit ilkel Gaussianlardan ziyade sınırlandırılmışların kullanımı HF hesaplamasında tanımlanan c_{ji} bilinmeyen katsayıların sayısını azaltır. Örneğin, eğer her bir sınırlandırılmış Gaussian, 30 ilkel temel fonksiyonların setinden üç ilkel bileşenli ise, 3.17 ifadesindeki açılımın tersine 30 tane bilinmeyen katsayı içerir ve 3.17'ye karşılık gelen 3.33 ifadesi ise sadece 10 tane bilinmeyen katsayıya sahiptir. Sınırlandırılmış Gaussianlar iyi çözümlerse, bu katsayıların tamamındaki azalma doğruluktan az bir taviz vererek bilgisayar hesaplamasında geniş bir zaman kazanımı sağlar.

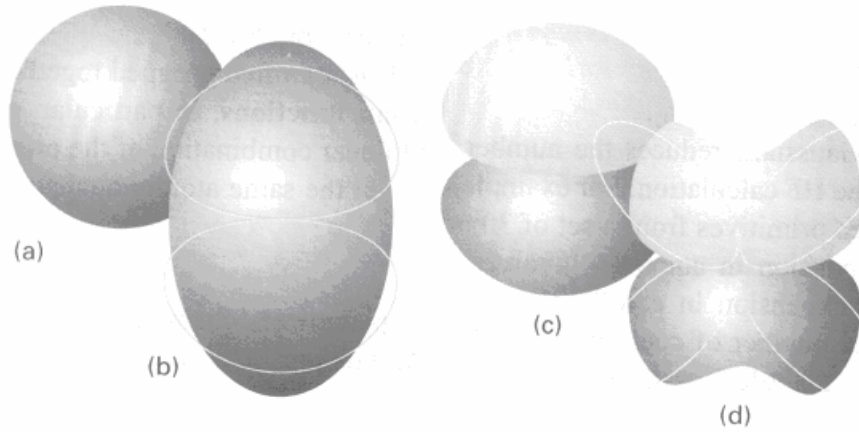
Şimdi ilkel ve sınırlandırılmış Gaussianların nasıl yapıldığını görmemiz gerekmektedir. Çoğu uygulamalarda, temel fonksiyonların seti seçilir ve bir atomik SCF hesaplaması gerçekleştirilir. Temel setin en basit tipi başlangıç (elementary) valans teorisinin orbitallerinin her birini temsil etmek için bir fonksiyonun kullanıldığı minimal temel settir. En küçük temel set, H ve He'nin (1s orbitali için) bir fonksiyon, Li'den Ne'ye her biri için beş temel fonksiyon (1s, 2s ve 3 tane 2p orbitali), Na'dan Ar'ye her bir atom için dokuz fonksiyon içerir ve bu böyle devam eder. Örneğin, H₂O için minimal temel set yedi fonksiyondan oluşur, iki H 1s orbitalini temsil eden iki temel fonksiyon ve oksijen'in 1s, 2s, 2p_x, 2p_y ve 2p_z orbitallerinin her biri için bir temel fonksiyon içerir. Böyle en küçük bir temel set'in dalga fonksiyonlar ve enerjiler ile kurulması Hartree-Fock sınırlarına çok yakın değildir. Doğru hesaplamalar daha geniş ölçüde temel setler gerektirir.

Önemli gelişme bir double-zeta temel seti (DZ) kabul etmekle yapılır, burada en küçük temel setteki her bir temel fonksiyonun iki temel fonksiyonla yeri değiştirilir. En küçük temel set'e göre temel fonksiyonların tamamı ve onun değişik genişleme katsayıları c_{ji} ikiye katlanmıştır. H₂O için bir DZ temel seti 14 fonksiyon içerir. Triple-zeta temel sette (TZ) 3 temel fonksiyon, başlangıç (elementary) valans teorisinde karşılaşılan orbitallerin her birini temsil etmek için kullanılır.

Split-valans temel set (SV), bir en küçük temel set'in yetersizliği ve DZ ve TZ temel set'lerin hesaplama gereksinimi arasında bir uzlaşmadır. Her bir iç-kabuk atomik orbital tekli temel fonksiyon ile temsil edilirken, her bir valans atomik orbital iki

temel fonksiyonla temsil edilir. Örneğin, C üzerine sınırlandırılmış Gaussianların kullanımı ile atomik SCF hesaplaması için, $1s$ -orbitali ile temsil edilen bir, $2s$ -orbitaliyle temsil edilen iki ve üç $2p$ -orbitallerinin her biri için ikişer sınırlanmış fonksiyon vardır.

Tanımlanan temel setler fonksiyonlardan gelen başlangıç valans teorisinde hesaba katılan maksimum değerlerden büyük l kuantum sayılarına sahip orbitalleri temsil eden mümkün katkıları göz ardı etmiştir. Bununla beraber, moleküllerdeki bağlarda, atomik orbitaller komşu atomlar tarafından bozulur (veya polarize olur). Bu bozulma l 'nin yüksek değerleriyle temsil edilen orbitallerin temel fonksiyonlar içermesiyle hesaba katılabilir. Örneğin, p-tipi temel fonksiyonları içermesi $1s$ orbitalinin bozulmasına makul bir model olabilir ve d-tipi fonksiyonları, p orbitallerin bozulmasını tanımlamak için kullanılır (Şekil 3.5). DZ temel setine bu polarizasyon fonksiyonlarının eklenmesi sonucunda double-zeta artı (plus) polarizasyon temel set (DZP) diye adlandırılan set oluşur. Örneğin, Metan için DZP temel setinde, her bir hidrojen atomuna üç $2p$ fonksiyonlarının seti eklenir ve karbon atomuna altı $3d$ fonksiyonlarının seti eklenir.



Şekil 3.5. Şekil bozuklukları p- ve d- orbitallerinin doğrudan açısallık bağımlılığını göstermek için Gaussian katılmıştır (dış hat çizgileriyle gösterilen) [18].

Sınırlandırılmış Gaussian setinin yapısına bir yaklaşım, atomik SCF hesaplamada optimize edilmiş olan STO'ların bir setinde N ilkel Gaussian en az kareler fitlemesi yapmaktır. Örneğin, atomik SCF hesaplaması, en iyi temsili $1s, 2s$ ve $2p$ STO'ların sınırlandırılmış Gaussianlarını bulmak için STO'ların kullanımı ile karbon üzerine

yapılır ve sonra bu sınırlandırılmış Gaussianlar daha sonraki metan üzerine SCF hesaplamasında kullanılır. N ilkel Gaussian biçiminde bir STO'nun genişlemesi, STO-NG ile gösterilir. Yaygın bir seçim STO-3G olarak refere edilen sınırlandırılmış Gaussianın bir setini veren $N = 3$ 'tür. Alternatif olarak, atomik SCF hesaplamasında, Gaussian ilkelerin geniş temel setine bağlı olarak kullanımı gerçekleştirilebilir. Bu işlem, her bir konumsal ψ_i orbitallerinin ilkeleri için olduğu kadar varyasyon ile elde edilmiş SCF katsayılarının (c_{ji}) setini verdiği kadar optimize edilmiş Gaussian bileşenlerinin de (α) bir setini verir. Optimize edilen ilkel Gaussianın katsayıları ve üsleri, moleküler hesaplamalarda kullanmak için sınırlandırılmış Gaussian temel setlerin elde edilmesinde de kullanılabilir. (4s)/[2s] sınırlandırma-gösteriminde [21], dört ilkel s-tipi Gaussian, hidrojen atomu için 2 temel set fonksiyonu oluşturmak üzere kullanılır. Sınırlandırma-gösterimlerinin çoğundaki gibi, en işlek ilkel Gaussian fonksiyon (üs α 'nın en küçük değeriyle olan) sınırlandırılma olmadan bırakılır ve geri kalan ilkel Gaussian fonksiyonların her biri sadece sınırlandırılmış Gaussianda görülür. Yani, (4s)/[2s] gösterimde, ilkel Gaussianların üçü sınırlandırılmış bir Gaussian temel set oluşturmak için kullanılır.

(9s5p)/[3s2p] sınırlandırma-gösteriminde [22], dokuz s-tipi ve beş p-tipi ilkel Gaussian (bir Periyot 2 elementi üzerine bir atomik SCF hesaplamada optimize edilmiş olan) sırasıyla iki ve üç temel fonksiyonlarına sınırlandırılır. Bu sınırlandırma-gösterimi genellikle iç-kabuk 1s orbitalini temsil eden bir temel fonksiyon içeren split-valans temel set, valans 2s-orbitali için 2 temel fonksiyon ve üç 2p-orbitallerinin her biri için iki fonksiyonla sonuçlanır. Bu yüzden temel fonksiyonlarının toplamı 24'ten ($2p_x$, $2p_y$ ve $2p_z$ 'nin her biri için beş p-tipi ilkel Gaussian ve dokuz s-tipi ilkel Gaussian) dokuz'a indirgenir. Bu indirgeme bilgisayarın hesaplama süresini büyük ölçüde azaltır. Çünkü değerlendirilen iki-elektron integrallerinin tamamı temel fonksiyonlarının sayısının dördüncü kuvvetiyle orantılıdır ve sınırlandırma yüksek dereceli terimlerin sayısını azaltmıştır.

Diğer sınırlandırılma-gösterimleri değerli tasarruflar sağlar. 3-21G temel set'inde [23] üç ilkel Gaussiandan oluşmuş sınırlandırılmış Gaussianların her biri iç kabuk atomik orbitalini temsil etmek için kullanılır. Her bir valans kabuk orbitali iki

fonksiyon tarafından temsil edilir, biri iki primitivden sınırlandırılmış Gaussianı ve diğeri tekli (ve genellikle işlek) ilk olarak atomlar üzerine önceden tasarlanmış SCF hesaplamasında optimize edildi. Sınırlandırılmış setler daha sonra moleküler hesaplamada kullanıldı. 6-31G* temel seti split-valans 6-31G temel setine hidrojen'den başka her bir atom için d-tipi fonksiyonun formunda polarizasyon fonksiyonu ekler. Ek polarizasyon fonksiyonu, 6-31G**'daki diğer yıldız her bir hidrojen atomu için üç p-tipi polarizasyon fonksiyonlarının setinin 6-31G*'a eklenmesini gösterir. Sınırlı temel setin kullanımından kaynaklanmış olan hesaplamaların eksikliğine ek katkı, zayıfça bağlı iki sistemin etkileşim enerjisinin hesaplamasında belirtilebilen temel set süper pozisyon hatası'dır. Örneğin, hidrojen flouride'nin ikili oluşturmasını karakterize eden enerjileriyle ilgilendiğimizi ve etkileşme enerjisini dimerlerin etkileşme enerjisi ile birbirinden sonsuz uzaklığa ayrılmış monomerlerin enerjileri arasındaki fark olarak aldığımızı farz edelim. Biri, örneğin hidrojen flouride içindeki her bir hidrojen atomu için 6-31G temel seti kullanılırsa, dimerin dört atomunun her biri üzerine 6-31G temel setinin uygulanması gerektiği açıkça görülür. Bununla beraber, hayali bir hidrojen flouride molekülünün her birinin enerjisi hesaplandığında her bir elektronik konumsal orbital ψ 'yi tanımlamak için sadece iki atomlu temel set fonksiyonu kullanılır. Diğer taraftan, dimerdeki elektronlar dört atomun tamamını temel set fonksiyonlarının lineer kombinasyonlarından oluşmuş orbitalleri ile bağlantılıdır. Başka bir deyişle, ikili molekül (dimer) için temel set, monomer için olandan daha geniştir ve bu temel setlerin genişletilmesi, ayrılmış monomere oranla bağlantısız ikili moleküllerin ayırma enerjisini de fiziksel olmayan bir düşme sonucu verir.

Temel set süper pozisyon hatayı düzeltmek için kullanılan yaygın bir metot denkleştirme düzeltmesidir [24], bu işlemde monomer sistemlerin enerjileri ikili moleküller için kullanılan tam temel set kullanılarak hesaplanır. Örneğin, hidrojen florit ikili molekül durumunda, tek bir molekülün enerjisi hesaplanacağı zaman, birileri dimerdeki diğer iki çekirdeğin denge durumu pozisyonlarına karşılık gelecek olan uzaydaki iki noktaya merkezlenmiş aynı temel set fonksiyonlar olduğu kadar monomerin her bir çekirdeği için temel fonksiyonları da kullanabilecektir.

3.2. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (Density Functional Theory-DFT)

Yukarıda tanımlanan ab-initio yaklaşımı tamamıyla daha sonra konfigürasyon durum fonksiyonlarını yapılandırırken kullanılacak olan spin-orbitalleri elde etmek için HF denklemlerinin ilk kez çözüldüğü Hartree-Fock yaklaşımı ile başlar. Bu metotlar, bugün kuantum kimyagerleri tarafından yaygın olarak kullanılır. Bununla beraber, bu metotlar özellikle çok atomlu moleküller üzerinde geniş temel setli kesin hesaplamaları yapma zorluğu gibi sınırlamalara sahiptir.

Geçen kırk yıl üzerinde popülaritesinde büyüme olan HF metodunun alternatifi, yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT)'dir. Tanımlanan CSF'leri kullanan bu metotlara ters olarak DFT, elektron olasılık yoğunluğu kavramı ile başlar. Karşılıklı elektron etkileşimini hesaba katan DFT'nin popülaritesinin artmasının sebeplerinden biri, örneğin CI ve MP2'den daha az hesaplama gerektirmesidir [25]. DFT, bu HF metotlarından önemli bir şekilde daha az sürede 100 veya daha fazla atomlu moleküllerde hesaplama yapmak için kullanılabilir. Bundan başka, d-bloğu metallerini içeren sistemler için DFT, yapılan HF hesaplamalarından daha çok deneysel sonuçlara daha yakın olan uyumlu sonuçlar verir.

Bir elektronik sistemin enerjisi olan DFT'nin arkasındaki temel iddia, ρ , elektron olasılık yoğunluğu biçiminde yazılabilmesidir [26]. n elektronlu bir sistem için $\rho(r)$, r uzayında özel bir noktada toplam elektron yoğunluğunu gösterir. E elektronik enerjisi, elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneldir ve $E[\rho]$ olarak gösterilir. Ki burada verilen bir $\rho(r)$ fonksiyonu için karşılığı olan bir tek enerji vardır.

Enerji için bir yoğunluk fonksiyoneli kavramı eski, fakat 1950'lilerde J. C. Slater'in çalışmalarında ortaya çıkan Hartree-Fock-Slater veya $X\alpha$ metot ve Thomas-Fermi metot (1920'lerin sonlarında E. Fermi ve L. H. Thomas tarafından çalışmalarından ortaya çıkan) gibi kullanışlı yaklaşımlar ilk zamanlarda esastı. Bununla beraber, 1964'e kadar taban-durum enerjisini ve diğer temel-hal elektronik özelliklerinin tamamını elektron yoğunluğuyla elde edilebileceğini veren resmi bir ispatlama yoktu [27]. Ne yazık ki, Hohenberg-Kohn teoremi, enerjinin yoğunluğa fonksiyonel bağımlılığının formunu bize söylemez: sadece böyle bir fonksiyonelin varlığını

doğrular. DFT'nin gelişmesinde bir sonraki büyük aşama, ρ 'nun elde edildiği elektron yoğunluğu teorisinden bir-elektron eşitliklerinin bir setinin türetilmesi ile bulundu [28].

Benzer boyutsal bir-elektron orbitallerine (sınırlı Hartree-Fock teoremindeki gibi) sahip sadece çiftlenmiş elektronlu sistemlere odaklanalım. Kohn ve Sham tarafından gösterildiği gibi, bir n-elektron sistemin E tam taban-durum elektronik enerjisi,

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(\vec{r}_1) \nabla_1^2 \psi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 - \sum_{I=1}^N \int \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] \quad (3.34)$$

olarak yazılabilir. Burada değiş-tokuş operatörü E_{XC} ve bir-elektron boyutsal orbitalleri ψ_i ($i=1,2,\dots,n$) Kohn-Sham orbitalleridir, denklemlerin çözümü aşağıda verilmektedir. Bir r konumunda tam taban-durumun yük yoğunluğu ρ ,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n \left| \psi_i(\vec{r}) \right|^2 \quad (3.35)$$

ile verilir. Burada toplam, işgal edilmiş Kohn-Sham orbitalleri üzerindedir ve bu orbitaller bir kere hesaplandığında bilinir. İfade 3.34'deki ilk terim elektronların kinetik enerjisini temsil eder, ikinci terim atom numarası Z_I ve I indeksiyle N tane çekirdeğin tamamı üzerinden toplam alınmasıyla elektron-çekirdek çekimini temsil eder, üçüncü terim r_1 ve r_2 'de toplam yük dağılımı (tüm orbitaller üzerinden toplanan) ile Coulomb etkileşimini temsil eder; son terim sistemin değiş-tokuş karşılıklı etkileşme enerjisidir, aynı zamanda sistemin fonksiyonel bir yoğunluğudur ve klasik olmayan elektron-elektron etkileşmelerinin tamamını hesaba katar. Dördüncü terim E_{XC} 'nin tam olarak nasıl elde edildiği bilinmiyor. Hohenberg-Kohn teoremi E ve E_{XC} 'nin elektron yoğunluğunun fonksiyonelleri olması gerektiğini söylemesine rağmen daha sonrakilerin tam analitik formu bilinmemektedir ve bu nedenle ona ait yaklaşım formlarının kullanılması zorunlu olmaktadır.

Kohn-Sham (KS) orbitalleri, Kohn-Sham eşitliklerinin çözümüyle bulunur, bu ifadeler eşitlik 3.35 tarafından verilen yük yoğunluğuna sahip elektronik enerji $E[\rho]$ 'ye bir varyasyon ilkesinin uygulanması ile türetilir. Bir elektron orbitalleri için KS eşitlikleri $\psi_i(\vec{r}_1)$,

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}(\vec{r}_1) \right\} \psi_i(\vec{r}_1) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}_1) \quad (3.36)$$

formuna sahiptir. Burada ϵ_i , KS orbital enerjisidir ve değiş-tokuş potansiyeli V_{xc} ise değiş-tokuş karşılıklı etkileşim enerjisinin fonksiyonel varyasyonudur.

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (3.37)$$

Eğer E_{xc} bilinirse, V_{xc} kolayca elde edilir. KS orbitallerinin önemi, eşitlik 3.35'den hesaplanan ρ yoğunluğunu hesaba katmaktır.

KS eşitlikleri bir öz-uyum şeklinde çözümlenir. İlk olarak, yük yoğunluğu ρ 'yu tahmin ederiz (yapılanlara göre, moleküler sistemler için atomik yoğunluklarının bir süper pozisyonu sık sık kullanılır). E_{xc} 'nin yoğunluğa fonksiyonel bağımlılığı için bazı yaklaşım formlarını (bütün iterasyonlar esnasında sabit tutulur) kullanarak, bir sonraki durumda r 'nin bir fonksiyonu olarak V_{xc} 'yi hesaplarız. KS orbitallerinin başlangıç setinin elde edilmesi için KS eşitlikleri seti çözümlenir. Eşitlik 3.35'den geliştirilmiş bir yoğunluğu hesaplamak için orbitallerin bu seti kullanılır, süreç yoğunluk ve değiş-tokuş karşılıklı etkileşim enerjisi bir tolerans içinde yakınsayınca kadar tekrarlanır. Sonra elektronik enerji eşitlik 3.34'den hesaplanır. KS orbitallerin her bir iterasyonu nümerik olarak hesaplanabilir veya temel fonksiyonların bir seti biçiminde belirtilebilirler; sonraki durumlarda, çözümlenmiş KS eşitlikleri temel set genişlemesinde bulunmuş katsayılar toplamıdır. HF metotlarındaki gibi temel set fonksiyonlarının çeşitliliği kullanılabilir ve HF hesaplamalarında kazanılan deneyimlerin çokluğu, DFT temel setlerin seçiminde

yararlı olduğu kanıtlanabilir. Hesaplama zamanı, bir DFT hesaplaması için gerekli zaman temel fonksiyonlarının tamamının üçüncü kuvveti mertebesindedir.

Değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşme enerjisinin fonksiyoneli için yaklaşık bir form elde etmek için pek çok değişik gösterimler geliştirildi. DFT’de hatanın ana kaynağı genellikle E_{xc} ’nin yaklaşık doğasından kaynaklanır. Yerel yoğunluk yaklaşımında (LDA) E_{xc} ,

$$E_{xc} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.38)$$

dir. Burada $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$, sabit yoğunluklu bir elektron gazında, her bir elektronun değiş-tokuş karşılıklı etkileşme enerjisidir. Bir varsayıma dayanan homojen elektron gazında, sonsuz sayıdaki elektronlar bir sonsuz hacim uzayının her yerinde dolaşırlar, ki orada elektrik nötrlüğü sağlamak için sürekli ve değişmeyen pozitif yüklerin varlığı kabul edilir [29].

Değiş-tokuş karşılıklı etkileşme enerjisi için bu ifade, açık bir şekilde bir yaklaşımdır. Çünkü ne pozitif yük nede elektronik yük gerçek moleküllerde eşit olarak dağılmamıştır. Elektron yoğunluğunun eşit olmayan hesaplamasına göre, ρ ’nun yerel olmayan bir düzeltmeyi kapsayan gradyenti sık sık eşitlik 3.38’in değiş-tokuş karşılıklı etkileşme enerjisine eklenir. Yerel olmayan düzeltmeli LDA’lar (LDA-NL), DFT içinde d-metal kompleksleri içeren hesaplamalar için etkin kesin bir yöntem olarak ortaya çıkar. Tablo 3.1’de birkaç d-bloğu metalleri için M-CO bağ uzunluklarının deneysel ve hesaplanan değerleri karşılaştırıldı. Hesaplanan metal-ligand bağ enerjileri ifadesi hemen hemen kimyasal doğruluktadır ($\pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Tablo 3.1. Metal-ligand için hesaplanan teorik ve deneysel bağ enerjilerinin ifadeleri.

| | Hesaplanan (kJ mol ⁻¹) | Gözlenen (kJ mol ⁻¹) |
|----------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| Cr(CO ₆) | 107 | 110 |
| Mo(CO ₆) | 126 | 151 |
| W(CO ₆) | 156 | 179 |

3.2.1. B3LYP Metodu (Lee-Yang-Parr korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu)

DFT, moleküllerin değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi vermesi nedeni ile tam enerji ifadesi için, yalnız HF veya DFT modelleri yerine bu modellerin her ikisinin de enerji ifadeleri, toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmıştır. Bunun sonucunda karma modeller üretilmiştir. Bu modeller, toplam enerjiyi, bağ uzunlukları ve iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklüğü saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır.

Kinetik enerji fonksiyoneli: H28, TF27

Değiş-tokuş enerji fonksiyoneli: F30, D30

Korelasyon enerji fonksiyoneli: LYP, VWN,

gibi enerji fonksiyonelleri çok sık karşılaşılan fonksiyonellerdir.

Bir karma model, bu enerji ifadelerini birleştirilerek yeni bir enerji ifadesi elde edebilir. Becke, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi E_{XC} için aşağıdaki karma modeli ortaya çıkarmıştır:

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (3.39)$$

burada c'ler sabitlerdir. Becke'nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP'dir. Bu karma modellerinden en iyi sonuç verenlerinden biri olan LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma metodu olan B3LYP'dir. Bu modelde değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi,

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0 (E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2 (E_{LYP}^C + E_{VWN3}^C) \quad (3.40)$$

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

$$E_{B3LYP} = E_T + E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (3.41)$$

olarak elde edilir. Burada E_{B3LYP} ; B3LYP enerjisi, E_T : elektronların kinetik enerjisi, E_V ; çekirdek-elektron etkileşim ve çekirdekler arası etkileşim enerjisi, E_J ; elektron-elektron itme terimi, E_{B3LYP}^{XC} ; B3LYP değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi'dir [30,31].

BÖLÜM 4. İNCELENEN MOLEKÜLLERİN GEOMETRİK OPTİMİZASYON SONUÇLARI

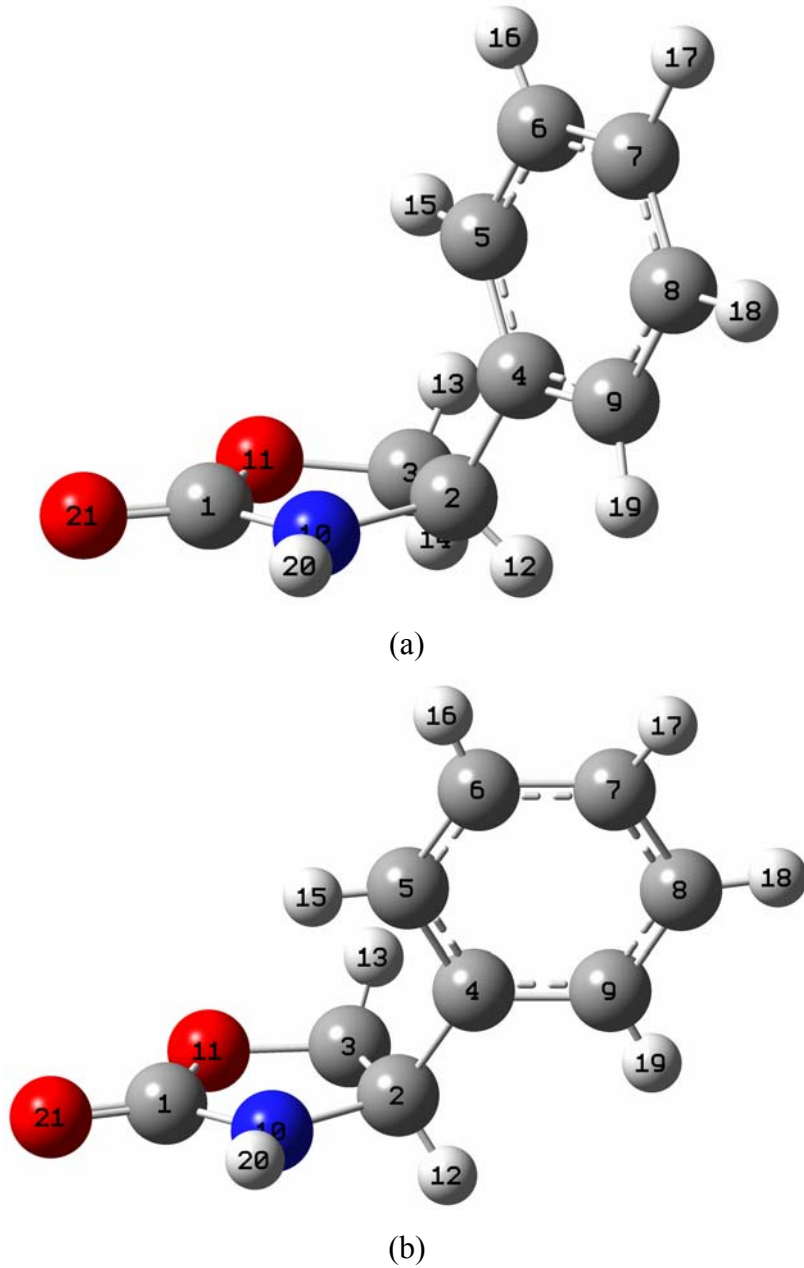
Bu bölüm (R)-4-POO, (rac)-4-POO, (R)-4-POT, (rac)-4-POT ve (R)-4-PTO moleküllerinin geometrik optimizasyonundan oluşmaktadır. Bu teorik hesaplamalar temelde iki metot ve her metot için 4 farklı set kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca giriş değerlerinin teorik sonuçlar üzerindeki etkileri de incelenmektedir. Dolayısıyla bir giriş geometrik parametre değerleri ile 8 farklı teorik hesaplama yapılmıştır. Bulunan teorik sonuçlar hem kendi aralarında hem de deneysel değerler ile karşılaştırılmıştır. Burada öncelikle farklı giriş değerlerinin aynı metot ve setlerdeki sonuçları arasında karşılaştırma yapılmıştır. Çalışmanın devamında her bir giriş değeri için aynı metotların farklı setlerdeki sonuçları arasında ve son olarak farklı metotların aynı setlerindeki sonuçları arasında karşılaştırma gerçekleştirilmiştir. Geometrik optimizasyona başlarken giriş parametresinin değerleri için öncelikle deneysel veriler kullanılmıştır. Hesaplamalarda kullanılan tüm giriş değerlerine sistematik olarak isim kodlaması yapılmıştır. Bu kodlamalara ve açıklamalara ait tablo aşağıda verilmiştir.

Tablo 4.1. Giriş parametrelerinin isim kodlamaları.

| Başlangıç Parametreleri | Açıklama |
|---|---|
| R ve rac-POO-DEN R ve rac-POT-DEN R-PTO-DEN | Tüm geometrik parametreler deneysel değerler ile aynı |
| R ve rac-POO-1 R ve rac-POT-1 R-PTO-1 | Deneysel giriş değerlerindeki bağ uzunluklarından 0,050 Å çıkarılması |
| R ve rac-POO-2 R ve rac-POT-2 R-PTO-2 | Deneysel giriş değerlerindeki bağ uzunluklarına 0,050 Å eklenmesi |

4.1. Geometrik Yapılar

(R)-4-POO, (rac)-4-POO, (R)-4-POT, (rac)-4-POT ve (R)-4-PTO moleküllerinin B3LYP/6-31++G(d,p) modeli ile optimize edilen geometrik yapıları Şekil 4.1-4.3'de verilmiştir. Bununla birlikte HF ve B3LYP metotlarında 4 farklı setle yapılan hesaplamaların sonuçları Tablo 4.2-4-6'da gösterilmiştir. Teorik olarak hesaplanan geometrik parametrelerin (bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açı) sonuçları üç farklı kıyaslama ile incelenmiştir.



Şekil 4.1. B3LYP/6-31++G(d,p) modeli ile optimize edilen (a) (R)-4-POO ve (b) (rac)-4-POO moleküllerinin geometrik yapıları.

Tablo 4.2. (R)-4-POO-DEN giriş değerleri ile yapılan hesaplamaların sonuçları.

| Parametreler | Giriş [4,32] | HF | | | | B3LYP | | | |
|--------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 6-31G | ++ | dp | ++dp | 6-31G | ++ | dp | ++dp |
| R(1,10) | 1.322 | 1.361 | 1.359 | 1.362 | 1.361 | 1.376 | 1.376 | 1.381 | 1.377 |
| R(1,11) | 1.353 | 1.366 | 1.363 | 1.337 | 1.336 | 1.405 | 1.406 | 1.373 | 1.372 |
| R(1,21) | 1.213 | 1.208 | 1.209 | 1.185 | 1.187 | 1.228 | 1.229 | 1.206 | 1.209 |
| R(2,3) | 1.525 | 1.552 | 1.554 | 1.546 | 1.547 | 1.568 | 1.560 | 1.556 | 1.558 |
| R(2,10) | 1.456 | 1.456 | 1.456 | 1.445 | 1.445 | 1.466 | 1.470 | 1.458 | 1.457 |
| R(3,11) | 1.444 | 1.450 | 1.451 | 1.415 | 1.417 | 1.473 | 1.480 | 1.435 | 1.439 |
| R(2,12) | 0.913 | 1.084 | 1.084 | 1.083 | 1.083 | 1.096 | 1.100 | 1.096 | 1.095 |
| R(3,13) | 0.999 | 1.077 | 1.078 | 1.079 | 1.079 | 1.089 | 1.093 | 1.091 | 1.091 |
| R(3,14) | 0.938 | 1.075 | 1.076 | 1.083 | 1.083 | 1.093 | 1.089 | 1.096 | 1.095 |
| R(10,20) | 0.950 | 0.991 | 0.991 | 0.994 | 0.994 | 1.007 | 1.008 | 1.010 | 1.010 |
| R(2,4) | 1.507 | 1.512 | 1.513 | 1.519 | 1.520 | 1.521 | 1.517 | 1.521 | 1.521 |
| R(4,5) | 1.389 | 1.393 | 1.394 | 1.393 | 1.393 | 1.406 | 1.406 | 1.403 | 1.403 |
| R(4,9) | 1.377 | 1.390 | 1.391 | 1.387 | 1.389 | 1.403 | 1.404 | 1.399 | 1.401 |
| R(5,6) | 1.376 | 1.386 | 1.387 | 1.383 | 1.385 | 1.398 | 1.399 | 1.394 | 1.396 |
| R(6,7) | 1.374 | 1.389 | 1.391 | 1.388 | 1.389 | 1.402 | 1.403 | 1.397 | 1.399 |
| R(7,8) | 1.354 | 1.386 | 1.387 | 1.383 | 1.385 | 1.399 | 1.400 | 1.394 | 1.396 |
| R(8,9) | 1.399 | 1.389 | 1.391 | 1.387 | 1.389 | 1.400 | 1.401 | 1.396 | 1.398 |
| R(5,15) | 0.982 | 1.073 | 1.073 | 1.076 | 1.076 | 1.086 | 1.086 | 1.086 | 1.087 |
| R(6,16) | 0.939 | 1.073 | 1.073 | 1.076 | 1.075 | 1.085 | 1.086 | 1.086 | 1.086 |
| R(7,17) | 1.168 | 1.073 | 1.073 | 1.076 | 1.075 | 1.085 | 1.086 | 1.086 | 1.086 |
| R(8,18) | 1.060 | 1.073 | 1.073 | 1.076 | 1.076 | 1.085 | 1.086 | 1.086 | 1.086 |
| R(9,19) | 1.046 | 1.074 | 1.075 | 1.077 | 1.077 | 1.087 | 1.087 | 1.088 | 1.088 |
| A(10,1,11) | 109.5 | 107.4 | 107.8 | 108.3 | 108.4 | 107.6 | 107.9 | 108.1 | 108.2 |
| A(10,1,21) | 129.7 | 128.3 | 128.2 | 127.7 | 127.6 | 128.9 | 128.8 | 128.2 | 128.2 |
| A(11,1,21) | 120.8 | 124.2 | 124.0 | 124.1 | 124.1 | 123.5 | 123.3 | 123.7 | 123.6 |
| A(3,2,10) | 99.7 | 99.7 | 99.9 | 98.6 | 98.7 | 99.9 | 99.7 | 98.5 | 98.7 |
| A(2,3,11) | 105.4 | 104.4 | 104.4 | 105.1 | 105.0 | 105.8 | 105.0 | 105.6 | 105.6 |
| A(1,10,2) | 113.7 | 114.2 | 114.1 | 112.6 | 112.7 | 115.1 | 114.1 | 112.4 | 112.9 |
| A(1,11,3) | 109.3 | 111.1 | 111.1 | 110.8 | 110.9 | 109.7 | 109 | 109.5 | 109.7 |
| A(3,2,12) | 109.3 | 109.8 | 109.7 | 109.7 | 109.6 | 109.4 | 109.7 | 109.5 | 109.3 |
| A(4,2,12) | 103.7 | 108.7 | 108.6 | 108.4 | 108.3 | 108.5 | 108.6 | 108.5 | 108.4 |
| A(10,2,12) | 116.2 | 110.0 | 110.0 | 110.4 | 110.3 | 110.3 | 110.1 | 110.5 | 110.4 |
| A(2,3,13) | 114.8 | 112.0 | 112.1 | 113.2 | 113.3 | 112.6 | 111.6 | 112.8 | 112.9 |
| A(2,3,14) | 119.4 | 113.5 | 113.4 | 111.3 | 111.3 | 111.8 | 113.4 | 111.1 | 111.3 |
| A(11,3,13) | 106.8 | 108.3 | 108.2 | 108.7 | 108.6 | 108.0 | 108.1 | 108.8 | 108.5 |
| A(11,3,14) | 108.4 | 108.1 | 108.0 | 108.7 | 108.5 | 108.1 | 107.8 | 108.9 | 108.5 |
| A(13,3,14) | 101.5 | 110.3 | 110.4 | 109.6 | 109.8 | 110.2 | 110.6 | 109.6 | 109.9 |
| A(1,10,20) | 121.0 | 120.9 | 121.0 | 118.2 | 118.4 | 120.7 | 120.8 | 117.1 | 118.0 |
| A(2,10,20) | 125.0 | 124.0 | 124.0 | 122.9 | 123.1 | 123.5 | 123.6 | 121.6 | 122.4 |
| A(4,5,6) | 120.5 | 120.4 | 120.4 | 120.5 | 120.5 | 120.4 | 120.4 | 120.4 | 120.4 |

Tablo 4.2. (Devam) (R)-4-POO-DEN giriş değerleri ile yapılan hesaplamaların sonuçları.

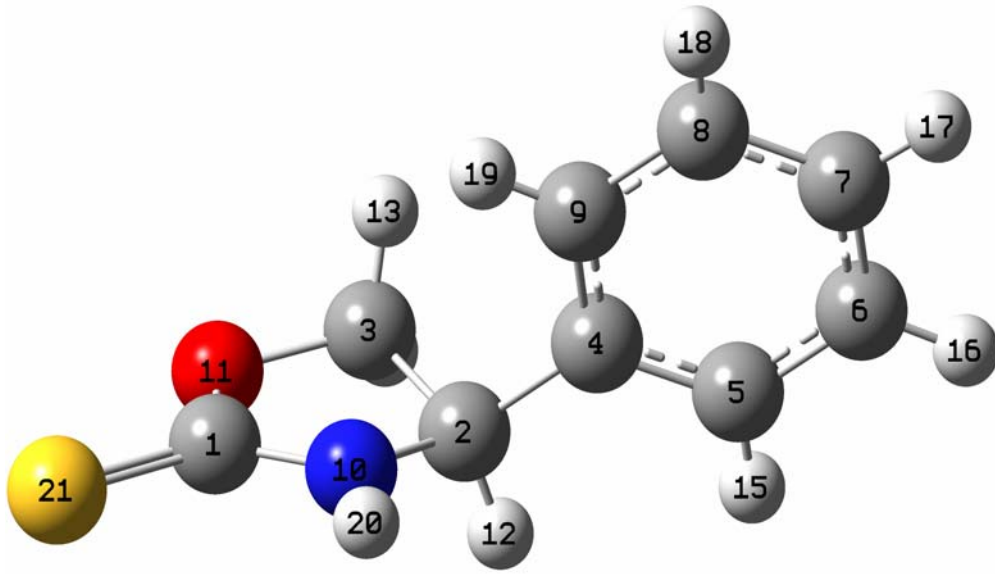
| Parametreler | Giriş [4,32] | HF | | | | B3LYP | | | |
|--------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | 6-31G | ++ | dp | ++dp | 6-31G | ++ | dp | ++dp |
| A(5,6,7) | 120.1 | 120.2 | 120.2 | 120.3 | 120.3 | 120.2 | 120.2 | 120.3 | 120.3 |
| A(6,7,8) | 120.6 | 119.7 | 119.7 | 119.7 | 119.6 | 119.8 | 119.7 | 119.7 | 119.7 |
| A(7,8,9) | 119.7 | 120.0 | 120.0 | 120.0 | 120.0 | 120.0 | 120.0 | 120.0 | 120.0 |
| A(4,9,8) | 120.5 | 120.7 | 120.7 | 120.8 | 120.8 | 120.6 | 120.6 | 120.8 | 120.8 |
| A(5,4,9) | 118.6 | 119.0 | 119.0 | 118.8 | 118.8 | 119.1 | 119.1 | 118.9 | 118.9 |
| A(4,5,15) | 126.2 | 119.8 | 119.8 | 120.3 | 120.4 | 119.8 | 119.6 | 120.0 | 120.1 |
| A(6,5,15) | 113.2 | 119.8 | 119.8 | 119.2 | 119.1 | 119.8 | 120.0 | 119.5 | 119.4 |
| A(5,6,16) | 116.9 | 119.8 | 119.7 | 119.7 | 119.6 | 119.7 | 119.7 | 119.7 | 119.7 |
| A(7,6,16) | 122.9 | 120.0 | 120.0 | 120.0 | 120.1 | 120.0 | 120.0 | 120.1 | 120.1 |
| A(6,7,17) | 115.3 | 120.1 | 120.1 | 120.1 | 120.2 | 120.1 | 120.1 | 120.1 | 120.1 |
| A(8,7,17) | 124.1 | 120.2 | 120.2 | 120.2 | 120.2 | 120.1 | 120.2 | 120.2 | 120.2 |
| A(7,8,18) | 120.0 | 120.2 | 120.2 | 120.2 | 120.2 | 120.2 | 120.2 | 120.2 | 120.2 |
| A(9,8,18) | 120.3 | 119.8 | 119.8 | 119.8 | 119.8 | 119.9 | 119.8 | 119.8 | 119.8 |
| A(4,9,19) | 116.4 | 119.8 | 119.8 | 119.8 | 119.8 | 119.6 | 119.6 | 119.5 | 119.6 |
| A(8,9,19) | 122.0 | 119.5 | 119.5 | 119.4 | 119.4 | 119.8 | 119.8 | 119.7 | 119.7 |
| A(3,2,4) | 116.6 | 114.1 | 114.1 | 114.9 | 114.7 | 114.4 | 114.1 | 114.9 | 114.9 |
| A(4,2,10) | 111.9 | 114.2 | 114.2 | 114.6 | 114.8 | 114.0 | 114.4 | 114.6 | 114.7 |
| A(2,4,5) | 121.9 | 121.3 | 121.4 | 121.4 | 121.8 | 121.0 | 121.2 | 121.3 | 121.5 |
| A(2,4,9) | 119.4 | 119.7 | 119.6 | 119.8 | 119.4 | 119.9 | 119.7 | 119.8 | 119.6 |
| D(3,2,10,1) | -12.5 | 14.6 | 13.7 | -19.5 | -19.0 | -11.0 | 17.6 | -22.2 | -20.0 |
| D(10,2,3,11) | 15.1 | -16.8 | -15.6 | 20.3 | 19.7 | 13.2 | -20.1 | 23.0 | 20.8 |
| D(2,3,11,1) | -13.9 | 15.1 | 13.8 | -16.0 | -15.4 | -12.1 | 17.4 | -17.6 | -16.1 |
| D(10,1,11,3) | 6.3 | -6.3 | -5.6 | 3.9 | 3.6 | 5.5 | -6.8 | 3.7 | 3.7 |
| D(11,1,10,2) | 4.7 | -6.2 | -6.0 | 11.3 | 11.1 | 4.2 | -7.8 | 13.2 | 11.7 |
| D(21,1,10,2) | -174.9 | 173.9 | 174 | -168.5 | -168.7 | -175.3 | 172.1 | -167.1 | -168.4 |
| D(21,1,11,3) | -174.1 | 173.6 | 174.4 | -176.3 | -176.6 | -175.0 | 173.3 | -176.0 | -176.3 |
| D(4,5,6,7) | 0.4 | 0.1 | -0.1 | 0.0 | -0.1 | 0.0 | 0.0 | -0.1 | -0.1 |
| D(5,6,7,8) | -0.2 | -0.2 | -0.2 | 0.0 | -0.1 | -0.1 | -0.2 | 0.0 | 0.0 |
| D(6,7,8,9) | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | -0.1 | 0.0 |
| D(7,8,9,4) | -0.1 | 0.3 | 0.4 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.4 | 0.1 | 0.2 |
| D(5,4,9,8) | 0.3 | -0.5 | -0.6 | -0.2 | -0.4 | -0.2 | -0.5 | -0.2 | -0.3 |
| D(9,4,5,6) | -0.4 | 0.3 | 0.5 | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 0.3 | 0.1 | 0.2 |
| D(3,2,4,5) | 32.6 | 72.4 | 73.6 | 65.3 | 72.0 | 65.0 | 71.3 | 62.0 | 67.6 |
| D(3,2,4,9) | -150.6 | -106.4 | -105.2 | -113.8 | -106.6 | -114.0 | -107.5 | -117.4 | -111.2 |
| D(10,2,4,5) | -81.2 | -41.4 | -40.5 | -47.9 | -41.4 | -49.0 | -42.7 | -51.1 | -45.9 |
| D(10,2,4,9) | 95.5 | 139.8 | 140.7 | 133.0 | 140.0 | 131.9 | 138.5 | 129.5 | 135.4 |
| D(2,4,5,6) | 176.3 | -178.5 | -178.3 | -178.9 | -178.3 | -178.9 | -178.5 | -179.3 | -178.5 |
| D(2,4,9,8) | -176.6 | 178.3 | 178.2 | 178.9 | 178.2 | 178.8 | 178.3 | 179.3 | 178.5 |
| D(4,2,3,11) | -105.5 | -138.9 | -137.9 | -102.0 | -102.8 | -109.0 | -142.5 | -99.2 | -101.7 |
| D(4,2,10,1) | 111.4 | 136.7 | 136.0 | 103.0 | 103.5 | 111.5 | 139.8 | 100.2 | 102.6 |

Tablo 4.3. (rac)-4-POO-DEN giriş değerleri ile yapılan hesaplamaların sonuçları.

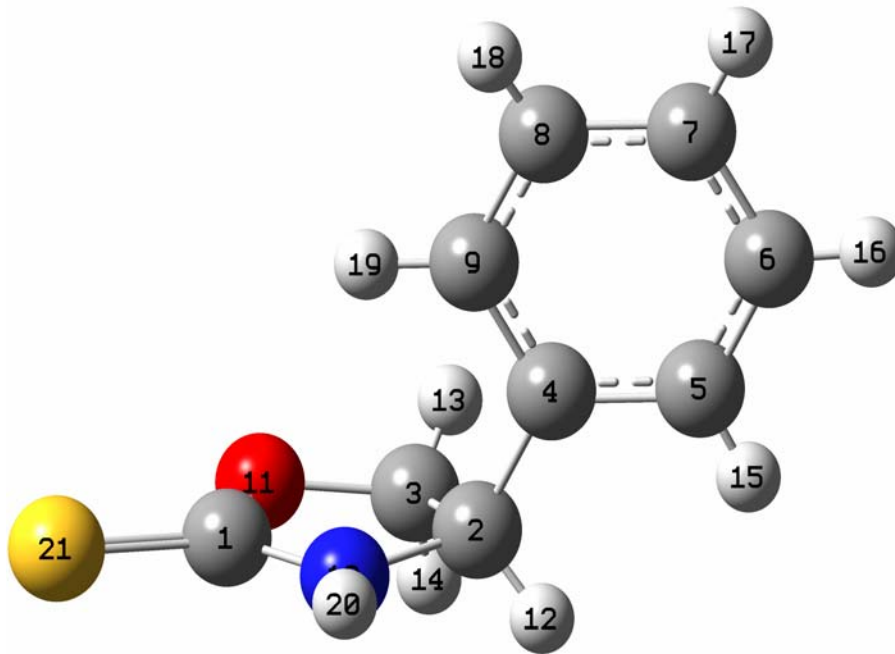
| Parametreler | Giriş [4,32] | HF | | | | B3LYP | | | |
|--------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 6-31G | ++ | dp | ++dp | 6-31G | ++ | dp | ++dp |
| R(1,10) | 1.331 | 1.361 | 1.359 | 1.367 | 1.366 | 1.379 | 1.376 | 1.384 | 1.378 |
| R(1,11) | 1.364 | 1.366 | 1.363 | 1.337 | 1.336 | 1.407 | 1.406 | 1.372 | 1.371 |
| R(1,21) | 1.191 | 1.208 | 1.209 | 1.184 | 1.186 | 1.227 | 1.229 | 1.205 | 1.209 |
| R(2,3) | 1.539 | 1.552 | 1.554 | 1.538 | 1.539 | 1.560 | 1.560 | 1.550 | 1.558 |
| R(2,10) | 1.442 | 1.456 | 1.456 | 1.446 | 1.447 | 1.467 | 1.469 | 1.457 | 1.457 |
| R(3,11) | 1.419 | 1.450 | 1.451 | 1.416 | 1.418 | 1.474 | 1.480 | 1.436 | 1.439 |
| R(2,12) | 0.960 | 1.084 | 1.084 | 1.088 | 1.088 | 1.100 | 1.100 | 1.101 | 1.095 |
| R(3,13) | 0.940 | 1.077 | 1.078 | 1.083 | 1.082 | 1.093 | 1.093 | 1.096 | 1.091 |
| R(3,14) | 0.930 | 1.075 | 1.076 | 1.080 | 1.080 | 1.089 | 1.089 | 1.091 | 1.095 |
| R(10,20) | 0.930 | 0.991 | 0.991 | 0.994 | 0.995 | 1.007 | 1.008 | 1.010 | 1.010 |
| R(2,4) | 1.514 | 1.512 | 1.513 | 1.514 | 1.514 | 1.516 | 1.517 | 1.514 | 1.522 |
| R(4,5) | 1.387 | 1.393 | 1.394 | 1.391 | 1.392 | 1.405 | 1.406 | 1.401 | 1.403 |
| R(4,9) | 1.373 | 1.390 | 1.391 | 1.388 | 1.389 | 1.403 | 1.404 | 1.399 | 1.401 |
| R(5,6) | 1.376 | 1.386 | 1.387 | 1.384 | 1.386 | 1.398 | 1.399 | 1.394 | 1.396 |
| R(6,7) | 1.364 | 1.389 | 1.391 | 1.387 | 1.389 | 1.401 | 1.403 | 1.397 | 1.399 |
| R(7,8) | 1.380 | 1.386 | 1.387 | 1.383 | 1.385 | 1.399 | 1.400 | 1.395 | 1.396 |
| R(8,9) | 1.388 | 1.389 | 1.391 | 1.386 | 1.389 | 1.400 | 1.401 | 1.396 | 1.398 |
| R(5,15) | 0.970 | 1.073 | 1.073 | 1.075 | 1.075 | 1.086 | 1.086 | 1.086 | 1.087 |
| R(6,16) | 0.890 | 1.073 | 1.073 | 1.076 | 1.076 | 1.085 | 1.086 | 1.086 | 1.086 |
| R(7,17) | 1.030 | 1.073 | 1.073 | 1.076 | 1.075 | 1.085 | 1.086 | 1.086 | 1.086 |
| R(8,18) | 0.990 | 1.073 | 1.073 | 1.076 | 1.075 | 1.085 | 1.086 | 1.086 | 1.086 |
| R(9,19) | 0.900 | 1.074 | 1.075 | 1.077 | 1.077 | 1.087 | 1.087 | 1.088 | 1.088 |
| A(10,1,11) | 108.4 | 107.4 | 107.8 | 108.3 | 108.4 | 107.5 | 107.9 | 108.1 | 108.2 |
| A(10,1,21) | 129.9 | 128.3 | 128.2 | 127.6 | 127.5 | 128.9 | 128.8 | 128.1 | 128.1 |
| A(11,1,21) | 121.7 | 124.2 | 124.0 | 124.2 | 124.2 | 123.6 | 123.3 | 123.8 | 123.7 |
| A(3,2,10) | 99.5 | 99.7 | 99.9 | 98.4 | 98.5 | 99.4 | 99.7 | 98.3 | 98.8 |
| A(2,3,11) | 106.6 | 104.4 | 104.4 | 104.3 | 104.2 | 105.1 | 105.0 | 105.0 | 105.5 |
| A(1,10,2) | 115.1 | 114.3 | 114.1 | 111.2 | 111.1 | 114.1 | 114.1 | 111.4 | 112.8 |
| A(1,11,3) | 110.2 | 111.1 | 111.1 | 110.3 | 110.4 | 109.0 | 109.0 | 109.1 | 109.7 |
| A(3,2,12) | 106.2 | 109.8 | 109.8 | 109.5 | 109.5 | 109.7 | 109.7 | 109.4 | 109.3 |
| A(4,2,12) | 114.3 | 108.7 | 108.6 | 108.6 | 108.6 | 108.6 | 108.6 | 108.7 | 108.4 |
| A(10,2,12) | 108.4 | 110.0 | 110.0 | 110.8 | 110.7 | 110.3 | 110.1 | 111.0 | 110.4 |
| A(2,3,13) | 112.0 | 112.0 | 112.1 | 111.3 | 111.4 | 111.2 | 111.6 | 110.7 | 112.9 |
| A(2,3,14) | 114.0 | 113.5 | 113.4 | 113.4 | 113.5 | 113.3 | 113.4 | 113.2 | 111.3 |
| A(11,3,13) | 107.0 | 108.3 | 108.2 | 109.1 | 108.9 | 108.4 | 108.1 | 109.2 | 108.4 |
| A(11,3,14) | 114.0 | 108.1 | 108.0 | 108.9 | 108.7 | 108.2 | 107.8 | 109.0 | 108.5 |
| A(13,3,14) | 103.1 | 110.3 | 110.4 | 109.6 | 109.8 | 110.3 | 110.6 | 109.6 | 109.9 |
| A(1,10,20) | 116.0 | 121.0 | 121.0 | 117.3 | 117.3 | 120.7 | 120.8 | 116.8 | 117.8 |
| A(2,10,20) | 128.3 | 124.0 | 124.0 | 122.1 | 122.1 | 123.6 | 123.6 | 121.5 | 122.2 |
| A(4,5,6) | 120.1 | 120.4 | 120.4 | 120.4 | 120.4 | 120.3 | 120.4 | 120.4 | 120.4 |

Tablo 4.3. (Devam) (rac)-4-POO-DEN giriş değerleri ile yapılan hesaplamaların sonuçları.

| Parametreler | Giriş [4,32] | HF | | | | B3LYP | | | |
|--------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | 6-31G | ++ | dp | ++dp | 6-31G | ++ | dp | ++dp |
| A(5,6,7) | 121.1 | 120.2 | 120.2 | 120.3 | 120.3 | 120.2 | 120.2 | 120.2 | 120.3 |
| A(6,7,8) | 119.2 | 119.7 | 119.7 | 119.7 | 119.6 | 119.7 | 119.7 | 119.7 | 119.7 |
| A(7,8,9) | 120.1 | 120.0 | 120.0 | 120.0 | 120.0 | 120.0 | 120.0 | 120.0 | 120.0 |
| A(4,9,8) | 120.5 | 120.7 | 120.7 | 120.7 | 120.7 | 120.6 | 120.6 | 120.6 | 120.8 |
| A(5,4,9) | 118.9 | 119.0 | 119.0 | 119.0 | 119.0 | 119.1 | 119.1 | 119.0 | 118.9 |
| A(4,5,15) | 118.0 | 119.8 | 119.8 | 119.6 | 119.7 | 119.5 | 119.6 | 119.3 | 120.2 |
| A(6,5,15) | 121.0 | 119.8 | 119.8 | 120.0 | 119.9 | 120.1 | 120.0 | 120.3 | 119.4 |
| A(5,6,16) | 124.0 | 119.8 | 119.7 | 119.7 | 119.7 | 119.7 | 119.7 | 119.7 | 119.6 |
| A(7,6,16) | 114.0 | 120.0 | 120.0 | 120.0 | 120.0 | 120.0 | 120.0 | 120.0 | 120.1 |
| A(6,7,17) | 121.0 | 120.1 | 120.1 | 120.1 | 120.2 | 120.1 | 120.1 | 120.1 | 120.1 |
| A(8,7,17) | 119.0 | 120.2 | 120.2 | 120.2 | 120.2 | 120.1 | 120.2 | 120.2 | 120.2 |
| A(7,8,18) | 117.0 | 120.2 | 120.2 | 120.2 | 120.2 | 120.2 | 120.2 | 120.2 | 120.2 |
| A(9,8,18) | 122.0 | 119.8 | 119.8 | 119.8 | 119.8 | 119.8 | 119.8 | 119.8 | 119.8 |
| A(4,9,19) | 118.0 | 119.8 | 119.8 | 119.8 | 119.8 | 119.6 | 119.6 | 119.6 | 119.6 |
| A(8,9,19) | 121.0 | 119.5 | 119.5 | 119.5 | 119.4 | 119.8 | 119.8 | 119.8 | 119.6 |
| A(3,2,4) | 113.1 | 114.1 | 114.1 | 114.4 | 114.5 | 114.0 | 114.1 | 114.1 | 114.8 |
| A(4,2,10) | 114.1 | 114.2 | 114.2 | 114.8 | 114.8 | 114.6 | 114.4 | 114.9 | 114.8 |
| A(2,4,5) | 121.2 | 121.3 | 121.4 | 121.4 | 121.5 | 121.2 | 121.2 | 121.2 | 121.6 |
| A(2,4,9) | 119.8 | 119.7 | 119.6 | 119.6 | 119.5 | 119.7 | 119.7 | 119.8 | 119.5 |
| D(3,2,10,1) | -4.1 | 14.6 | 13.7 | 24.9 | 24.9 | 18.4 | 17.6 | 26.1 | -20.6 |
| D(10,2,3,11) | 4.3 | -16.7 | -15.5 | -25.7 | -25.5 | -21.2 | -20.0 | -27.0 | 21.1 |
| D(2,3,11,1) | -3.6 | 15.1 | 13.8 | 19.7 | 19.4 | 18.7 | 17.4 | 20.4 | -16.1 |
| D(10,1,11,3) | 1.1 | -6.3 | -5.6 | -4.2 | -3.9 | -7.5 | -6.8 | -4.1 | 3.3 |
| D(11,1,10,2) | 2.2 | -6.2 | -6.0 | -14.8 | -14.9 | -7.9 | -7.8 | -15.5 | 12.3 |
| D(21,1,10,2) | -176.9 | 173.9 | 174 | 165.5 | 165.4 | 172. | 172.1 | 165.1 | -167.9 |
| D(21,1,11,3) | -179.7 | 173.6 | 174.4 | 175.6 | 175.9 | 172.6 | 173.3 | 175.3 | -176.5 |
| D(4,5,6,7) | 0.4 | 0.1 | -0.1 | 0.1 | 0.0 | 0.1 | 0.0 | 0.1 | -0.1 |
| D(5,6,7,8) | 0.1 | -0.2 | -0.2 | -0.2 | -0.2 | -0.2 | -0.2 | -0.2 | 0.0 |
| D(6,7,8,9) | -0.8 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| D(7,8,9,4) | 1.1 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.2 |
| D(5,4,9,8) | -0.6 | -0.5 | -0.6 | -0.5 | -0.6 | -0.4 | -0.5 | -0.5 | -0.3 |
| D(9,4,5,6) | -0.1 | 0.3 | 0.5 | 0.2 | 0.4 | 0.2 | 0.3 | 0.2 | 0.3 |
| D(3,2,4,5) | 77.9 | 72.3 | 73.6 | 76.5 | 76.8 | 72.1 | 71.4 | 75.4 | 70.1 |
| D(3,2,4,9) | -98.4 | -106.4 | -105.2 | -101.8 | -101.6 | -106.5 | -107.5 | -102.9 | -108.6 |
| D(10,2,4,5) | -34.9 | -41.5 | -40.5 | -36.2 | -36.1 | -41.5 | -42.6 | -37.1 | -43.3 |
| D(10,2,4,9) | 148.9 | 139.7 | 140.7 | 145.5 | 145.5 | 140.0 | 138.6 | 144.6 | 138.0 |
| D(2,4,5,6) | -176.4 | -178.5 | -178.3 | -178.1 | -178.1 | -178.4 | -178.5 | -178.1 | -178.4 |
| D(2,4,9,8) | 175.7 | 178.3 | 178.2 | 177.9 | 177.9 | 178.1 | 178.3 | 177.8 | 178.4 |
| D(4,2,3,11) | -117.0 | -138.9 | -137.8 | -147.9 | -147.7 | -143.6 | -142.4 | -149.1 | -101.5 |
| D(4,2,10,1) | 116.6 | 136.7 | 135.9 | 146.8 | 146.9 | 140.3 | 139.8 | 147.6 | 102.0 |



(a)



(b)

Şekil 4.2. B3LYP/6-31++G(d,p) modeli ile optimize edilen (a) (R)-4-POT ve (b) (rac)-4-POT moleküllerinin geometrik yapıları.

Tablo 4.4. (R)-4-POT-DEN giriş değerleri ile yapılan hesaplamaların sonuçları.

| Parametreler | Giriş [5,32] | HF | | | | B3LYP | | | |
|--------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 6-31G | ++ | dp | ++dp | 6-31G | ++ | dp | ++dp |
| R(1,10) | 1.315 | 1.336 | 1.335 | 1.337 | 1.338 | 1.361 | 1.361 | 1.363 | 1.364 |
| R(1,11) | 1.337 | 1.346 | 1.346 | 1.320 | 1.320 | 1.386 | 1.388 | 1.355 | 1.357 |
| R(1,21) | 1.652 | 1.703 | 1.701 | 1.651 | 1.651 | 1.693 | 1.691 | 1.650 | 1.649 |
| R(2,3) | 1.537 | 1.550 | 1.550 | 1.537 | 1.537 | 1.555 | 1.555 | 1.546 | 1.546 |
| R(2,10) | 1.456 | 1.465 | 1.464 | 1.450 | 1.451 | 1.476 | 1.477 | 1.461 | 1.463 |
| R(3,11) | 1.452 | 1.459 | 1.461 | 1.423 | 1.424 | 1.487 | 1.491 | 1.444 | 1.447 |
| R(2,12) | 1.000 | 1.083 | 1.083 | 1.087 | 1.087 | 1.099 | 1.099 | 1.100 | 1.100 |
| R(3,13) | 1.010 | 1.077 | 1.077 | 1.082 | 1.082 | 1.093 | 1.093 | 1.095 | 1.095 |
| R(3,14) | 1.060 | 1.075 | 1.075 | 1.079 | 1.079 | 1.089 | 1.089 | 1.091 | 1.090 |
| R(10,20) | 0.850 | 0.991 | 0.992 | 0.994 | 0.994 | 1.008 | 1.009 | 1.009 | 1.010 |
| R(2,4) | 1.508 | 1.512 | 1.513 | 1.514 | 1.514 | 1.516 | 1.517 | 1.514 | 1.515 |
| R(4,5) | 1.375 | 1.389 | 1.391 | 1.387 | 1.389 | 1.403 | 1.404 | 1.399 | 1.401 |
| R(4,9) | 1.382 | 1.393 | 1.394 | 1.391 | 1.393 | 1.405 | 1.407 | 1.401 | 1.403 |
| R(5,6) | 1.385 | 1.389 | 1.391 | 1.387 | 1.389 | 1.400 | 1.401 | 1.396 | 1.398 |
| R(6,7) | 1.363 | 1.386 | 1.387 | 1.383 | 1.385 | 1.399 | 1.400 | 1.395 | 1.397 |
| R(7,8) | 1.380 | 1.389 | 1.391 | 1.387 | 1.389 | 1.401 | 1.403 | 1.397 | 1.399 |
| R(8,9) | 1.382 | 1.385 | 1.387 | 1.383 | 1.385 | 1.398 | 1.399 | 1.394 | 1.396 |
| R(5,15) | 0.970 | 1.074 | 1.075 | 1.077 | 1.077 | 1.087 | 1.087 | 1.087 | 1.088 |
| R(6,16) | 1.040 | 1.073 | 1.073 | 1.075 | 1.075 | 1.085 | 1.086 | 1.086 | 1.086 |
| R(7,17) | 1.020 | 1.073 | 1.073 | 1.075 | 1.075 | 1.085 | 1.086 | 1.086 | 1.086 |
| R(8,18) | 0.920 | 1.073 | 1.073 | 1.075 | 1.075 | 1.085 | 1.086 | 1.086 | 1.086 |
| R(9,19) | 0.970 | 1.074 | 1.074 | 1.076 | 1.076 | 1.086 | 1.086 | 1.086 | 1.086 |
| A(10,1,11) | 110.0 | 108.2 | 108.4 | 108.9 | 108.9 | 108.2 | 108.2 | 108.5 | 108.4 |
| A(10,1,21) | 128.4 | 127.7 | 127.7 | 127.1 | 127.2 | 128.3 | 128.5 | 127.7 | 127.9 |
| A(11,1,21) | 121.6 | 124.1 | 123.9 | 124.0 | 123.9 | 123.6 | 123.3 | 123.8 | 123.7 |
| A(3,2,10) | 99.1 | 99.7 | 99.8 | 98.3 | 98.4 | 99.3 | 99.5 | 98.1 | 98.2 |
| A(2,3,11) | 104.3 | 104.1 | 104.1 | 104.2 | 104.1 | 104.8 | 104.6 | 104.8 | 104.6 |
| A(1,10,2) | 113.6 | 114.8 | 114.8 | 112.7 | 112.6 | 114.5 | 114.5 | 112.4 | 112.3 |
| A(1,11,3) | 109.5 | 111.6 | 111.5 | 110.7 | 110.7 | 109.3 | 109.3 | 109.4 | 109.5 |
| A(3,2,12) | 111.2 | 110.2 | 110.1 | 110.0 | 110.0 | 110.0 | 110.0 | 109.8 | 109.8 |
| A(4,2,12) | 108.2 | 109.0 | 108.9 | 108.9 | 108.8 | 108.9 | 108.8 | 108.9 | 108.8 |
| A(10,2,12) | 110.2 | 109.3 | 109.3 | 110.0 | 109.9 | 109.7 | 109.6 | 110.3 | 110.2 |
| A(2,3,13) | 109.0 | 112.6 | 112.7 | 111.8 | 111.9 | 111.8 | 112.1 | 111.1 | 111.4 |
| A(2,3,14) | 117.3 | 113.7 | 113.7 | 113.7 | 113.8 | 113.9 | 114.0 | 113.7 | 113.8 |
| A(11,3,13) | 108.0 | 107.7 | 107.7 | 108.5 | 108.4 | 107.8 | 107.6 | 108.6 | 108.4 |
| A(11,3,14) | 108.5 | 107.6 | 107.5 | 108.5 | 108.4 | 107.6 | 107.3 | 108.5 | 108.3 |
| A(13,3,14) | 109.3 | 110.5 | 110.6 | 109.8 | 110 | 110.5 | 110.7 | 109.8 | 110.1 |
| A(1,10,20) | 120.0 | 121.3 | 121.3 | 119.8 | 119.7 | 121.2 | 121.2 | 118.8 | 118.8 |
| A(2,10,20) | 125.0 | 123.6 | 123.7 | 124 | 123.9 | 123.4 | 123.4 | 122.9 | 122.8 |
| A(4,5,6) | 120.7 | 120.6 | 120.6 | 120.6 | 120.6 | 120.5 | 120.5 | 120.6 | 120.6 |

Tablo 4.4. (Devam) (R)-4-POT-DEN giriş değerleri ile yapılan hesaplamaların sonuçları.

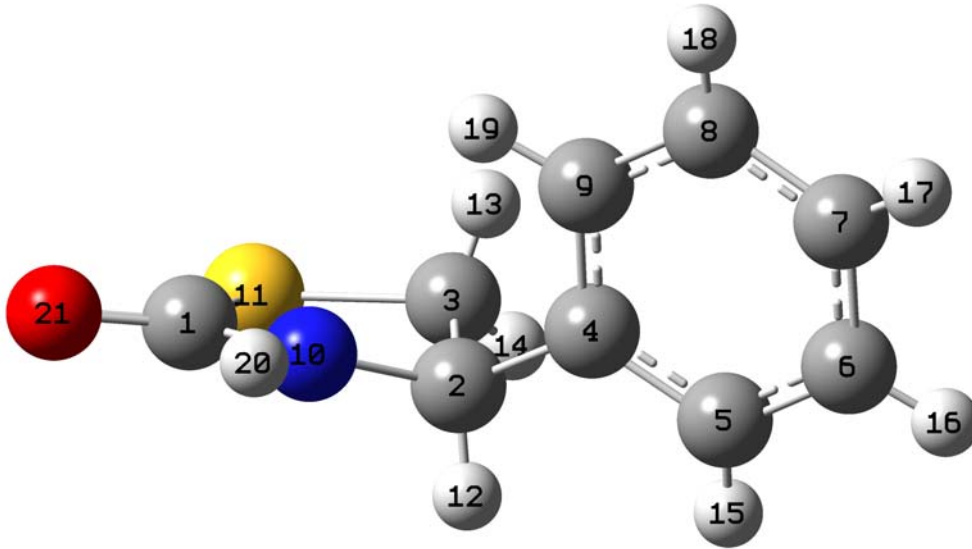
| Parametreler | Giriş [5,32] | HF | | | | B3LYP | | | |
|--------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | 6-31G | ++ | dp | ++dp | 6-31G | ++ | dp | ++dp |
| A(5,6,7) | 119.8 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 |
| A(6,7,8) | 120.2 | 119.8 | 119.7 | 119.7 | 119.7 | 119.8 | 119.8 | 119.8 | 119.7 |
| A(7,8,9) | 119.9 | 120.2 | 120.2 | 120.2 | 120.3 | 120.2 | 120.2 | 120.2 | 120.2 |
| A(4,9,8) | 120.2 | 120.3 | 120.4 | 120.3 | 120.4 | 120.3 | 120.3 | 120.3 | 120.4 |
| A(5,4,9) | 119.1 | 119.1 | 119.1 | 119.1 | 119 | 119.2 | 119.2 | 119.1 | 119.1 |
| A(4,5,15) | 120.1 | 119.9 | 119.9 | 119.9 | 119.9 | 119.6 | 119.7 | 119.6 | 119.7 |
| A(6,5,15) | 119.2 | 119.6 | 119.5 | 119.5 | 119.5 | 119.8 | 119.8 | 119.8 | 119.7 |
| A(5,6,16) | 118.1 | 119.8 | 119.8 | 119.8 | 119.8 | 119.8 | 119.8 | 119.8 | 119.8 |
| A(7,6,16) | 122.1 | 120.2 | 120.2 | 120.2 | 120.2 | 120.2 | 120.2 | 120.2 | 120.2 |
| A(6,7,17) | 116.9 | 120.2 | 120.2 | 120.2 | 120.2 | 120.1 | 120.1 | 120.1 | 120.2 |
| A(8,7,17) | 122.9 | 120.1 | 120.1 | 120.1 | 120.1 | 120.1 | 120.1 | 120.1 | 120.1 |
| A(7,8,18) | 117.1 | 120.1 | 120.1 | 120.0 | 120.0 | 120.1 | 120.1 | 120.1 | 120.1 |
| A(9,8,18) | 123.0 | 119.8 | 119.7 | 119.7 | 119.7 | 119.7 | 119.7 | 119.7 | 119.7 |
| A(4,9,19) | 121.9 | 119.9 | 120.0 | 119.9 | 119.9 | 119.7 | 119.7 | 119.5 | 119.6 |
| A(8,9,19) | 117.9 | 119.7 | 119.7 | 119.8 | 119.7 | 120.0 | 119.9 | 120.2 | 120.0 |
| A(3,2,4) | 114.3 | 114.6 | 114.6 | 114.8 | 114.8 | 114.4 | 114.5 | 114.6 | 114.7 |
| A(4,2,10) | 113.7 | 113.7 | 113.7 | 114.5 | 114.5 | 114.2 | 114.1 | 114.7 | 114.7 |
| A(2,4,5) | 119.6 | 119.7 | 119.6 | 119.6 | 119.6 | 119.7 | 119.7 | 119.7 | 119.7 |
| A(2,4,9) | 121.2 | 121.1 | 121.3 | 121.3 | 121.4 | 121.1 | 121.1 | 121.1 | 121.3 |
| D(3,2,10,1) | 16.1 | 10.0 | 9.8 | 20.0 | 20.2 | 16.1 | 16.2 | 23.4 | 23.7 |
| D(10,2,3,11) | -17.9 | -11.7 | -11.4 | -21.6 | -21.7 | -18.6 | -18.6 | -24.8 | -24.9 |
| D(2,3,11,1) | 15.6 | 11.0 | 10.6 | 18.2 | 18.1 | 16.9 | 16.7 | 19.9 | 19.8 |
| D(10,1,11,3) | -5.9 | -5.0 | -4.8 | -5.8 | -5.6 | -7.2 | -6.9 | -5.4 | -5.1 |
| D(11,1,10,2) | -7.5 | -3.8 | -3.8 | -10.3 | -10.7 | -6.5 | -6.7 | -12.9 | -13.2 |
| D(21,1,10,2) | 172.8 | 176.4 | 176.4 | 169.7 | 169.4 | 173.4 | 173.2 | 167.3 | 167.1 |
| D(21,1,11,3) | 173.9 | 174.8 | 175 | 174.1 | 174.3 | 172.9 | 173.2 | 174.5 | 174.6 |
| D(4,5,6,7) | 0.9 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.3 | 0.4 | 0.4 |
| D(5,6,7,8) | -0.9 | 0.0 | 0.0 | -0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| D(6,7,8,9) | 0.8 | -0.2 | -0.2 | -0.2 | -0.2 | -0.2 | -0.2 | -0.3 | -0.3 |
| D(7,8,9,4) | -0.6 | 0.1 | 0.0 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 0.1 | 0.2 | 0.1 |
| D(5,4,9,8) | 0.6 | 0.2 | 0.4 | 0.2 | 0.3 | 0.2 | 0.3 | 0.2 | 0.3 |
| D(9,4,5,6) | -0.7 | -0.5 | -0.6 | -0.5 | -0.6 | -0.5 | -0.5 | -0.5 | -0.5 |
| D(3,2,4,5) | -113 | -109.5 | -107.5 | -105.8 | -105.2 | -109.6 | -109.8 | -105.5 | -105.9 |
| D(3,2,4,9) | 66.2 | 69.5 | 71.4 | 72.8 | 73.4 | 69.2 | 69.1 | 72.9 | 72.6 |
| D(10,2,4,5) | 134.2 | 136.7 | 138.5 | 141.5 | 142.0 | 136.9 | 136.4 | 142.1 | 141.5 |
| D(10,2,4,9) | -46.6 | -44.3 | -42.6 | -39.9 | -39.4 | -44.3 | -44.6 | -39.5 | -40.1 |
| D(2,4,5,6) | 178.6 | 178.5 | 178.4 | 178.2 | 178.1 | 178.4 | 178.5 | 177.9 | 177.9 |
| D(2,4,9,8) | -178.7 | -178.7 | -178.5 | -178.4 | -178.3 | -178.6 | -178.7 | -178.2 | -178.2 |
| D(4,2,3,11) | -139.2 | -133.5 | -133.3 | -143.5 | -143.7 | -140.7 | -140.7 | -146.8 | -147.0 |
| D(4,2,10,1) | 137.8 | 132.4 | 132.4 | 142.1 | 142.5 | 138.3 | 138.7 | 145.3 | 145.7 |

Tablo 4.5. (rac)-4-POT-DEN giriş değerleri ile yapılan hesaplamaların sonuçları.

| Parametreler | Giriş [5,32] | HF | | | | B3LYP | | | |
|--------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 6-31G | ++ | dp | ++dp | 6-31G | ++ | dp | ++dp |
| R(1,10) | 1.310 | 1.336 | 1.335 | 1.334 | 1.335 | 1.361 | 1.361 | 1.36 | 1.361 |
| R(1,11) | 1.345 | 1.346 | 1.346 | 1.319 | 1.319 | 1.386 | 1.388 | 1.355 | 1.356 |
| R(1,21) | 1.656 | 1.703 | 1.701 | 1.653 | 1.653 | 1.693 | 1.691 | 1.652 | 1.651 |
| R(2,3) | 1.528 | 1.550 | 1.550 | 1.544 | 1.544 | 1.555 | 1.555 | 1.551 | 1.553 |
| R(2,10) | 1.457 | 1.465 | 1.464 | 1.449 | 1.449 | 1.476 | 1.477 | 1.463 | 1.462 |
| R(3,11) | 1.452 | 1.459 | 1.461 | 1.423 | 1.424 | 1.487 | 1.491 | 1.444 | 1.447 |
| R(2,12) | 0.960 | 1.083 | 1.083 | 1.083 | 1.083 | 1.099 | 1.099 | 1.095 | 1.095 |
| R(3,13) | 0.920 | 1.077 | 1.077 | 1.079 | 1.079 | 1.093 | 1.093 | 1.091 | 1.091 |
| R(3,14) | 0.980 | 1.075 | 1.075 | 1.082 | 1.082 | 1.089 | 1.089 | 1.095 | 1.095 |
| R(10,20) | 0.780 | 0.991 | 0.992 | 0.993 | 0.994 | 1.007 | 1.009 | 1.009 | 1.010 |
| R(2,4) | 1.507 | 1.512 | 1.512 | 1.518 | 1.519 | 1.516 | 1.517 | 1.519 | 1.521 |
| R(4,5) | 1.382 | 1.389 | 1.391 | 1.387 | 1.389 | 1.403 | 1.404 | 1.399 | 1.401 |
| R(4,9) | 1.383 | 1.393 | 1.394 | 1.392 | 1.393 | 1.405 | 1.407 | 1.403 | 1.403 |
| R(5,6) | 1.381 | 1.389 | 1.391 | 1.387 | 1.389 | 1.400 | 1.401 | 1.396 | 1.398 |
| R(6,7) | 1.365 | 1.386 | 1.387 | 1.383 | 1.385 | 1.399 | 1.400 | 1.394 | 1.397 |
| R(7,8) | 1.372 | 1.389 | 1.391 | 1.388 | 1.389 | 1.401 | 1.403 | 1.397 | 1.398 |
| R(8,9) | 1.377 | 1.385 | 1.387 | 1.383 | 1.385 | 1.398 | 1.399 | 1.394 | 1.396 |
| R(5,15) | 0.910 | 1.074 | 1.075 | 1.077 | 1.077 | 1.087 | 1.087 | 1.088 | 1.088 |
| R(6,16) | 0.950 | 1.073 | 1.073 | 1.076 | 1.075 | 1.085 | 1.086 | 1.086 | 1.086 |
| R(7,17) | 0.960 | 1.073 | 1.073 | 1.075 | 1.075 | 1.085 | 1.086 | 1.086 | 1.086 |
| R(8,18) | 0.920 | 1.073 | 1.073 | 1.075 | 1.075 | 1.085 | 1.086 | 1.086 | 1.086 |
| R(9,19) | 1.000 | 1.074 | 1.074 | 1.076 | 1.076 | 1.086 | 1.086 | 1.086 | 1.086 |
| A(10,1,11) | 110.2 | 108.2 | 108.4 | 109.0 | 109.0 | 108.2 | 108.2 | 108.6 | 108.5 |
| A(10,1,21) | 129.1 | 127.7 | 127.7 | 127.1 | 127.1 | 128.3 | 128.5 | 127.7 | 127.9 |
| A(11,1,21) | 120.6 | 124.1 | 123.9 | 123.9 | 123.9 | 123.5 | 123.3 | 123.7 | 123.6 |
| A(3,2,10) | 99.3 | 99.7 | 99.8 | 98.6 | 98.6 | 99.3 | 99.5 | 98.2 | 98.4 |
| A(2,3,11) | 105.3 | 104.1 | 104.1 | 104.9 | 104.8 | 104.8 | 104.6 | 105.3 | 105.1 |
| A(1,10,2) | 113.8 | 114.8 | 114.8 | 113.8 | 113.6 | 114.5 | 114.5 | 113.1 | 113.3 |
| A(1,11,3) | 109.0 | 111.6 | 111.5 | 111.2 | 111.2 | 109.3 | 109.3 | 109.7 | 109.9 |
| A(3,2,12) | 110.1 | 110.2 | 110.1 | 109.9 | 109.9 | 110.0 | 110.0 | 109.8 | 109.6 |
| A(4,2,12) | 110.1 | 109.0 | 108.9 | 108.8 | 108.7 | 108.9 | 108.8 | 108.8 | 108.7 |
| A(10,2,12) | 110.1 | 109.3 | 109.3 | 110.1 | 110.1 | 109.7 | 109.6 | 110.2 | 110.2 |
| A(2,3,13) | 113.1 | 112.6 | 112.7 | 113.4 | 113.5 | 111.8 | 112.1 | 113.3 | 113.4 |
| A(2,3,14) | 113.2 | 113.7 | 113.7 | 111.9 | 111.9 | 113.9 | 114.0 | 111.5 | 111.7 |
| A(11,3,13) | 110.2 | 107.7 | 107.7 | 108.3 | 108.3 | 107.8 | 107.6 | 108.3 | 108.1 |
| A(11,3,14) | 105.3 | 107.6 | 107.5 | 108.1 | 108.0 | 107.6 | 107.3 | 108.3 | 108.0 |
| A(13,3,14) | 109.3 | 110.5 | 110.6 | 109.8 | 110.0 | 110.5 | 110.7 | 109.9 | 110.2 |
| A(1,10,20) | 123.0 | 121.3 | 121.3 | 120.2 | 120.1 | 121.2 | 121.2 | 118.9 | 119.1 |
| A(2,10,20) | 122.0 | 123.6 | 123.7 | 124.3 | 124.3 | 123.4 | 123.4 | 122.8 | 123.1 |
| A(4,5,6) | 120.6 | 120.6 | 120.6 | 120.7 | 120.7 | 120.5 | 120.5 | 120.7 | 120.7 |

Tablo 4.5. (Devam) (rac)-4-POT-DEN giriş değerleri ile yapılan hesaplamaların sonuçları.

| Parametreler | Giriş [5,32] | HF | | | | B3LYP | | | |
|--------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | 6-31G | ++ | dp | ++dp | 6-31G | ++ | dp | ++dp |
| A(5,6,7) | 120.6 | 120.0 | 120.0 | 120.0 | 120.0 | 120.0 | 120.0 | 119.9 | 120.0 |
| A(6,7,8) | 119.5 | 119.8 | 119.7 | 119.7 | 119.7 | 119.8 | 119.8 | 119.8 | 119.7 |
| A(7,8,9) | 120.4 | 120.2 | 120.2 | 120.3 | 120.3 | 120.2 | 120.2 | 120.3 | 120.3 |
| A(4,9,8) | 120.8 | 120.3 | 120.4 | 120.3 | 120.4 | 120.3 | 120.3 | 120.3 | 120.3 |
| A(5,4,9) | 118.2 | 119.1 | 119.1 | 119.0 | 119.0 | 119.2 | 119.2 | 119.1 | 119.0 |
| A(4,5,15) | 116.7 | 119.9 | 119.9 | 119.9 | 119.9 | 119.6 | 119.7 | 119.6 | 119.6 |
| A(6,5,15) | 122.6 | 119.6 | 119.5 | 119.5 | 119.4 | 119.8 | 119.8 | 119.8 | 119.7 |
| A(5,6,16) | 120.0 | 119.8 | 119.8 | 119.8 | 119.8 | 119.8 | 119.8 | 119.8 | 119.8 |
| A(7,6,16) | 119.0 | 120.2 | 120.2 | 120.2 | 120.2 | 120.2 | 120.2 | 120.2 | 120.2 |
| A(6,7,17) | 120.0 | 120.2 | 120.2 | 120.2 | 120.2 | 120.1 | 120.1 | 120.1 | 120.2 |
| A(8,7,17) | 120.5 | 120.1 | 120.1 | 120.1 | 120.1 | 120.1 | 120.1 | 120.1 | 120.1 |
| A(7,8,18) | 120.0 | 120.1 | 120.1 | 120.1 | 120.1 | 120.1 | 120.1 | 120.1 | 120.1 |
| A(9,8,18) | 119.0 | 119.8 | 119.7 | 119.7 | 119.6 | 119.7 | 119.7 | 119.7 | 119.6 |
| A(4,9,19) | 118.6 | 119.9 | 120.0 | 120.3 | 120.3 | 119.7 | 119.7 | 120.1 | 120.2 |
| A(8,9,19) | 120.6 | 119.7 | 119.7 | 119.4 | 119.3 | 120.0 | 119.9 | 119.6 | 119.5 |
| A(3,2,4) | 114.2 | 114.6 | 114.6 | 115.2 | 115.1 | 114.4 | 114.5 | 115.4 | 115.1 |
| A(4,2,10) | 112.6 | 113.7 | 113.7 | 113.9 | 114.1 | 114.2 | 114.1 | 114.0 | 114.3 |
| A(2,4,5) | 120.4 | 119.7 | 119.6 | 119.7 | 119.4 | 119.7 | 119.7 | 119.9 | 119.5 |
| A(2,4,9) | 121.4 | 121.1 | 121.3 | 121.2 | 121.6 | 121.1 | 121.1 | 121.1 | 121.5 |
| D(3,2,10,1) | -14.0 | 10.0 | 9.9 | -13.7 | -14.6 | 16.1 | 16.3 | -20.2 | -19.5 |
| D(10,2,3,11) | 14.6 | -11.7 | -11.4 | 15.0 | 15.8 | -18.7 | -18.6 | 21.2 | 20.5 |
| D(2,3,11,1) | -11.8 | 11.0 | 10.7 | -12.8 | -13.4 | 16.9 | 16.7 | -17.1 | -16.5 |
| D(10,1,11,3) | 3.2 | -5.0 | -4.8 | 4.4 | 4.4 | -7.2 | -6.9 | 4.6 | 4.4 |
| D(11,1,10,2) | 7.6 | -3.8 | -3.8 | 6.9 | 7.6 | -6.5 | -6.7 | 11.2 | 10.8 |
| D(21,1,10,2) | -171.9 | 176.4 | 176.3 | -172.4 | -171.9 | 173.4 | 173.2 | -168.5 | -168.9 |
| D(21,1,11,3) | -177.3 | 174.8 | 175 | -176.2 | -176.2 | 172.9 | 173.1 | -175.7 | -175.8 |
| D(4,5,6,7) | 0.8 | 0.4 | 0.4 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.3 | 0.2 | 0.3 |
| D(5,6,7,8) | 0.4 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.1 |
| D(6,7,8,9) | -0.9 | -0.2 | -0.2 | -0.1 | -0.1 | -0.2 | -0.2 | 0.0 | -0.1 |
| D(7,8,9,4) | 0.2 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | -0.1 | 0.2 | 0.1 | -0.1 | -0.1 |
| D(5,4,9,8) | 0.9 | 0.2 | 0.4 | 0.2 | 0.4 | 0.2 | 0.3 | 0.3 | 0.4 |
| D(9,4,5,6) | -1.4 | -0.5 | -0.6 | -0.3 | -0.5 | -0.5 | -0.5 | -0.3 | -0.5 |
| D(3,2,4,5) | -108.1 | -109.5 | -107.6 | -111.3 | -105.8 | -109.6 | -109.8 | -118.5 | -106.9 |
| D(3,2,4,9) | 70.3 | 69.5 | 71.4 | 67.5 | 72.7 | 69.2 | 69.2 | 61.0 | 71.6 |
| D(10,2,4,5) | 139.5 | 136.7 | 138.5 | 135.8 | 141.2 | 136.9 | 136.5 | 128.9 | 140.1 |
| D(10,2,4,9) | -42.0 | -44.3 | -42.6 | -45.4 | -40.3 | -44.3 | -44.6 | -51.7 | -41.4 |
| D(2,4,5,6) | 177.2 | 178.5 | 178.4 | 178.5 | 178.1 | 178.4 | 178.5 | 179.2 | 178 |
| D(2,4,9,8) | -177.6 | -178.7 | -178.5 | -178.6 | -178.2 | -178.6 | -178.7 | -179.2 | -178.1 |
| D(4,2,3,11) | -105.5 | -133.5 | -133.3 | -106.7 | -106.0 | -140.7 | -140.7 | -100.3 | -101.5 |
| D(4,2,10,1) | 107.3 | 132.4 | 132.4 | 108.8 | 107.9 | 138.3 | 138.7 | 102.4 | 103.0 |



Şekil 4.3. B3LYP/6-31++G(d,p) modeli ile optimize edilen (R)-4-PTO molekülünün geometrik yapısı.

Tablo 4.6. (R)-4-PTO-DEN giriş değerleri ile yapılan hesaplamaların sonuçları.

| Parametreler | Giriş [6,32] | HF | | | | B3LYP | | | |
|--------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 6-31G | ++ | dp | ++dp | 6-31G | ++ | dp | ++dp |
| R(1,10) | 1,342 | 1,354 | 1,350 | 1,362 | 1,360 | 1,370 | 1,368 | 1,377 | 1,376 |
| R(1,11) | 1,785 | 1,846 | 1,842 | 1,788 | 1,786 | 1,890 | 1,880 | 1,823 | 1,816 |
| R(1,21) | 1,228 | 1,211 | 1,213 | 1,187 | 1,190 | 1,229 | 1,234 | 1,208 | 1,213 |
| R(2,3) | 1,543 | 1,540 | 1,539 | 1,538 | 1,538 | 1,547 | 1,547 | 1,546 | 1,545 |
| R(2,10) | 1,459 | 1,458 | 1,459 | 1,450 | 1,451 | 1,471 | 1,472 | 1,460 | 1,462 |
| R(3,11) | 1,810 | 1,881 | 1,879 | 1,818 | 1,819 | 1,901 | 1,901 | 1,837 | 1,839 |
| R(2,12) | 0,980 | 1,085 | 1,085 | 1,088 | 1,088 | 1,100 | 1,101 | 1,101 | 1,101 |
| R(3,13) | 0,890 | 1,077 | 1,077 | 1,081 | 1,081 | 1,091 | 1,091 | 1,093 | 1,093 |
| R(3,14) | 0,950 | 1,076 | 1,077 | 1,080 | 1,081 | 1,089 | 1,090 | 1,091 | 1,091 |
| R(10,20) | 0,790 | 0,995 | 0,995 | 0,997 | 0,998 | 1,011 | 1,012 | 1,012 | 1,013 |
| R(2,4) | 1,518 | 1,514 | 1,514 | 1,515 | 1,516 | 1,519 | 1,520 | 1,517 | 1,517 |
| R(4,5) | 1,394 | 1,390 | 1,391 | 1,388 | 1,389 | 1,403 | 1,404 | 1,399 | 1,401 |
| R(4,9) | 1,395 | 1,393 | 1,394 | 1,391 | 1,393 | 1,406 | 1,407 | 1,401 | 1,403 |
| R(5,6) | 1,393 | 1,389 | 1,391 | 1,386 | 1,389 | 1,399 | 1,401 | 1,396 | 1,398 |
| R(6,7) | 1,394 | 1,386 | 1,387 | 1,383 | 1,385 | 1,399 | 1,400 | 1,395 | 1,397 |
| R(7,8) | 1,387 | 1,389 | 1,391 | 1,387 | 1,389 | 1,401 | 1,403 | 1,397 | 1,399 |
| R(8,9) | 1,389 | 1,386 | 1,387 | 1,383 | 1,385 | 1,398 | 1,400 | 1,394 | 1,396 |
| R(5,15) | 0,990 | 1,074 | 1,075 | 1,077 | 1,077 | 1,087 | 1,087 | 1,087 | 1,088 |
| R(6,16) | 0,970 | 1,073 | 1,073 | 1,076 | 1,075 | 1,085 | 1,086 | 1,086 | 1,086 |
| R(7,17) | 0,960 | 1,073 | 1,073 | 1,076 | 1,075 | 1,085 | 1,086 | 1,086 | 1,086 |
| R(8,18) | 0,950 | 1,073 | 1,073 | 1,076 | 1,076 | 1,085 | 1,086 | 1,086 | 1,086 |
| R(9,19) | 1,020 | 1,073 | 1,074 | 1,075 | 1,075 | 1,086 | 1,086 | 1,086 | 1,086 |

Tablo 4.6. (Devam) (R)-4-PTO-DEN giriş değerleri ile yapılan hesaplamaların sonuçları.

| Parametreler | Giriş [6,32] | HF | | | | B3LYP | | | |
|--------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 6-31G | ++ | dp | ++dp | 6-31G | ++ | dp | ++dp |
| A(10,1,11) | 110,9 | 109,2 | 109,3 | 109,4 | 109,5 | 108,3 | 108,8 | 108,7 | 109,1 |
| A(10,1,21) | 125,5 | 126,6 | 126,5 | 126,2 | 126,2 | 127,2 | 127 | 126,5 | 126,3 |
| A(11,1,21) | 123,6 | 124,3 | 124,2 | 124,4 | 124,3 | 124,5 | 124,3 | 124,8 | 124,6 |
| A(3,2,10) | 105 | 105,6 | 105,6 | 104,3 | 104,4 | 105,4 | 105,4 | 104,2 | 104,3 |
| A(2,3,11) | 106,8 | 105,8 | 105,6 | 105,5 | 105,4 | 105,8 | 105,7 | 105,8 | 105,7 |
| A(1,10,2) | 117,7 | 119,7 | 119,7 | 117 | 116,9 | 119,9 | 119,6 | 117,4 | 117,2 |
| A(1,11,3) | 91,3 | 90,1 | 90,1 | 91,7 | 91,7 | 89,5 | 89,6 | 91,3 | 91,3 |
| A(3,2,12) | 108,5 | 108,5 | 108,5 | 108,3 | 108,3 | 108,3 | 108,4 | 108,2 | 108,2 |
| A(4,2,12) | 110,5 | 108,6 | 108,5 | 108,5 | 108,4 | 108,6 | 108,6 | 108,6 | 108,5 |
| A(10,2,12) | 109 | 109,2 | 109,1 | 110 | 109,9 | 109,3 | 109,1 | 110,1 | 109,8 |
| A(2,3,13) | 109 | 111,5 | 111,6 | 110,8 | 110,9 | 111,2 | 111,4 | 110,6 | 110,8 |
| A(2,3,14) | 115 | 111,9 | 111,9 | 111,5 | 111,5 | 111,7 | 111,7 | 111,3 | 111,3 |
| A(11,3,13) | 108,7 | 108,2 | 108,2 | 109,6 | 109,5 | 108,3 | 108,3 | 109,4 | 109,4 |
| A(11,3,14) | 108,7 | 109,4 | 109,4 | 110,4 | 110,4 | 109,4 | 109,3 | 110,4 | 110,3 |
| A(13,3,14) | 108,5 | 110 | 110,1 | 109,1 | 109,2 | 110,1 | 110,2 | 109,2 | 109,3 |
| A(1,10,20) | 121 | 118,2 | 118,5 | 115,4 | 115,7 | 118,1 | 118,4 | 115,2 | 115,7 |
| A(2,10,20) | 117,3 | 121 | 121 | 119,9 | 120 | 120,5 | 120,6 | 119,6 | 119,8 |
| A(4,5,6) | 120,2 | 120,6 | 120,7 | 120,7 | 120,7 | 120,6 | 120,6 | 120,6 | 120,7 |
| A(5,6,7) | 119,9 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 |
| A(6,7,8) | 120,1 | 119,7 | 119,7 | 119,7 | 119,6 | 119,7 | 119,7 | 119,7 | 119,7 |
| A(7,8,9) | 120 | 120,2 | 120,2 | 120,3 | 120,3 | 120,2 | 120,2 | 120,2 | 120,2 |
| A(4,9,8) | 120,4 | 120,4 | 120,5 | 120,4 | 120,4 | 120,4 | 120,4 | 120,4 | 120,4 |
| A(5,4,9) | 119,4 | 119 | 119 | 119 | 118,9 | 119,1 | 119,1 | 119 | 119 |
| A(4,5,15) | 115 | 119,8 | 119,8 | 119,8 | 119,8 | 119,6 | 119,6 | 119,6 | 119,6 |
| A(6,5,15) | 124,3 | 119,6 | 119,5 | 119,5 | 119,5 | 119,9 | 119,8 | 119,8 | 119,7 |
| A(5,6,16) | 117 | 119,8 | 119,8 | 119,8 | 119,8 | 119,8 | 119,8 | 119,8 | 119,8 |
| A(7,6,16) | 121,8 | 120,2 | 120,2 | 120,2 | 120,2 | 120,2 | 120,2 | 120,2 | 120,2 |
| A(6,7,17) | 120 | 120,2 | 120,2 | 120,2 | 120,2 | 120,1 | 120,2 | 120,2 | 120,2 |
| A(8,7,17) | 119 | 120,1 | 120,1 | 120,1 | 120,2 | 120,1 | 120,1 | 120,1 | 120,2 |
| A(7,8,18) | 119 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120,1 | 120,1 |
| A(9,8,18) | 120,3 | 119,8 | 119,8 | 119,7 | 119,7 | 119,8 | 119,8 | 119,7 | 119,7 |
| A(4,9,19) | 118 | 119,8 | 119,8 | 119,7 | 119,8 | 119,6 | 119,7 | 119,4 | 119,6 |
| A(8,9,19) | 121 | 119,8 | 119,7 | 119,9 | 119,8 | 120,1 | 120 | 120,2 | 120 |
| A(3,2,4) | 111,8 | 112,6 | 112,6 | 112,9 | 113 | 112,6 | 112,7 | 112,6 | 112,9 |
| A(4,2,10) | 111,9 | 112,4 | 112,3 | 112,8 | 112,8 | 112,5 | 112,4 | 112,9 | 112,9 |
| A(2,4,5) | 120,7 | 119,7 | 119,8 | 119,7 | 119,6 | 119,8 | 119,8 | 119,7 | 119,7 |
| A(2,4,9) | 119,8 | 121,2 | 121,2 | 121,3 | 121,4 | 121,1 | 121,1 | 121,2 | 121,3 |
| D(3,2,10,1) | 26,1 | 27,6 | 27,2 | 34,3 | 34,1 | 29,6 | 29,2 | 34,8 | 34,3 |
| D(10,2,3,11) | -29,3 | -31,6 | -31,6 | -34,8 | -34,7 | -33,9 | -33,7 | -35,4 | -35,3 |
| D(2,3,11,1) | 21,8 | 24,3 | 24,5 | 23,8 | 23,9 | 25,8 | 25,8 | 24,4 | 24,4 |

Tablo 4.6. (Devam) (R)-4-PTO-DEN giriş değerleri ile yapılan hesaplamaların sonuçları.

| Parametreler | Giriş [6,32] | HF | | | | B3LYP | | | |
|--------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | 6-31G | ++ | dp | ++dp | 6-31G | ++ | dp | ++dp |
| D(10,1,11,3) | -8,1 | -10,2 | -10,7 | -5,7 | -6 | -10,7 | -10,8 | -6,1 | -6,4 |
| D(11,1,10,2) | -10 | -8,8 | -8,1 | -16,6 | -16,2 | -9,5 | -9,2 | -16,5 | -16 |
| D(21,1,10,2) | 170,4 | 171,3 | 171,8 | 163,7 | 163,9 | 170,5 | 170,8 | 163,9 | 164,3 |
| D(21,1,11,3) | 171,6 | 169,8 | 169,4 | 174 | 173,9 | 169,4 | 169,3 | 173,5 | 173,3 |
| D(4,5,6,7) | -1,3 | 0,3 | 0,4 | 0,3 | 0,4 | 0,3 | 0,4 | 0,3 | 0,4 |
| D(5,6,7,8) | -0,5 | 0 | -0,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| D(6,7,8,9) | 1,7 | -0,2 | -0,2 | -0,2 | -0,2 | -0,2 | -0,2 | -0,2 | -0,2 |
| D(7,8,9,4) | -1,2 | 0,1 | 0 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 0,2 | 0,1 |
| D(5,4,9,8) | -0,6 | 0,2 | 0,4 | 0,2 | 0,3 | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 0,2 |
| D(9,4,5,6) | 1,9 | -0,4 | -0,6 | -0,4 | -0,5 | -0,3 | -0,4 | -0,4 | -0,5 |
| D(3,2,4,5) | -103,7 | -104,3 | -105,1 | -101 | -101,6 | -104,5 | -106 | -101,2 | -102,8 |
| D(3,2,4,9) | 72,3 | 74,4 | 73,8 | 77,4 | 76,9 | 74 | 72,7 | 77 | 75,6 |
| D(10,2,4,5) | 138,9 | 136,7 | 135,8 | 141,1 | 140,3 | 136,6 | 135 | 141 | 139,2 |
| D(10,2,4,9) | -45,1 | -44,6 | -45,4 | -40,6 | -41,2 | -44,9 | -46,4 | -40,8 | -42,4 |
| D(2,4,5,6) | 177,8 | 178,3 | 178,3 | 178 | 178 | 178,1 | 178,2 | 177,9 | 177,9 |
| D(2,4,9,8) | -176,6 | -178,5 | -178,5 | -178,2 | -178,2 | -178,3 | -178,4 | -178,1 | -178,1 |
| D(4,2,3,11) | -150,8 | -154,5 | -154,6 | -157,6 | -157,6 | -156,8 | -156,7 | -158,2 | -158,2 |
| D(4,2,10,1) | 147,5 | 150,6 | 150,4 | 157,2 | 157,1 | 152,6 | 152,5 | 157,4 | 157,2 |

4.2 Metot ve Setler Aynı – Giriş Değerleri Farklı

(R)-4-POO-den, (R)-4-POO-1 ve (R)-4-POO-2 kodlu başlangıç yapıların bağ açıları ve dihedral açıları aynı iken sadece bağ uzunlukları farklıdır (Tablo 4.1). Bu durum diğer tüm (R) ve (rac) kodlu giriş yapıları için de benzerdir (Tablo 4.1). Öncelikle aynı metot-set ile yapılan hesaplamalarda (R)-4-POO, (rac)-4-POO, (R)-4-POT, (rac)-4-POT ve (R)-4-PTO kodlu yapıların sonuçları kendi aralarında tümüyle birebir aynı olduğu görülmektedir. O halde giriş parametrelerinde sadece bağ uzunluklarının farklı olması aynı metot ve set için sonucu değiştirmemektedir. Ancak (R)-4-POO ile (rac)-4-POO ve (R)-4-POT ile (rac)-4-POT kodlu yapıların aynı metot-set altındaki hesaplamaları karşılıklı olarak kıyaslandığında benzerliklerin ve farklılıkların olduğu durumlar meydana gelmiştir. Bu durumlar kullanılan sete göre değişmektedir.

HF/6-31G modeli ile yapılan hesaplamalarda (R)-4-POO ile (rac)-4-POO kodlu yapıların tüm sonuçları ve (R)-4-POT ile (rac)-4-POT kodlu yapıların tüm sonuçları aynı bulunmuştur. Benzer biçimde B3LYP/6-31G modelindeki hesaplamalarda da (R)-4-POT ile (rac)-4-POT kodlu yapıların tüm geometrik parametreleri eşit bulunmuştur. Ancak (R)-4-POO ile (rac)-4-POO kodlu yapıların B3LYP/6-31G modelinde elde edilen geometrik parametrelerinde beklenenin aksine farklı değerler bulunmuştur.

HF/6-31++G ve B3LYP/6-31++G modellerindeki işlemlerde (R)-4-POO ile (rac)-4-POO kodlu yapıların tüm geometrik parametreleri aynı metot içinde eşit çıkmıştır. (R)-4-POT ve (rac)-4-POT kodlu yapıların HF/6-31++G ve B3LYP/6-31++G modellerinde gerçekleştirilen hesaplamalarında birkaç parametredeki küçük farklılıklar hariç geometrik sonuçlar aynı metot içinde eşit elde edilmiştir. Benzer analogların (R) ve (rac) kodlu giriş yapılarına Tablo 4.2-4.6'dan bakıldığında bağ uzunluklarının, bağ açıların ve dihedral açıların tamamının farklı olduğu görülür. Sonuç olarak farklı giriş parametreleriyle başlatılan optimizasyonlarda aynı metot içinde 6-31G setinin sonuçları ve buna benzer şekilde 6-31++G setinin sonuçları eşit hesaplanmıştır.

6-31G(d,p) ve 6-31++G(d,p) setlerinin kullanıldığı her iki metottaki hesaplamalarda ise (R)-4-POO ile (rac)-4-POO kodlu yapıların sonuçları ve (R)-4-POT ile (rac)-4-POT kodlu yapıların sonuçları arasında oldukça önemli farklılıklar oluşmuştur. Daha önce ifade edildiği gibi bağ uzunluklarının farklı olması 6-31G(d,p) ve 6-31++G(d,p) setlerinin sonuçlarını etkilememektedir. O halde bu setlerdeki farklı sonuçların en büyük sebebi giriş parametrelerindeki dihedral açıların farklı olmasıdır. Bu koşul optimizasyon işleminde geometrik olarak atomların farklı konumlanmasını sağlamıştır.

Sonuçta aynı metot ve seti kullanarak, (R) ve (rac) yapılarda olduğu gibi bağlanma düzenleri benzer fakat geometrik parametreleri farklı olan yapılar elde etmek için giriş parametrelerindeki dihedral açıların çoğunlukla işaretlerinin ve sayısal değerlerinin farklı biçimde girilmesi ve mutlaka (d,p) fonksiyonlarının yer aldığı set ile hesaplanması gerektiği sonucuna varılmıştır.

4.3. Giriş Değerleri ve Metot Aynı – Setler Farklı

Tüm giriş kodlarının HF ve B3LYP metotlarında 4 farklı set kullanılarak gerçekleştirilen hesaplamaları incelendiğinde bağ uzunluklarının sonuçlarında 6-31G ile 6-31++G setlerinin ve 6-31G(d,p) ile 6-31++G(d,p) setlerinin yakınlığı gözlenmektedir. Burada ikili set grupları arasında dikkat çekici bir fark bulunmaktadır. Genellikle metot fark etmeksizin 6-31G(d,p) ile 6-31++G(d,p) set grupları 6-31G ile 6-31++G set gruplarına göre ağır atomlar arası bağ uzunluklarını daha küçük, hidrojen atomunun bağlı olduğu bağ uzunluklarını ise daha büyük hesapladığı görüldü. Buna ek olarak ikili set gruplarının bağ uzunlukları arasında en büyük farklar genellikle hetero halka atomlarının oluşturduğu bağlarda ortaya çıktı. Fenil halkasına ait bağ uzunlukları tüm modellerde birbirine yakındır ve deneysel sonuçlara göre çok küçük farklarla hesaplanmıştır.

Bağ açısı sonuçları genel olarak incelendiğinde HF ve B3LYP metotlarıyla yapılan teorik hesaplamalarda da 6-31G ile 6-31++G setlerinin ve 6-31G(d,p) ile 6-31++G(d,p) setlerinin birbiriyle daha uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Ancak (rac)-4-POO kodlu yapının B3LYP metodundaki 6-31G(d,p) ve 6-31++G(d,p) setlerinin sonuçlarında bu uyum belirgin biçimde ortaya çıkmamıştır. Tüm set sonuçlarının deneysel değerlerle arasındaki farklarında çoğunlukla işaret uyumu mevcuttur. Set grupları arasındaki sayısal farklılık Hetero halkadaki bağ açılarında büyük iken fenil halkadaki açılarda genellikle eşit ve yakın değerlerde olduğu görülmüştür. Deneysel (R) ve (rac) yapılar arasındaki ayırt edici önemli diğer açılar A(3,2,4), A(4,2,10), A(2,4,5) ve A(2,4,9) açılarıdır. Yapılan tüm teorik modellerin hesaplamalarında bu açılar için net bir sonuca varılamamıştır.

Teorik olarak hesaplanan dihedral açıların sonuçlarında da genel olarak 6-31G ile 6-31++G setlerinin ve 6-31G(d,p) ile 6-31++G(d,p) setlerinin işaret ve sayısal uyumu devam etmektedir. İncelenen moleküllerde (R) ve (rac) yapıları arasındaki en önemli farklar hetero halkadaki ve halkalar arasındaki dihedral açılarıdır. (R)/(rac)-4-POO, (R)/(rac)-4-POT ve (R)-4-PTO kodlu yapıların teorik hetero halka sonuçları incelendiğinde, HF metodundaki hesaplamaların tümünde ve B3LYP metodunun genelinde 6-31G(d,p) ile 6-31++G(d,p) setlerinin deneysel sonuçlara en iyi uyumu

gösterdiği tespit edildi. Tüm modellerde hesaplanan (R) ve (rac) kodlu yapıların halkalar arası dihedral açılarının tamamı işaret olarak deneysel sonuçlar ile aynıdır. Sayısal olarak yine 6-31G(d,p) ile 6-31++G(d,p) setlerinin uyumunun daha iyi olduğu görülmektedir. Ayrıca fenil halkadaki dihedral açılar tüm modellerde deneysel dihedral açılara çok yakın bulundu. Teorik olarak elde edilen fenil halkalarının deneysel yapılarıdaki gibi hemen hemen düzlemsel olduğu gözlemlendi.

4.4. Set ve Giriş Değerleri Aynı–Metot Farklı

Burada tüm (R) ve (rac) kodlu giriş parametreleri HF ve B3LYP metotları ile sırasıyla 6-31G, 6-31++G, 6-31G(d,p) ve 6-31++G(d,p) temel setleri kullanılarak hesaplatıldı. Her iki metodun, aynı setler kullanılarak aynı giriş yapıları üzerinden bulunan sonuçları karşılaştırıldı. Deneysel değerler ile arasındaki uyum araştırıldı.

Elde edilen geometrik yapı sonuçlarına göre B3LYP'deki bağ uzunluklarından HF metodundaki bağ uzunlukları çıkartıldı. Tüm teorik yapılarda elde edilen sonuçlara göre B3LYP ile yapılan hesaplamalarda tüm bağ uzunluklarının HF metoduna göre daha büyük olduğu gözlemlendi. Bunlara ek olarak her iki metodun tüm sonuçları deneysel verilerle kıyaslandığında bağ mesafelerinin büyük bir çoğunlukla daha uzun hesapladığı belirlendi. Dolayısıyla teorik bağ uzunluklarının genellikle deneysel değerlerden fazla olduğu belirlenmiştir. Bu durum literatürdeki çalışmalar ile benzerlik göstermektedir [12,33-46]. Ayrıca her iki metottaki aynı setler arasındaki farklar toplandığında 6-31G ve 6-31++G setlerinin değerlerinin HF ve B3LYP metotlarında birbirinden daha uzak olduğu ortaya çıkarıldı. Diğer bir ifadeyle bu setlerde HF ve B3LYP metotlarının sonuçları birbirinden daha farklıdır.

HF ve B3LYP metotlarında aynı setlerdeki bağ açılarının sonuçları birbiri ile kıyaslandığında eşit, yakın ve uzak olan değerler ile karşılaştırıldı. Aralarında oldukça fark olan açılar hetero halkasında, eşit ve yakın olan açılar ise fenil halkasında görülmektedir. Her iki metottaki tüm teorik açı değerleri deneysel verilerle uyum içindedir.

Dihedral açılar için her iki metodun aynı setleri birbiriyle karşılaştırıldı. Hemen hemen tüm dihedral açılarının işaretleri aynı hesaplanmaktadır. Sayısal değer bakımından HF ve B3LYP metotları arasındaki en büyük farklar hetero halkadaki ve halkalar arasındaki dihedral açılarda meydana gelmiştir. Fenil halkasındaki dihedral açılar oldukça yakın çıkmıştır.

Tablo 4.7. 4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on ile sülfürlü analoglarının geometrik parametrelerinin lineer korelasyon katsayı değerleri

| Moleküller | Geometrik Parametre | HF | | | | B3LYP | | | |
|-------------|---------------------|--------|---------|------------|--------------|--------|---------|------------|--------------|
| | | 6-31G | 6-31++G | 6-31G(d,p) | 6-31++G(d,p) | 6-31G | 6-31++G | 6-31G(d,p) | 6-31++G(d,p) |
| (R)-4-POO | Uzunluk | 0.9384 | 0.9383 | 0.9316 | 0.9318 | 0.9374 | 0.9379 | 0.9340 | 0.9353 |
| | Açı | 0.7895 | 0.7908 | 0.7888 | 0.7886 | 0.7896 | 0.7905 | 0.7795 | 0.7873 |
| | Dihedral | 0.0750 | 0.0760 | 0.0773 | 0.0775 | 0.0825 | 0.0717 | 0.0754 | 0.0774 |
| (rac)-4-POO | Uzunluk | 0.9743 | 0.9739 | 0.9681 | 0.9686 | 0.9750 | 0.9751 | 0.9727 | 0.9732 |
| | Açı | 0.8278 | 0.8253 | 0.8262 | 0.8227 | 0.8316 | 0.8266 | 0.8285 | 0.8258 |
| | Dihedral | 0.1604 | 0.1598 | 0.1728 | 0.1727 | 0.1645 | 0.1630 | 0.1731 | 0.9915 |
| (R)-4-POT | Uzunluk | 0.9791 | 0.9796 | 0.9816 | 0.9818 | 0.9821 | 0.9824 | 0.9845 | 0.9846 |
| | Açı | 0.9302 | 0.9306 | 0.9392 | 0.9397 | 0.9381 | 0.9377 | 0.9364 | 0.9365 |
| | Dihedral | 0.9990 | 0.9987 | 0.9987 | 0.9986 | 0.9998 | 0.9999 | 0.9976 | 0.9976 |
| (rac)-4-POT | Uzunluk | 0.9802 | 0.9807 | 0.9822 | 0.9824 | 0.9850 | 0.9853 | 0.9870 | 0.9872 |
| | Açı | 0.9466 | 0.9476 | 0.9426 | 0.9410 | 0.9576 | 0.9582 | 0.9444 | 0.9455 |
| | Dihedral | 0.1543 | 0.1551 | 0.9997 | 0.9999 | 0.1600 | 0.1601 | 0.9971 | 0.9992 |
| (R)-4-PTO | Uzunluk | 0.9631 | 0.9643 | 0.9710 | 0.9720 | 0.9576 | 0.9597 | 0.9685 | 0.9702 |
| | Açı | 0.9327 | 0.9326 | 0.9208 | 0.9211 | 0.9352 | 0.9362 | 0.9232 | 0.9249 |
| | Dihedral | 0.9998 | 0.9997 | 0.9982 | 0.9983 | 0.9994 | 0.9993 | 0.9981 | 0.9984 |

Tüm moleküllerde her bir geometrik parametre için lineer korelasyon katsayı değerleri elde edilmiştir ve Tablo 4.7’de verilmiştir. Bu sonuçlara göre, tüm moleküllerde geometrik parametrelerin deneysel verilerle uyumu metot ve temel setlere göre farklılık göstermektedir. Her iki metodun en iyi korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında genel olarak deneysel verilerle B3LYP metodunun daha uyumlu olduğu ortaya çıkarılmıştır. Ancak literatürdeki bu tür teorik çalışmalar incelendiğinde bunun genel bir sonuç olmadığına varılmıştır [12,33-46].

BÖLÜM 5. İNCELENEN MOLEKÜLLERİN TİTREŞİM FREKANS SONUÇLARI

5.1. 4-Fenil-1,3-Oksazolidin-2-On İle Kükürtlü Analoglarının Deneysel ve Teorik Titreşim Frekansları

Bu çalışmada ele alınan (R)/(rac)-4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on ile kükürtlü analoglarının ((R)/(rac)-4-POO, (R)/(rac)-4-POT ve (R)/(rac)-4-PTO) sentezlenmesi ve deneysel spektroskopik özelliklerinin incelenmesi Kitoh ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir [4-6]. Bu analogların şematik gösterimi Tablo 2.1’de verildi. Bu çalışmada öncelikle HF ve B3LYP metotları ile sırasıyla 6-31G, 6-31++G, 6-31(d,p) ve 6-31++G(d,p) [47-51] temel setleri kullanılarak daha önce sentezlenmiş bu moleküllerin kararlı yapıları elde edildi. Bu kararlı yapılar üzerine tüm metot ve temel setlerdeki titreşim frekanslarının hesaplamaları yapıldı. Teorik hesaplamalarda moleküller gaz fazında düşünülür. Bu nedenle hesaplanan titreşim frekanslarının deneysel sonuçlar ile uyumlu olması için HF/6-31G, 6-31++G, 6-31(d,p) ve 6-31++G(d,p) modellerinde sırasıyla 0.9029 [52], 0.8900 [52], 0.8992 [53,54], 0.9538 [55] ve B3LYP/6-31G, 6-31++G, 6-31(d,p) ve 6-31++G(d,p) modellerinde sırasıyla 0.9620 [52], 0.9600 [52], 0.9627 [54], 0.9899 [55] katsayıları ile çarpıldı. Bu çarpılan frekansların sonuçları Tablo 5.1-5.5’de verilmektedir. Ele alınan moleküllerin deneysel dalga sayıları 4000-400 cm^{-1} (orta IR) bölgesinde alınmıştır [4-6]. Bu nedenle deneysel sonuçlarla karşılaştırma yapılabilmesi için teorik olarak aynı bölge temel alındı. Bu bölgede düzlem içi ve düzlem dışı modlar olmak üzere birçok teorik mod hesaplandı. Bu modlara karşılık gelen hareketlerin işaretlenmesi Gauss-View moleküler görüntüleme programı [14] kullanılarak yapıldı.

(R)/(rac)-4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on ile kükürtlü analoglarında; fenil halkasına bağlı olarak C-H, C-C ile hetero-halkada C=S, C=O, C-N ve N-H gerilme titreşim modları gözlemlendi. Bu titreşim modları, HF metodu ile 6-31G, 6-31++G, 6-31(d,p) ve

6-31++G(d,p) temel setlerinde 3222-2980, cm^{-1} , 1168-1102 cm^{-1} , 1920-1627 cm^{-1} , 1570-1198 cm^{-1} , 3725-3443 cm^{-1} değerleri elde edildi. Benzer şekilde, bu modlar B3LYP metodu ile 6-31G, 6-31++G, 6-31(d,p) ve 6-31++G(d,p) temel setlerinde 3178-3065, 1636-1482 cm^{-1} , 1174-1100 cm^{-1} , 1834-1645 cm^{-1} , 1485-1185 cm^{-1} , 3622-3476 cm^{-1} olarak hesaplandı. Bu modlara karşılık gelen deneysel titreşim frekansları 3162-2928 cm^{-1} , 1734-1530 cm^{-1} , 1178-1171 cm^{-1} , 1753-1672 cm^{-1} , 1522-1077 cm^{-1} ve 3284-3183 cm^{-1} 'de tespit edildi [4-6,14]. Bu sonuçlara göre fenil C-H, C-C ile 1,3-oksa/tyazolidin halka C=S, C=O ve C-N modlarının deneysel ve teorik sonuçları arasında kaymalar olduğu gözlemlendi. Bu kaymalar moleküllerin farklı metot ve geniş temel setlerde hesaplanması sonucu ortaya çıkmıştır. Diğer tüm modların işaretlenmesi ve onlara karşılık gelen frekans değerleri açık şekilde Tablo 5.1-5.5'de gösterilmektedir.

Hesaplanan IR şiddetleri (bağıl şiddetler) geçiş kuvvetlerinin tanımlanmasını izin verir. Deneysel IR spektrumlar genellikle ya % geçirme (transmission) ya da soğurma (absorbance) biriminde rapor edilmektedir. Kompleks modlar için tüm bandlara katkısını tam olarak gözlemlenmek zordur. Bunun için gözlenen piklerin kolay şekilde işaretlenmesi ile titreşim frekansların analizi yapılır. Şekil 5.1-5.5'de teorik spektrumların piklerin konumları genel olarak deneysel spektrumların pikleri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Ancak bu spektrumların şiddetlerinde ise farklar görüldü.

HF metodunda tüm titreşim frekansları beklenen değerlerin üstünde tahmin edilir. Bu ortalama olarak %10-20 hata ile deneysel sonuçlarla uyumludur [52,56]. Bu tahmin titreşim modlarının türüne ve dalga sayısı aralığına bağlıdır. Bu teorik çalışmalar sonunda deneysel sonuçlara göre en büyük hata N-H gerilme modunda %17 ile ortaya çıkmıştır. Genel olarak B3LYP metodunun deneysel sonuçlarla daha uyumlu olduğu gözlemlenmektedir [8-12,33-36,40,42,44-46].

Bu çalışmada, deneysel ve teorik sonuçların karşılaştırılmasında lineer korelasyon katsayıları dikkate alındığında genel olarak (d,p) fonksiyonlarının olduğu temel setler ile daha iyi sonuçlar elde edildi. Bunun yanında diğer tüm lineer korelasyon katsayıları birbirine benzer olarak elde edilmektedir. Bu sonuçlar Tablo 5.1'de

verildi. Bu bağlamda elektron korelasyon etkileri çoğu durumda derin biçimde moleküler özellikler üzerine etkisi bilinmektedir. Bu durum temel set seçiminin moleküler özellikler üzerine yapılan hesaplamalarda önemli nokta olduğunu göstermektedir. Bu yüzden 4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on ile kükürtlü analoglarının denge yapılarının, titreşim özelliklerinin ve optiksel sabitlerinin hesaplanması için iki metot ve dört farklı temel set kullanıldı. Diğer taraftan, HF metodu ile farklı temel setlerde hesaplanan titreşim frekansları genel olarak B3LYP metodu ile hesaplanandan daha büyüktür. Bu durum elektron korelasyon eksikliği olarak yorumlanabilir. Literatürdeki pek çok çalışmada HF metodu ile hesaplanan titreşim frekanslarının B3LYP metodundan büyük olduğu görülmektedir [8-12,33-36,40,42,44-46]. HF metodunda çoğunlukla 6-31++G(d,p) temel setinde, B3LYP metodunda ise 6-31G(d,p) setinde deneysel sonuçlarla en iyi uyumun olduğu gözlemlendi. Bununla birlikte aynı setlerin her iki metottaki korelasyon katsayı sonuçları kıyaslandığında B3LYP metodundaki değerler daha büyüktür. Diğer bir ifade ile deneysel sonuçlarla daha uyumludur.

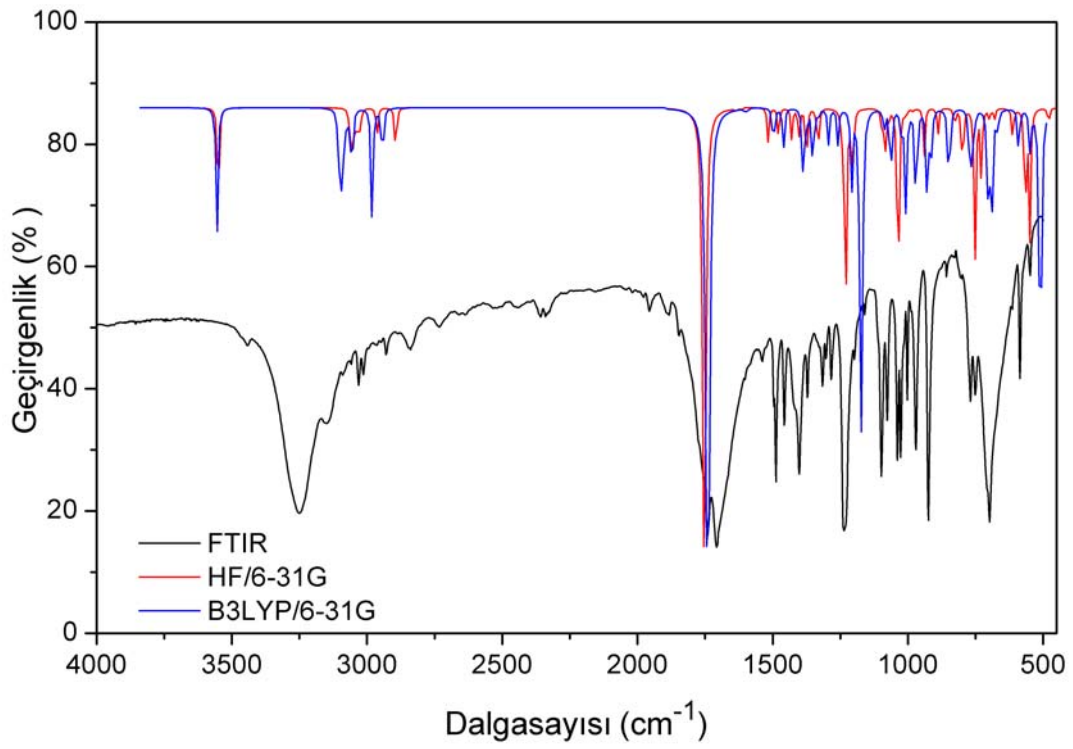
Sonuç olarak tüm korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında B3LYP metodunun ve (d,p) polarizasyon fonksiyonlarının kullanıldığı setlerin deneysel değerlere daha yakın olduğu tespit edildi.

Tablo 5.1. 4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on ile kükürtlü analoglarının titreşim frekansları için lineer korelasyon katsayı değerleri (R^2)

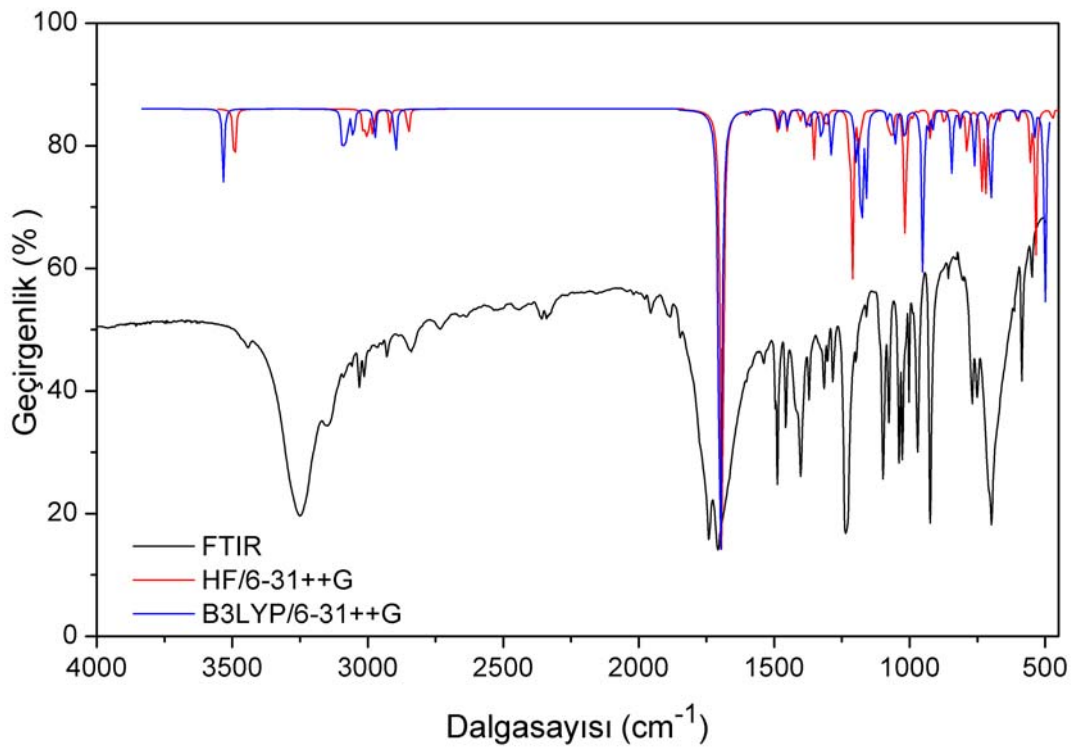
| Moleküller | HF | | | | B3LYP | | | |
|------------|---------|---------|-----------|-------------|---------|---------|-----------|-------------|
| | 6-31G | 6-31++G | 6-31G(dp) | 6-31++G(dp) | 6-31G | 6-31++G | 6-31G(dp) | 6-31++G(dp) |
| R-POO | 0.99607 | 0.99607 | 0.99576 | 0.99605 | 0.99664 | 0.99657 | 0.99659 | 0.99668 |
| rac-POO | 0.99649 | 0.99650 | 0.99633 | 0.99666 | 0.99719 | 0.99711 | 0.99721 | 0.99710 |
| R-POT | 0.99450 | 0.99439 | 0.99474 | 0.99477 | 0.99414 | 0.99415 | 0.99449 | 0.99443 |
| rac-POT | 0.99291 | 0.99281 | 0.99296 | 0.99312 | 0.99305 | 0.99300 | 0.99341 | 0.99331 |
| R-PTO | 0.99561 | 0.99534 | 0.99437 | 0.99483 | 0.99608 | 0.99596 | 0.99515 | 0.99552 |

Tablo 5.2. (R)-4-POO molekülünün deneysel [4,32] ve teorik titreşim frekansları

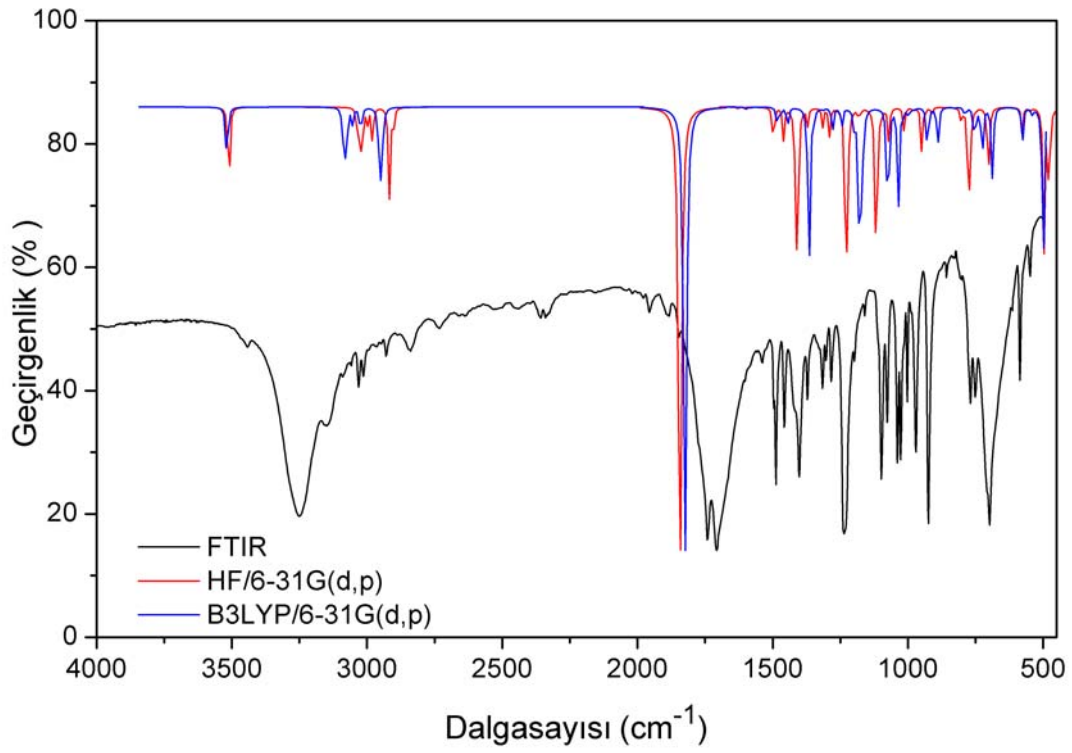
| Titreşim modlarının işaretlenmesi | Den. IR | HF | | | | B3LYP | | | |
|---|------------|-------|-------------|---------------|-----------------|-------|-------------|---------------|-----------------|
| | | 6-31G | 6-31 ++G | 6-31 G(dp) | 6-31++ G(dp) | 6-31G | 6-31 ++G | 6-31 G(dp) | 6-31++ G(dp) |
| N-H gerilme | 3251 | 3550 | 3492 | 3511 | 3720 | 3555 | 3533 | 3518 | 3622 |
| Halka C-H gerilme | 3148 | 3064 | 3018 | 3035 | 3220 | 3105 | 3095 | 3090 | 3177 |
| Halka C-H gerilme | - | 3053 | 3008 | 3025 | 3211 | 3092 | 3084 | 3081 | 3167 |
| Halka C-H gerilme | 3032 | 3044 | 2998 | 3016 | 3202 | 3083 | 3075 | 3072 | 3159 |
| Halka C-H gerilme | 3014 | 3034 | 2988 | 3007 | 3192 | 3074 | 3065 | 3065 | 3151 |
| CH ₂ gerilme | 2930 | 3030 | 2982 | 2999 | 3182 | 3062 | 3055 | 3053 | 3139 |
| Halka C-H gerilme | - | 3023 | 2977 | 2980 | 3164 | 3054 | 3051 | 3023 | 3112 |
| CH ₂ gerilme | - | 2963 | 2919 | 2918 | 3097 | 2981 | 2974 | 2952 | 3040 |
| C-H gerilme | 2839 | 2894 | 2851 | 2903 | 3082 | 2943 | 2898 | 2940 | 3026 |
| C=O gerilme | 1742 | 1753 | 1693 | 1843 | 1920 | 1741 | 1699 | 1824 | 1834 |
| Hk. C-C ger., C-H sallama | - | 1636 | 1602 | 1628 | 1717 | 1601 | 1588 | 1600 | 1636 |
| Hk. C-C ger., C-H sallama | - | 1614 | 1582 | 1606 | 1693 | 1584 | 1571 | 1582 | 1618 |
| Hk. C-C ger., C-H sallama | 1538 | 1517 | 1491 | 1500 | 1585 | 1498 | 1486 | 1483 | 1518 |
| CH ₂ makaslama | 1496 | 1515 | 1489 | 1494 | 1581 | 1493 | 1480 | 1472 | 1505 |
| Halka C-H sallama | 1488 | 1479 | 1451 | 1460 | 1541 | 1460 | 1449 | 1445 | 1478 |
| CH ₂ dalg., C-H ve N-H sallama | 1458 | 1429 | 1405 | 1415 | 1499 | 1388 | 1379 | 1369 | 1407 |
| CH ₂ dalg., hk. C-H ve N-H sall. | 1402 | 1403 | 1379 | 1409 | 1490 | 1377 | 1368 | 1365 | 1400 |
| CH ₂ dalg., hk. C-H sallanma | 1372 | 1376 | 1352 | 1371 | 1452 | 1351 | 1330 | 1350 | 1383 |
| C-H sallanma | 1316 | 1338 | 1316 | 1316 | 1393 | 1332 | 1321 | 1315 | 1350 |
| C-H ve N-H sallanma | 1304 | 1329 | 1306 | 1290 | 1368 | 1294 | 1289 | 1279 | 1312 |
| C-H sall., C-C ger., CH ₂ kıvrırma | 1284 | 1245 | 1225 | 1229 | 1303 | 1259 | 1285 | 1245 | 1279 |
| CH ₂ , C-H, N-H sall., C-N ger. | 1236 | 1230 | 1212 | 1223 | 1296 | 1208 | 1200 | 1200 | 1229 |
| Hk. C-H sallanma, C-C gerilme | 1199 | 1208 | 1188 | 1198 | 1270 | 1192 | 1183 | 1178 | 1212 |
| CH ₂ kıvrılma | - | 1201 | 1179 | 1181 | 1250 | 1178 | 1178 | 1169 | 1198 |
| Halka C-H sallanma | - | 1199 | 1178 | 1170 | 1238 | 1174 | 1171 | 1166 | 1196 |
| Halka C-H sallanma | 1160 | 1160 | 1141 | 1117 | 1182 | 1166 | 1160 | 1145 | 1174 |
| Halka C-H ve N-H sallanma | 1099 | 1098 | 1079 | 1099 | 1164 | 1088 | 1083 | 1078 | 1106 |
| CH ₂ , N-H sal. C-H бүк., C-N ger. | 1077 | 1086 | 1071 | 1071 | 1134 | 1063 | 1055 | 1072 | 1097 |
| Halka C-H бүкүлme | - | 1073 | 1061 | 1065 | 1127 | 1027 | 1020 | 1035 | 1057 |
| Halka C-H бүкүлme | - | 1044 | 1035 | 1017 | 1078 | 1009 | 1016 | 1016 | 1040 |
| CH ₂ , C-H ve N-H sallanma | 1039 | 1039 | 1022 | 1016 | 1075 | 998 | 1000 | 997 | 1023 |
| C-O ger., C-H, N-H sallanma | 1027 | 1036 | 1016 | 1014 | 1072 | 996 | 994 | 978 | 1004 |
| Halka C-H sallanma | - | 1033 | 1015 | 993 | 1057 | 970 | 976 | 966 | 998 |
| Halka düzlem içi бүкүлme | 1002 | 1008 | 990 | 979 | 1036 | 965 | 951 | 939 | 976 |
| Halka C-H бүкүлme | 970 | 981 | 968 | 949 | 1005 | 928 | 929 | 928 | 952 |
| CH ₂ , C-H ve N-H sallanma | 924 | 940 | 924 | 935 | 991 | 912 | 915 | 895 | 923 |
| Halka C-H бүкүлme | - | 897 | 884 | 913 | 965 | 849 | 848 | 889 | 912 |
| Hetero-halka бүкүлme | 858 | 889 | 873 | 859 | 910 | 847 | 844 | 828 | 852 |
| N-C-C бүкүлme | 801 | 827 | 812 | 802 | 850 | 772 | 814 | 789 | 804 |
| Halka C-H бүкүлme | 769 | 799 | 788 | 778 | 823 | 769 | 762 | 754 | 772 |
| O-C-N-O dalgalanma | 751 | 752 | 735 | 771 | 812 | 755 | 703 | 746 | 766 |
| Halka C-H бүкүлme | - | 728 | 719 | 746 | 788 | 703 | 698 | 726 | 744 |
| C-N-C бүкүлme, CH ₂ sallanma | 698 | 699 | 689 | 703 | 743 | 691 | 680 | 689 | 707 |
| C-O-C бүкүлme, CH ₂ sallanma | - | 681 | 669 | 697 | 737 | 668 | 653 | 685 | 700 |
| Halka düzlem içi бүкүлme | - | 633 | 622 | 609 | 644 | 626 | 623 | 609 | 624 |
| CCN dal., CH ₂ , C-H, N-H sall. | 613 | 612 | 602 | 578 | 610 | 590 | 603 | 577 | 590 |
| CH ₂ ve N-H sall., C-H бүкүлme | 586 | 566 | 554 | 550 | 581 | 548 | 539 | 539 | 552 |
| Halka C-H бүкүлme, N-H sall. | 548 | 549 | 534 | 497 | 523 | 510 | 500 | 500 | 498 |
| CH ₂ , N-H ve C=O sal., C-H бүк. | 496 | 480 | 473 | 478 | 500 | 465 | 463 | 469 | 473 |



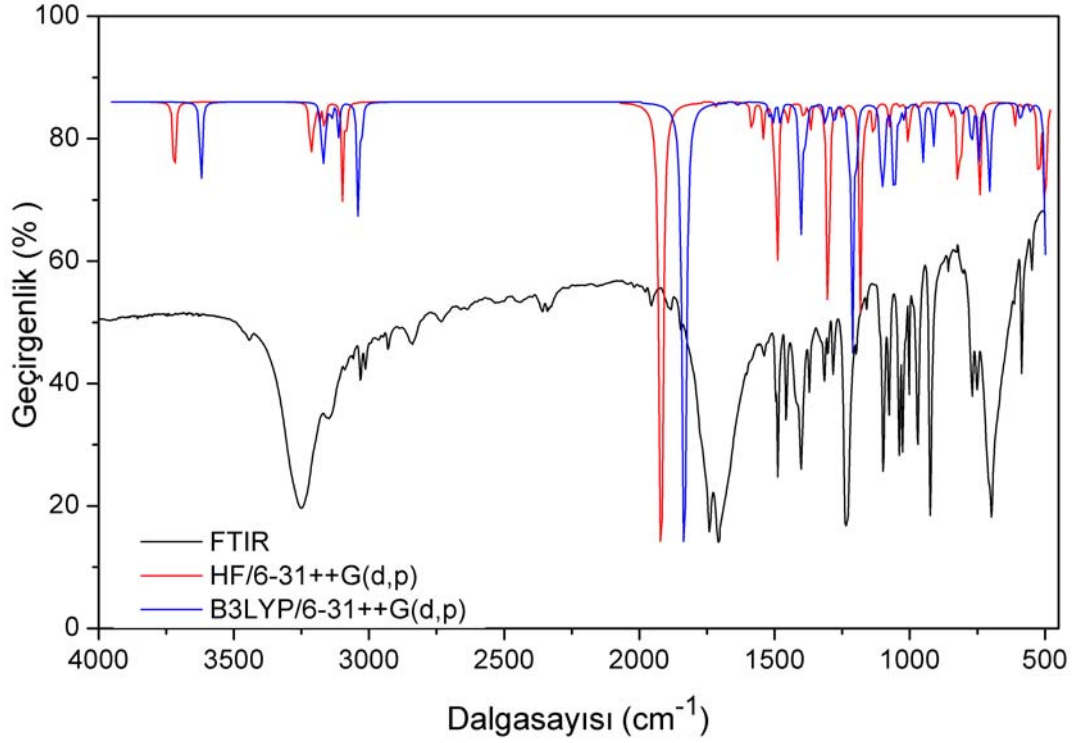
(a)



(b)



(c)

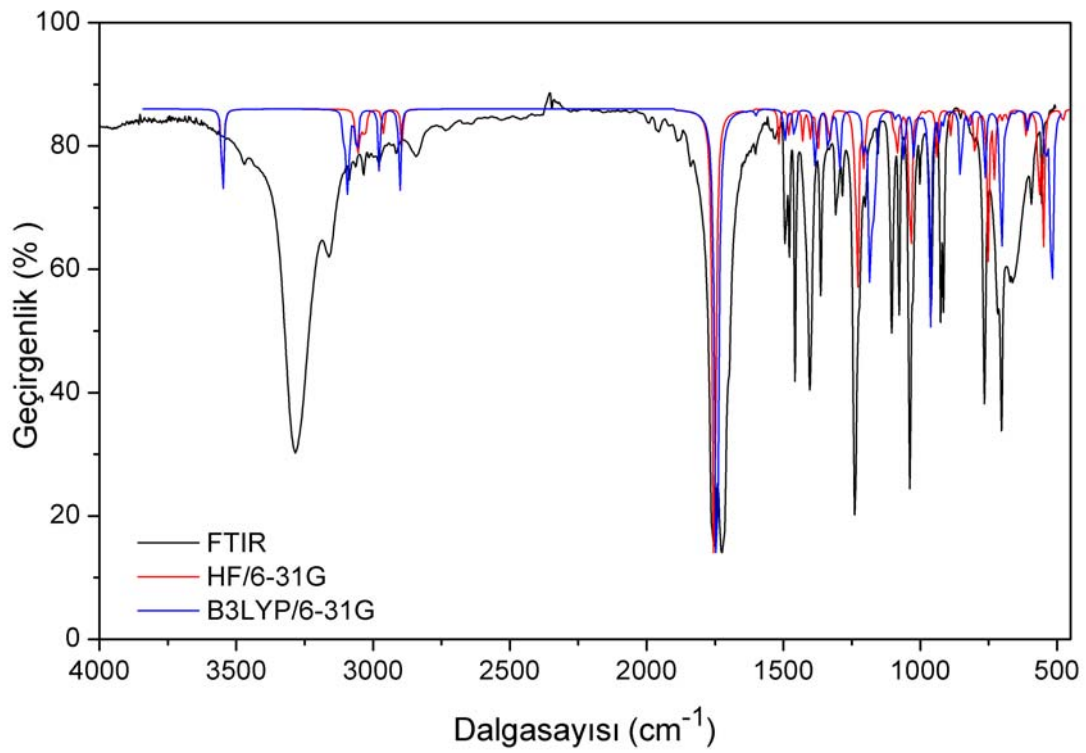


(d)

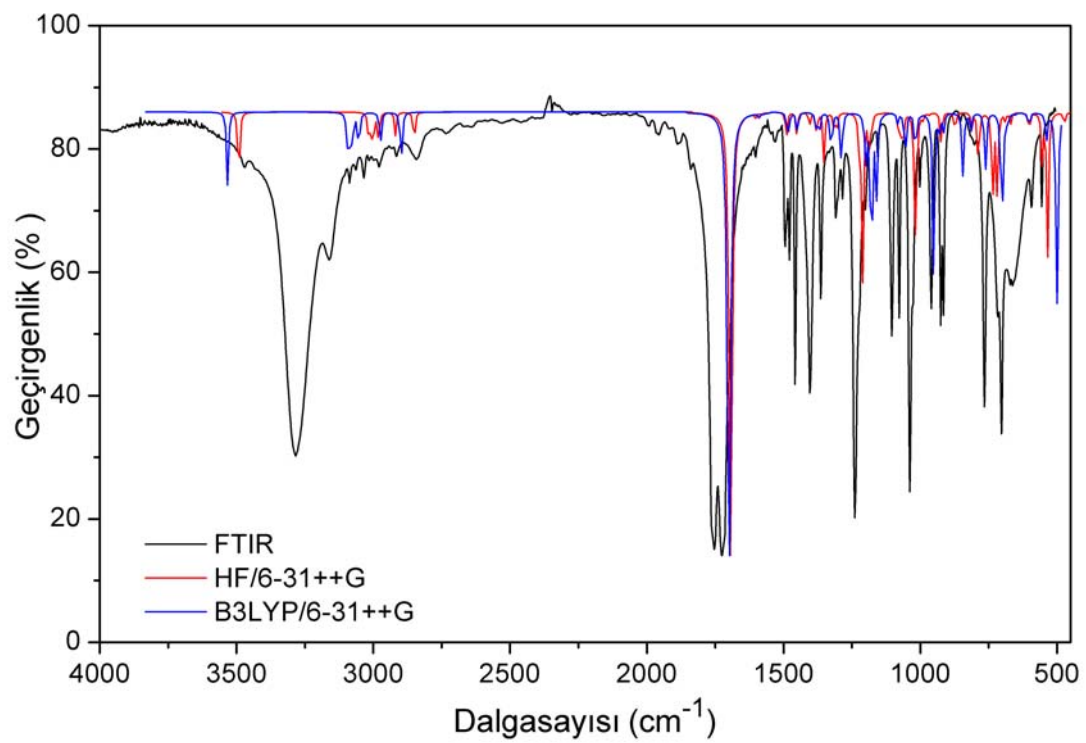
Şekil 5.1a-d. (R)-4-POO molekülünün deneysel [32] ve teorik titreşim spektrumları.

Tablo 5.3. (rac)-4-POO molekülünün deneysel [4,32] ve teorik titreşim frekansları

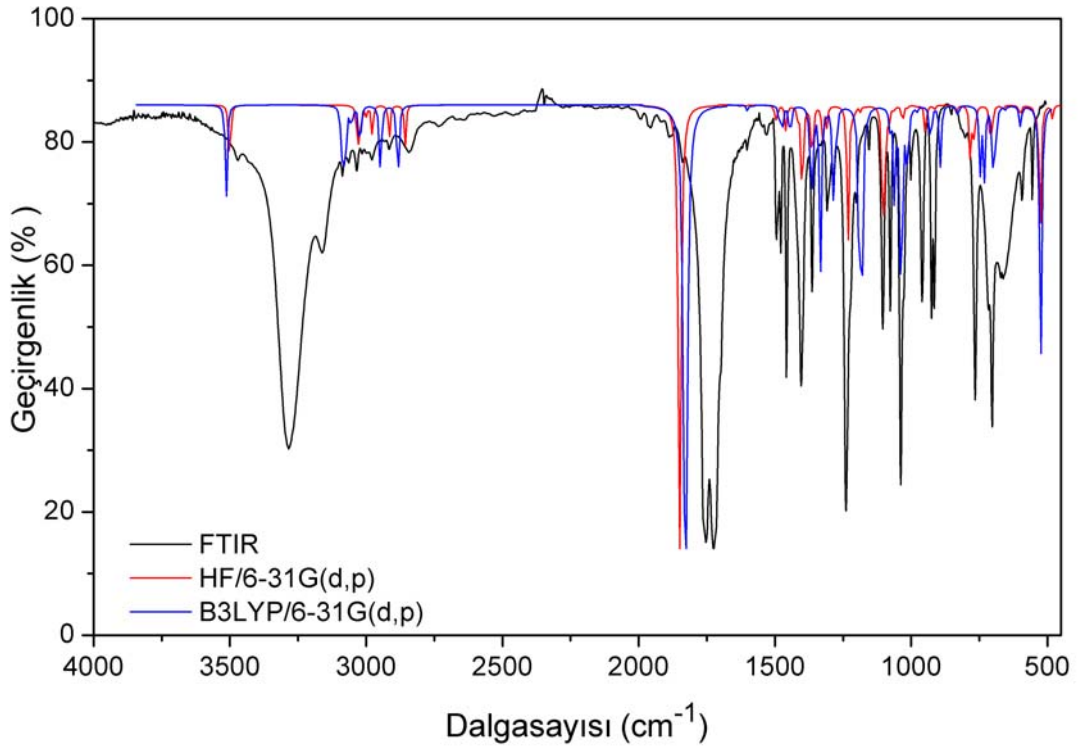
| Titreşim modlarının işaretlenmesi | Den. IR | HF | | | | B3LYP | | | |
|---|------------|-------|-------------|---------------|-----------------|-------|-------------|---------------|-----------------|
| | | 6-31G | 6-31 ++G | 6-31 G(dp) | 6-31++ G(dp) | 6-31G | 6-31 ++G | 6-31 G(dp) | 6-31++ G(dp) |
| N-H gerilme | 3284 | 3550 | 3492 | 3501 | 3707 | 3550 | 3533 | 3513 | 3618 |
| Halka C-H gerilme | 3162 | 3064 | 3018 | 3036 | 3221 | 3106 | 3095 | 3090 | 3177 |
| Halka C-H gerilme | - | 3053 | 3008 | 3029 | 3215 | 3094 | 3084 | 3083 | 3167 |
| Halka C-H gerilme | 3087 | 3044 | 2998 | 3019 | 3204 | 3085 | 3075 | 3075 | 3159 |
| Halka C-H gerilme | 3064 | 3034 | 2988 | 3008 | 3193 | 3076 | 3065 | 3065 | 3151 |
| CH ₂ gerilme | 3034 | 3030 | 2982 | 2998 | 3182 | 3065 | 3055 | 3054 | 3139 |
| Halka C-H gerilme | 2979 | 3024 | 2977 | 2977 | 3160 | 3057 | 3051 | 3023 | 3112 |
| CH ₂ gerilme | 2916 | 2964 | 2919 | 2915 | 3095 | 2978 | 2974 | 2947 | 3040 |
| C-H gerilme | 2843 | 2895 | 2851 | 2857 | 3033 | 2903 | 2898 | 2883 | 3026 |
| C=O gerilme | 1753 | 1753 | 1693 | 1849 | 1927 | 1744 | 1699 | 1829 | 1833 |
| Hk. C-C ger., C-H sallama | - | 1636 | 1602 | 1629 | 1718 | 1601 | 1588 | 1601 | 1636 |
| Hk. C-C ger., C-H sallama | 1602 | 1614 | 1582 | 1606 | 1693 | 1583 | 1571 | 1582 | 1618 |
| Hk. C-C ger., C-H sallama | 1530 | 1517 | 1491 | 1499 | 1583 | 1496 | 1486 | 1482 | 1517 |
| CH ₂ makaslama | 1494 | 1516 | 1489 | 1493 | 1581 | 1491 | 1480 | 1472 | 1504 |
| Halka C-H sallama | 1478 | 1479 | 1451 | 1459 | 1541 | 1459 | 1449 | 1444 | 1478 |
| CH ₂ dalg., C-H ve N-H sallama sallanma | 1458 | 1429 | 1405 | 1415 | 1500 | 1385 | 1379 | 1372 | 1406 |
| CH ₂ dalg., hk. C-H ve N-H sall. sallanma | 1404 | 1403 | 1379 | 1400 | 1480 | 1376 | 1369 | 1362 | 1400 |
| CH ₂ dalg., hk. C-H sallanma sallanma | 1364 | 1376 | 1352 | 1363 | 1444 | 1337 | 1330 | 1333 | 1383 |
| C-H sallanma | 1309 | 1338 | 1316 | 1325 | 1404 | 1328 | 1321 | 1312 | 1350 |
| C-H ve N-H sallanma | - | 1329 | 1306 | 1309 | 1387 | 1296 | 1289 | 1286 | 1311 |
| C-H sall., C-C ger., CH ₂ kıvrırma sallanma | 1284 | 1245 | 1225 | 1232 | 1305 | 1292 | 1285 | 1275 | 1279 |
| CH ₂ , C-H, N-H sall., C-N ger. sallanma | 1239 | 1230 | 1212 | 1214 | 1286 | 1206 | 1200 | 1191 | 1229 |
| Hk. C-H sallanma, C-C gerilme sallanma | - | 1208 | 1188 | 1206 | 1277 | 1188 | 1183 | 1185 | 1212 |
| CH ₂ kıvrılma | 1201 | 1201 | 1179 | 1186 | 1256 | 1182 | 1178 | 1181 | 1198 |
| Halka C-H sallanma | - | 1199 | 1178 | 1165 | 1233 | 1178 | 1171 | 1160 | 1196 |
| Halka C-H sallanma | - | 1160 | 1141 | 1107 | 1172 | 1167 | 1160 | 1144 | 1174 |
| Halka C-H ve N-H sallanma | 1104 | 1098 | 1079 | 1098 | 1162 | 1090 | 1083 | 1079 | 1108 |
| CH ₂ , N-H sal. C-H bük., C-N ger. | 1077 | 1086 | 1071 | 1082 | 1144 | 1059 | 1055 | 1062 | 1097 |
| Halka C-H bükülme | - | 1073 | 1061 | 1063 | 1125 | 1026 | 1020 | 1037 | 1057 |
| Halka C-H bükülme | - | 1044 | 1035 | 1032 | 1092 | 1021 | 1016 | 1017 | 1040 |
| CH ₂ , C-H ve N-H sallanma | 1038 | 1039 | 1022 | 1017 | 1076 | 999 | 1000 | 1012 | 1023 |
| C-O ger., C-H, N-H sallanma | - | 1035 | 1016 | 1015 | 1072 | 997 | 994 | 979 | 1004 |
| Halka C-H sallanma | - | 1033 | 1015 | 997 | 1059 | 969 | 976 | 967 | 998 |
| Halka düzlem içi bükülme | 1002 | 1008 | 990 | 980 | 1037 | 963 | 951 | 943 | 976 |
| Halka C-H bükülme | 960 | 981 | 968 | 948 | 1004 | 930 | 929 | 929 | 952 |
| CH ₂ , C-H ve N-H sallanma | 925 | 940 | 924 | 939 | 994 | 916 | 915 | 898 | 923 |
| Halka C-H bükülme | 915 | 897 | 884 | 915 | 969 | 852 | 848 | 893 | 912 |
| Hetero-halka bükülme | 852 | 889 | 872 | 864 | 913 | 851 | 844 | 834 | 851 |
| N-C-C bükülme | 805 | 827 | 812 | 834 | 882 | 820 | 814 | 829 | 806 |
| Halka C-H bükülme | 765 | 799 | 788 | 782 | 827 | 764 | 762 | 747 | 772 |
| O-C-N-O dalgalanma | 716 | 752 | 735 | 767 | 810 | 705 | 703 | 732 | 765 |
| Halka C-H bükülme | - | 728 | 719 | 712 | 752 | 701 | 698 | 701 | 745 |
| C-N-C bükülme, CH ₂ sallanma | 703 | 699 | 689 | 703 | 740 | 682 | 680 | 690 | 707 |
| C-O-C bükülme, CH ₂ sallanma | 671 | 680 | 669 | 664 | 703 | 656 | 653 | 653 | 700 |
| Halka düzlem içi bükülme | 663 | 633 | 622 | 609 | 644 | 625 | 623 | 609 | 624 |
| CCN dal., CH ₂ , C-H, N-H sall. sallanma | 594 | 612 | 601 | 600 | 635 | 606 | 603 | 599 | 590 |
| CH ₂ ve N-H sall., C-H bükülme | 556 | 566 | 554 | 544 | 575 | 543 | 539 | 533 | 552 |
| Halka C-H bükülme, N-H sall. | - | 549 | 534 | 527 | 552 | 519 | 500 | 525 | 503 |
| CH ₂ , N-H ve C=O sal., C-H bük. | 495 | 480 | 473 | 481 | 508 | 465 | 463 | 469 | 477 |



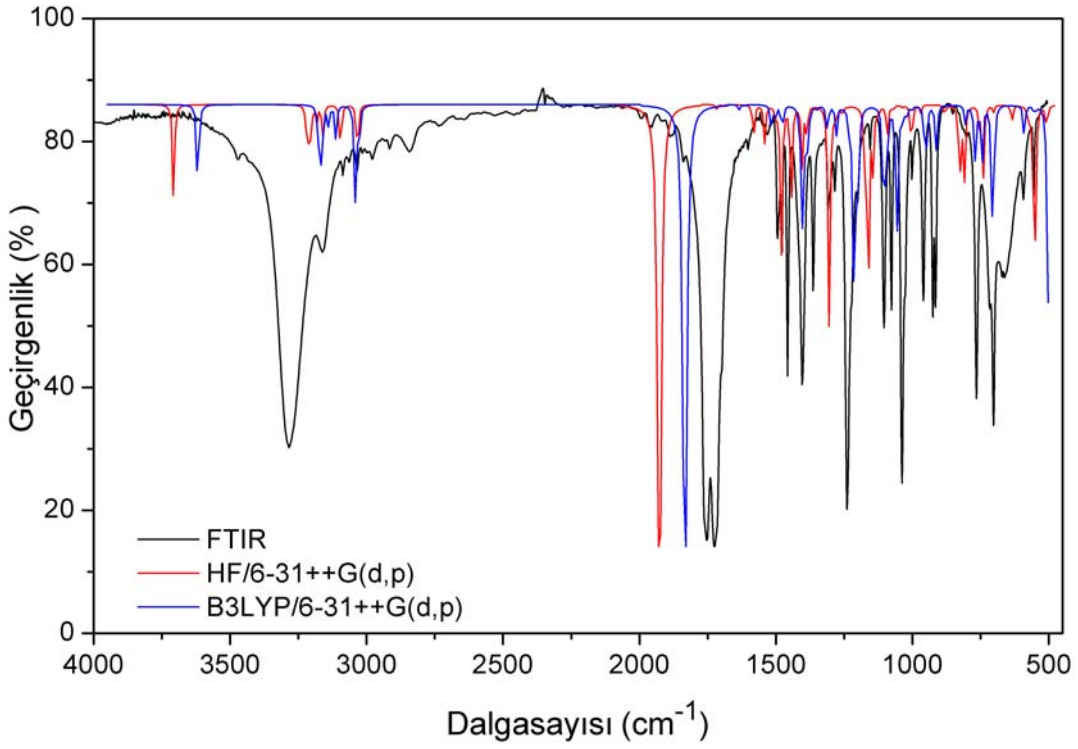
(a)



(b)



(c)

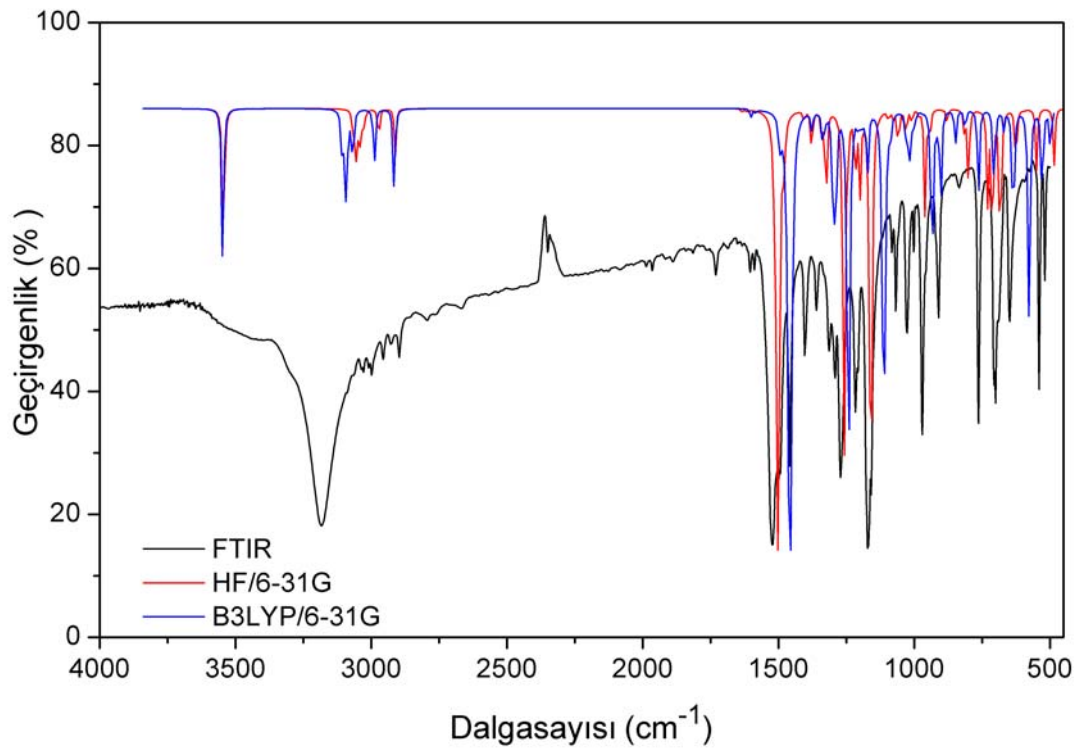


(d)

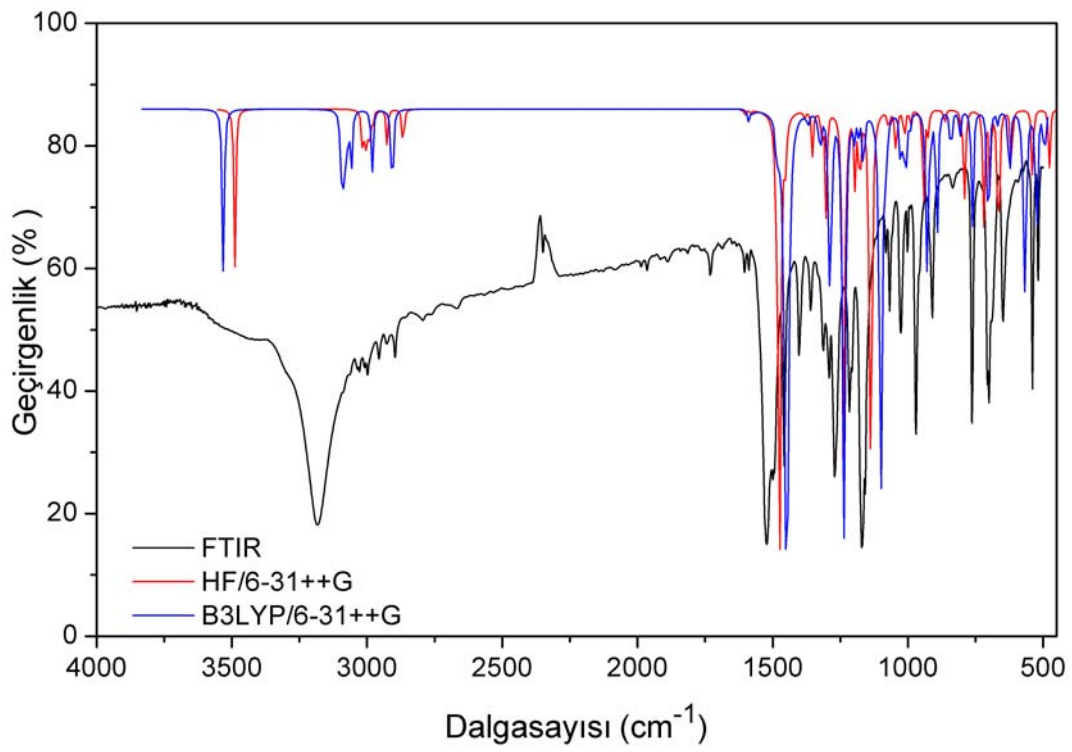
Şekil 5.2a-d. (rac)-4-POO molekülünün deneysel [32] ve teorik titreşim spektrumları.

Tablo 5.4. (R)-4-POT molekülünün deneysel [5,32] ve teorik titreşim frekansları

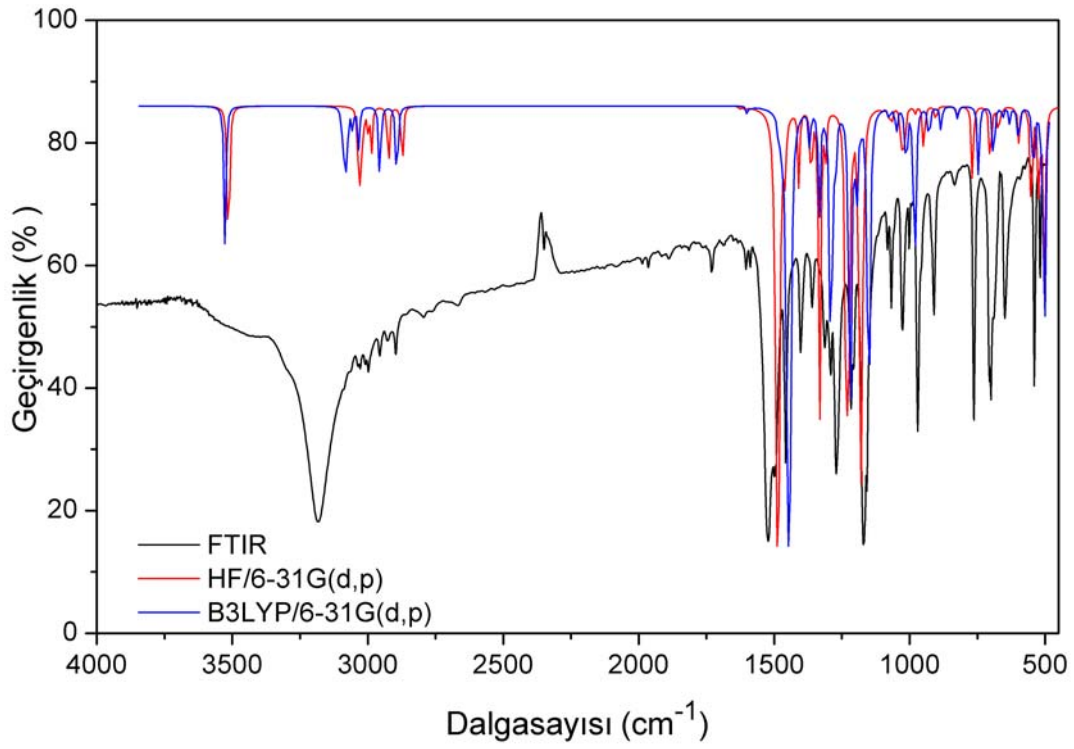
| Titreşim modlarının işaretlenmesi | Den. IR | HF | | | | B3LYP | | | |
|---|------------|-------|-------------|---------------|-----------------|-------|-------------|---------------|-----------------|
| | | 6-31G | 6-31 ++G | 6-31 G(dp) | 6-31++ G(dp) | 6-31G | 6-31 ++G | 6-31 G(dp) | 6-31++ G(dp) |
| N-H gerilme | 3183 | 3544 | 3489 | 3515 | 3722 | 3547 | 3532 | 3527 | 3619 |
| Halka C-H gerilme | - | 3065 | 3019 | 3036 | 3222 | 3107 | 3096 | 3092 | 3178 |
| Halka C-H gerilme | 3028 | 3053 | 3008 | 3028 | 3213 | 3095 | 3084 | 3083 | 3169 |
| Halka C-H gerilme | 2998 | 3043 | 2998 | 3019 | 3204 | 3085 | 3075 | 3075 | 3161 |
| CH ₂ asimetrik gerilme | - | 3038 | 2990 | 3010 | 3194 | 3076 | 3066 | 3067 | 3153 |
| Halka C-H gerilme | 2956 | 3034 | 2988 | 3000 | 3184 | 3068 | 3059 | 3056 | 3142 |
| Halka C-H gerilme | 2928 | 3025 | 2978 | 2987 | 3170 | 3067 | 3057 | 3033 | 3121 |
| CH ₂ simetrik gerilme | 2896 | 2972 | 2926 | 2923 | 3103 | 2988 | 2981 | 2955 | 3041 |
| C-H gerilme | 2794 | 2912 | 2866 | 2873 | 3048 | 2915 | 2907 | 2893 | 2975 |
| Hk. C-C gerilme, hk. C-H sall. | 1731 | 1635 | 1602 | 1628 | 1718 | 1601 | 1588 | 1600 | 1636 |
| Hk. C-C gerilme, hk. C-H sall. | 1604 | 1614 | 1582 | 1606 | 1694 | 1583 | 1571 | 1583 | 1618 |
| Halka C-H sallanma | 1588 | 1518 | 1490 | 1500 | 1584 | 1496 | 1486 | 1482 | 1516 |
| CH ₂ makaslama | - | 1513 | 1488 | 1492 | 1579 | 1489 | 1477 | 1469 | 1503 |
| C-H, N-H sall., C-N gerilme | 1522 | 1502 | 1475 | 1486 | 1570 | 1462 | 1452 | 1449 | 1482 |
| Hk. C-H ve C-H sallanma | 1493 | 1479 | 1451 | 1459 | 1541 | 1455 | 1447 | 1442 | 1475 |
| CH ₂ dalg.,hk. C-H ve N-H sall. | 1458 | 1406 | 1383 | 1409 | 1490 | 1376 | 1370 | 1369 | 1402 |
| CH ₂ dalg.,hk. C-H ve N-H sall. | 1403 | 1377 | 1353 | 1363 | 1443 | 1338 | 1330 | 1334 | 1365 |
| CH ₂ ,halk C-H ve C-H sall. | 1360 | 1341 | 1319 | 1331 | 1409 | 1329 | 1321 | 1313 | 1347 |
| CH ₂ dalg.,C-H ve N-H sall. | 1313 | 1325 | 1303 | 1310 | 1387 | 1297 | 1291 | 1291 | 1322 |
| CH ₂ dl.,C-H, N-H sal.,C-N ger. | 1291 | 1258 | 1238 | 1235 | 1308 | 1288 | 1282 | 1274 | 1307 |
| CH ₂ kıv.,hk.C-H, C-H sall. | 1271 | 1244 | 1224 | 1227 | 1296 | 1242 | 1237 | 1220 | 1251 |
| CH ₂ kıv., hetero C-halka C ger. halka C-H sallanma | 1216 | 1216 | 1196 | 1211 | 1284 | 1204 | 1199 | 1196 | 1225 |
| Hk. C-H., CH ₂ kıvrılma | - | 1200 | 1180 | 1188 | 1258 | 1190 | 1183 | 1182 | 1211 |
| CH ₂ kıv.,hk.C-H, C-H sall. | - | 1199 | 1178 | 1178 | 1246 | 1178 | 1172 | 1162 | 1191 |
| Hk. C-H, C-H ve N-H sallanma | - | 1162 | 1142 | 1167 | 1235 | 1172 | 1164 | 1151 | 1176 |
| CH ₂ kıv.,hk.C-H, C-H ve N-H sallanma, C=S gerilme | 1171 | 1158 | 1137 | 1102 | 1168 | 1112 | 1100 | 1145 | 1174 |
| Hk. C-H, C-H ve CH ₂ sallanma | 1082 | 1095 | 1075 | 1075 | 1139 | 1088 | 1081 | 1075 | 1102 |
| Halka düzlem dışı bükülme | 1068 | 1077 | 1067 | 1064 | 1127 | 1033 | 1029 | 1050 | 1076 |
| Hk.dz.d.bük., CH ₂ sal.,C-N ger. | - | 1059 | 1044 | 1031 | 1091 | 1025 | 1019 | 1017 | 1042 |
| Halka düzlem dışı bükülme | - | 1044 | 1035 | 1019 | 1077 | 1014 | 1009 | 1011 | 1037 |
| Halka C-H ve CH ₂ sallanma | - | 1034 | 1016 | 1018 | 1076 | 1000 | 1001 | 981 | 1004 |
| Hk.C-H, N-H ve CH ₂ sallanma | 1026 | 1029 | 1012 | 1015 | 1072 | 997 | 993 | 979 | 1000 |
| Halka CCC açılı bükülmesi | 1002 | 1008 | 991 | 997 | 1060 | 969 | 977 | 968 | 999 |
| Halka düzlem dışı bükülme | 970 | 982 | 969 | 980 | 1037 | 934 | 931 | 943 | 979 |
| C-H sallanma, O-CH ₂ gerilme | - | 960 | 942 | 948 | 1003 | 919 | 918 | 900 | 952 |
| N-H sallanma, C-CH ₂ gerilme | 910 | 942 | 924 | 941 | 996 | 902 | 893 | 928 | 926 |
| Halka düzlem dışı bükülme | - | 897 | 884 | 903 | 956 | 851 | 849 | 884 | 905 |
| Hetero-Halka bükülme | - | 879 | 864 | 864 | 913 | 813 | 841 | 833 | 854 |
| Hetero-Halka bükülme | 834 | 815 | 800 | 824 | 872 | 848 | 808 | 824 | 844 |
| Halka düzlem dışı bükülme | 763 | 800 | 789 | 768 | 811 | 763 | 762 | 746 | 765 |
| Hk. dz. dışı bük.,N-H sallanma | 706 | 730 | 719 | 702 | 741 | 705 | 703 | 690 | 707 |
| Hk. dd.bük.,N-H, CH ₂ sall. | 700 | 712 | 697 | 673 | 710 | 670 | 667 | 657 | 674 |
| Hk.C-H,C-H,N-H ve CH ₂ sall. | 648 | 683 | 665 | 659 | 694 | 635 | 625 | 631 | 644 |
| Halka açılı bükülmesi | - | 633 | 622 | 610 | 645 | 625 | 622 | 610 | 625 |
| N-H sallanma | - | 625 | 617 | 596 | 631 | 581 | 578 | 598 | 613 |
| Hetero-halka dalg., CH ₂ sall. | 540 | 595 | 585 | 551 | 580 | 576 | 566 | 543 | 556 |
| Hk. dz. dışı bük.,N-H sallanma | 514 | 549 | 540 | 523 | 550 | 528 | 525 | 513 | 525 |
| Hetero-halka açılı bükülmesi | 465 | 484 | 477 | 503 | 529 | 498 | 495 | 503 | 514 |



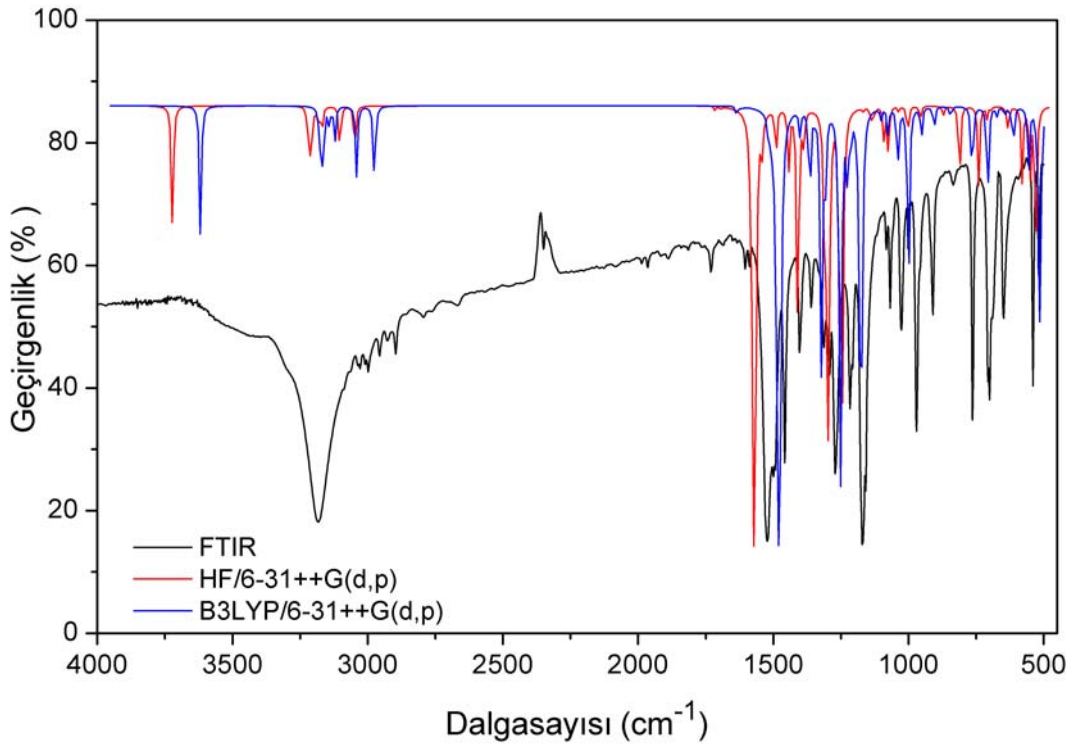
(a)



(b)



(c)

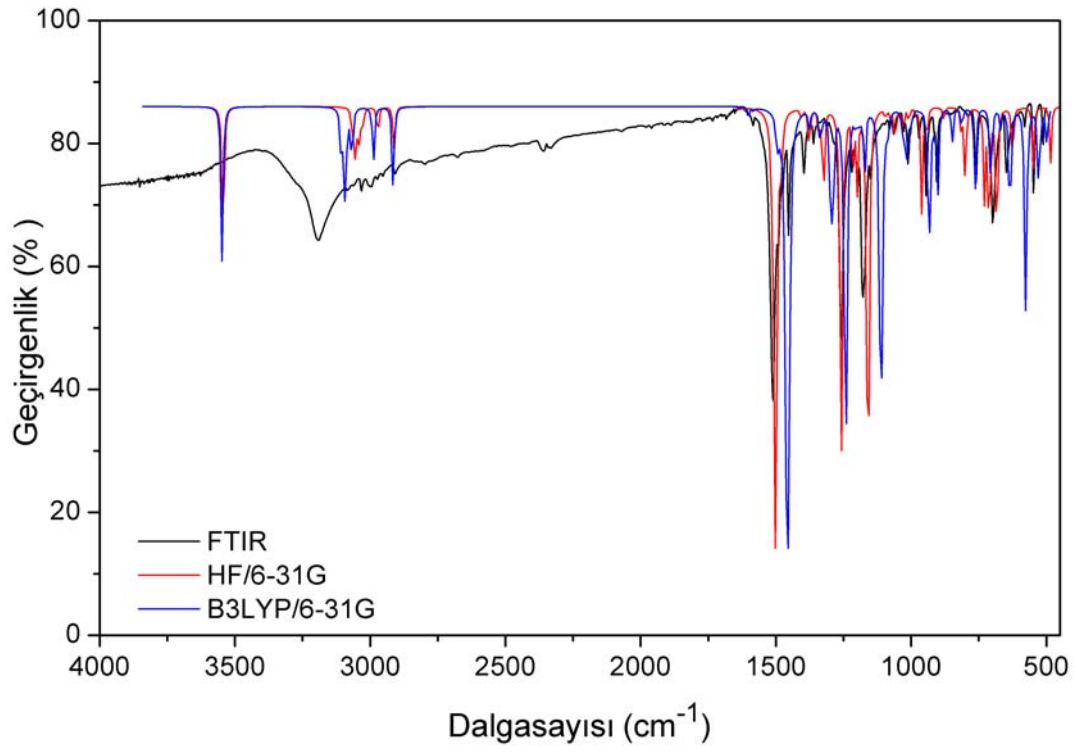


(d)

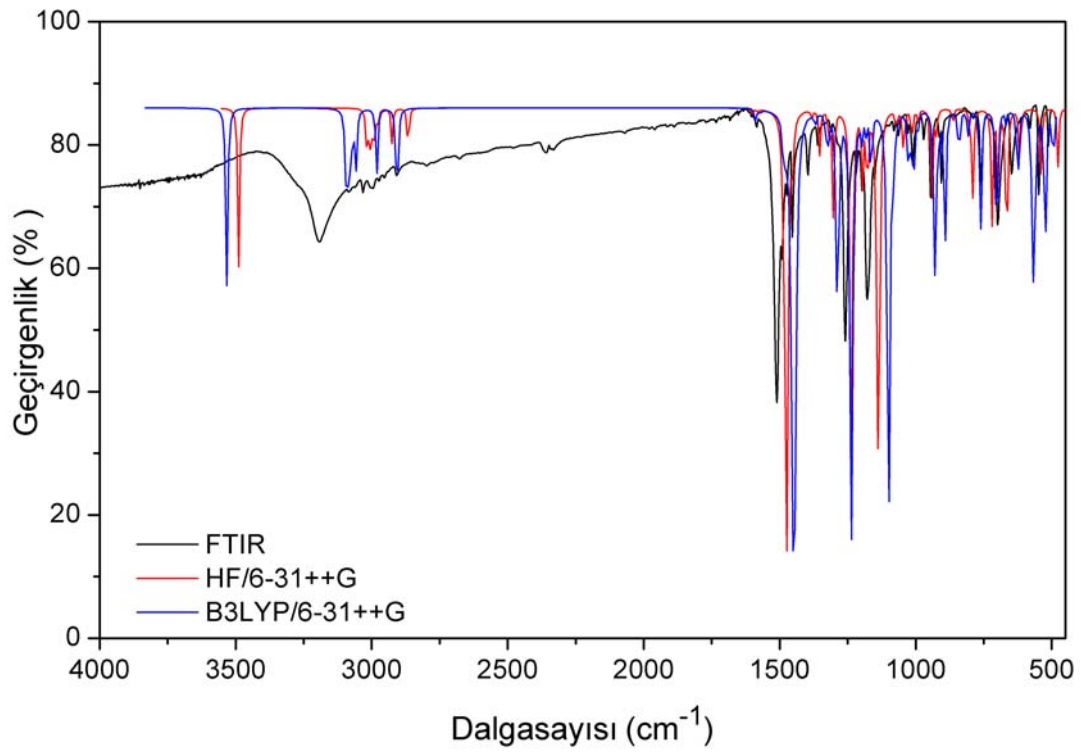
Şekil 5.3a-d. (R)-4-POT molekülünün deneysel [32] ve teorik titreşim spektrumları.

Tablo 5.5. (rac)-4-POT molekülünün deneysel [5,32] ve teorik titreşim frekansları

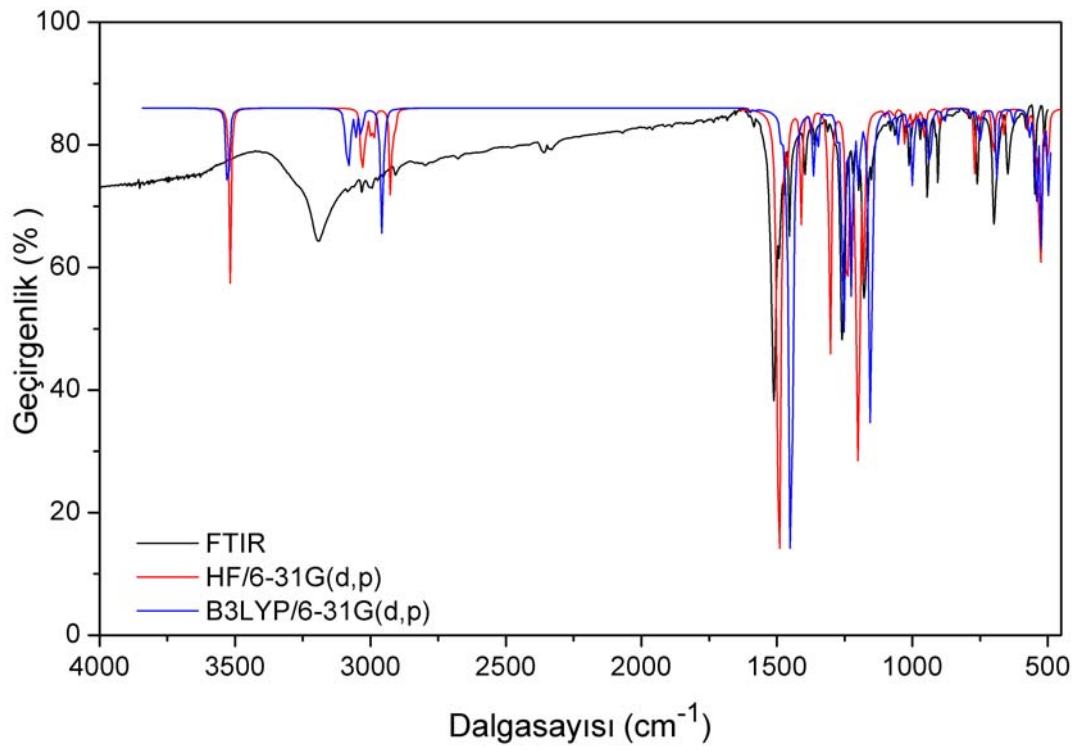
| Titreşim modlarının işaretlenmesi | Den. IR | HF | | | | B3LYP | | | |
|---|------------|-------|-------------|---------------|-----------------|-------|-------------|---------------|-----------------|
| | | 6-31G | 6-31 ++G | 6-31 G(dp) | 6-31++ G(dp) | 6-31G | 6-31 ++G | 6-31 G(dp) | 6-31++ G(dp) |
| N-H gerilme | 3191 | 3544 | 3489 | 3518 | 3725 | 3547 | 3532 | 3526 | 3622 |
| Halka C-H gerilme | - | 3065 | 3019 | 3036 | 3221 | 3107 | 3096 | 3091 | 3178 |
| Halka C-H gerilme | 3086 | 3053 | 3008 | 3026 | 3212 | 3095 | 3084 | 3082 | 3169 |
| Halka C-H gerilme | 3032 | 3043 | 2997 | 3017 | 3203 | 3085 | 3075 | 3074 | 3160 |
| CH ₂ asimetric gerilme | - | 3038 | 2990 | 3009 | 3194 | 3076 | 3066 | 3066 | 3153 |
| Halka C-H gerilme | - | 3034 | 2988 | 2999 | 3182 | 3067 | 3059 | 3053 | 3138 |
| Halka C-H gerilme | 2996 | 3025 | 2978 | 2988 | 3172 | 3067 | 3056 | 3033 | 3120 |
| CH ₂ simetric gerilme | 2968 | 2972 | 2926 | 2926 | 3104 | 2988 | 2981 | 2960 | 3044 |
| C-H gerilme | 2908 | 2912 | 2866 | 2910 | 3088 | 2915 | 2907 | 2948 | 3031 |
| Hk. C-C gerilme, hk. C-H sall. | 1734 | 1635 | 1602 | 1628 | 1717 | 1601 | 1588 | 1599 | 1635 |
| Hk. C-C gerilme, hk. C-H sall. | - | 1614 | 1582 | 1606 | 1694 | 1583 | 1571 | 1582 | 1618 |
| Halka C-H sallanma | 1584 | 1518 | 1490 | 1500 | 1585 | 1496 | 1486 | 1483 | 1518 |
| CH ₂ makaslama | - | 1513 | 1488 | 1493 | 1579 | 1489 | 1477 | 1467 | 1500 |
| C-H, N-H sall., C-N gerilme | 1511 | 1502 | 1475 | 1491 | 1575 | 1462 | 1452 | 1449 | 1485 |
| Hk. C-H ve C-H sallanma | 1492 | 1479 | 1451 | 1459 | 1541 | 1455 | 1446 | 1444 | 1476 |
| CH ₂ dalg.,hk. C-H ve N-H sall. | 1474 | 1406 | 1383 | 1409 | 1490 | 1376 | 1370 | 1365 | 1396 |
| CH ₂ dalg.,hk. C-H ve N-H sall. | 1454 | 1377 | 1353 | 1372 | 1451 | 1338 | 1330 | 1349 | 1380 |
| CH ₂ ,halk C-H ve C-H sall. | 1396 | 1341 | 1319 | 1315 | 1393 | 1329 | 1321 | 1315 | 1350 |
| CH ₂ dalg.,C-H ve N-H sall. | 1361 | 1325 | 1303 | 1304 | 1379 | 1297 | 1291 | 1279 | 1311 |
| CH ₂ dl.,C-H, N-H sal.,C-N ger. | 1259 | 1258 | 1238 | 1241 | 1314 | 1288 | 1282 | 1254 | 1282 |
| CH ₂ kiv.,hk.C-H, C-H sall. | 1219 | 1244 | 1224 | 1225 | 1298 | 1242 | 1237 | 1223 | 1255 |
| CH ₂ kiv., hetero C-halka C ger. halka C-H sallanma | 1198 | 1216 | 1196 | 1203 | 1273 | 1204 | 1199 | 1197 | 1227 |
| Hk. C-H., CH ₂ kıvrırma | - | 1200 | 1180 | 1195 | 1265 | 1190 | 1183 | 1168 | 1197 |
| CH ₂ kiv.,hk.C-H, C-H sall. | - | 1199 | 1178 | 1178 | 1246 | 1178 | 1172 | 1166 | 1196 |
| Hk. C-H, C-H ve N-H sallanma | - | 1162 | 1142 | 1170 | 1238 | 1172 | 1164 | 1154 | 1179 |
| CH ₂ kiv.,hk.C-H, C-H ve N-H sallanma, C=S gerilme | 1178 | 1158 | 1137 | 1099 | 1165 | 1112 | 1100 | 1145 | 1175 |
| Hk. C-H, C-H ve CH ₂ sallanma | 1151 | 1095 | 1075 | 1074 | 1138 | 1088 | 1081 | 1075 | 1102 |
| Halka düzlem dışı bükülme | 1064 | 1077 | 1067 | 1065 | 1127 | 1033 | 1029 | 1050 | 1079 |
| Hk.dz.d.bük., CH ₂ sal.,C-N ger. | | 1059 | 1044 | 1027 | 1086 | 1025 | 1019 | 1018 | 1042 |
| Halka düzlem dışı bükülme | | 1044 | 1035 | 1018 | 1078 | 1014 | 1009 | 998 | 1025 |
| Halka C-H ve CH ₂ sallanma | | 1034 | 1016 | 1016 | 1073 | 1000 | 1001 | 978 | 1004 |
| Hk.C-H, N-H ve CH ₂ sallanma | 1011 | 1029 | 1012 | 997 | 1058 | 997 | 993 | 968 | 1000 |
| Halka CCC açılı bükülmesi | | 1008 | 991 | 994 | 1054 | 969 | 977 | 963 | 984 |
| Halka düzlem dışı bükülme | 971 | 982 | 969 | 979 | 1036 | 934 | 931 | 940 | 978 |
| C-H sallanma, O-CH ₂ gerilme | | 960 | 942 | 954 | 1008 | 919 | 919 | 936 | 957 |
| N-H sallanma, C-CH ₂ gerilme | 945 | 942 | 924 | 938 | 994 | 902 | 893 | 897 | 925 |
| Halka düzlem dışı bükülme | | 897 | 884 | 901 | 954 | 852 | 849 | 883 | 903 |
| Hetero-Halka bükülme | | 879 | 864 | 860 | 911 | 848 | 841 | 828 | 853 |
| Hetero-Halka bükülme | 906 | 815 | 801 | 789 | 838 | 813 | 808 | 782 | 803 |
| Halka düzlem dışı bükülme | 760 | 800 | 789 | 769 | 810 | 763 | 762 | 753 | 766 |
| Hk. dz. dışı bük.,N-H sallanma | | 730 | 719 | 748 | 790 | 705 | 703 | 744 | 764 |
| Hk. dd.bük.,N-H, CH ₂ sall. | 699 | 712 | 697 | 701 | 741 | 670 | 667 | 688 | 708 |
| Hk.C-H,C-H,N-H ve CH ₂ sall. | 648 | 683 | 665 | 661 | 695 | 635 | 625 | 627 | 640 |
| Halka açılı bükülmesi | | 633 | 622 | 609 | 644 | 625 | 622 | 609 | 625 |
| N-H sallanma | | 625 | 617 | 575 | 607 | 581 | 578 | 569 | 583 |
| Hetero-halka dalg., CH ₂ sall. | 580 | 595 | 585 | 544 | 575 | 576 | 566 | 543 | 556 |
| Hk. dz. dışı bük.,N-H sallanma | 548 | 549 | 540 | 528 | 553 | 528 | 525 | 523 | 530 |
| Hetero-halka açılı bükülmesi | 512 | 484 | 477 | 500 | 527 | 498 | 495 | 495 | 503 |



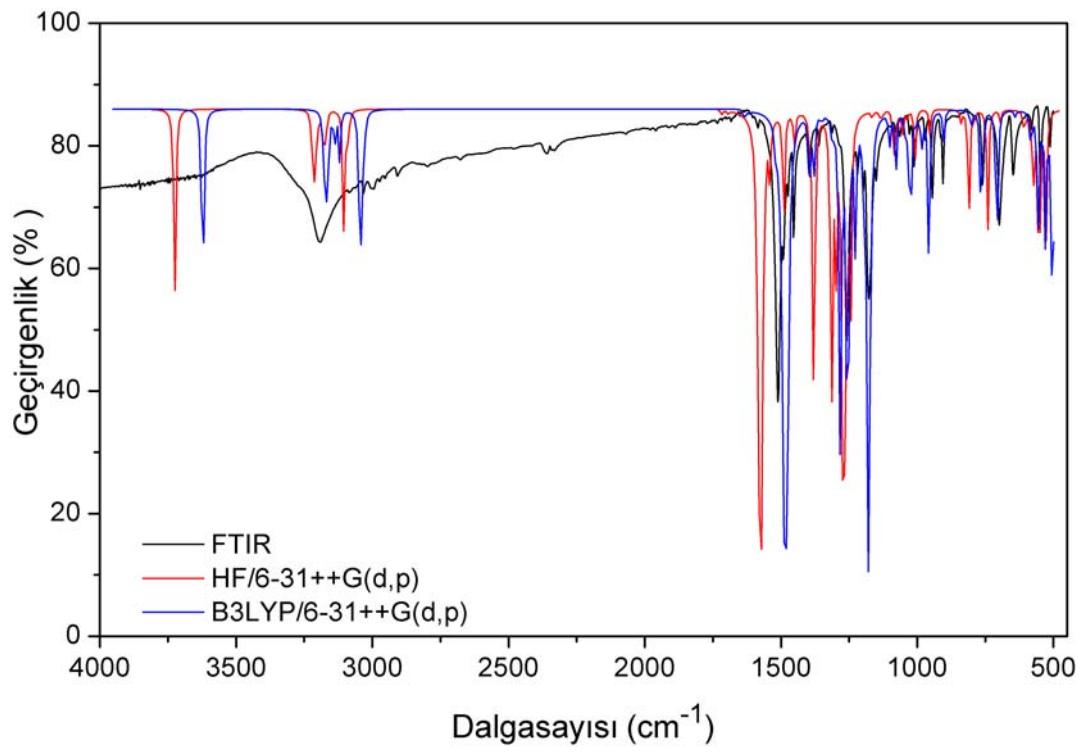
(a)



(b)



(c)

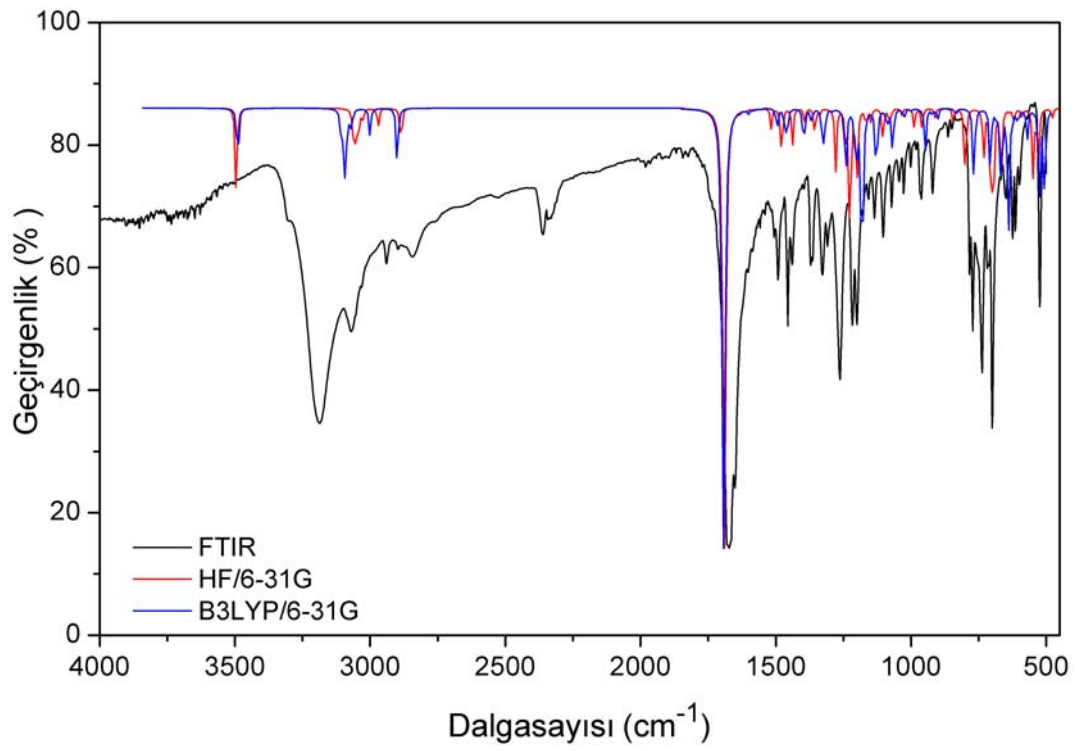


(d)

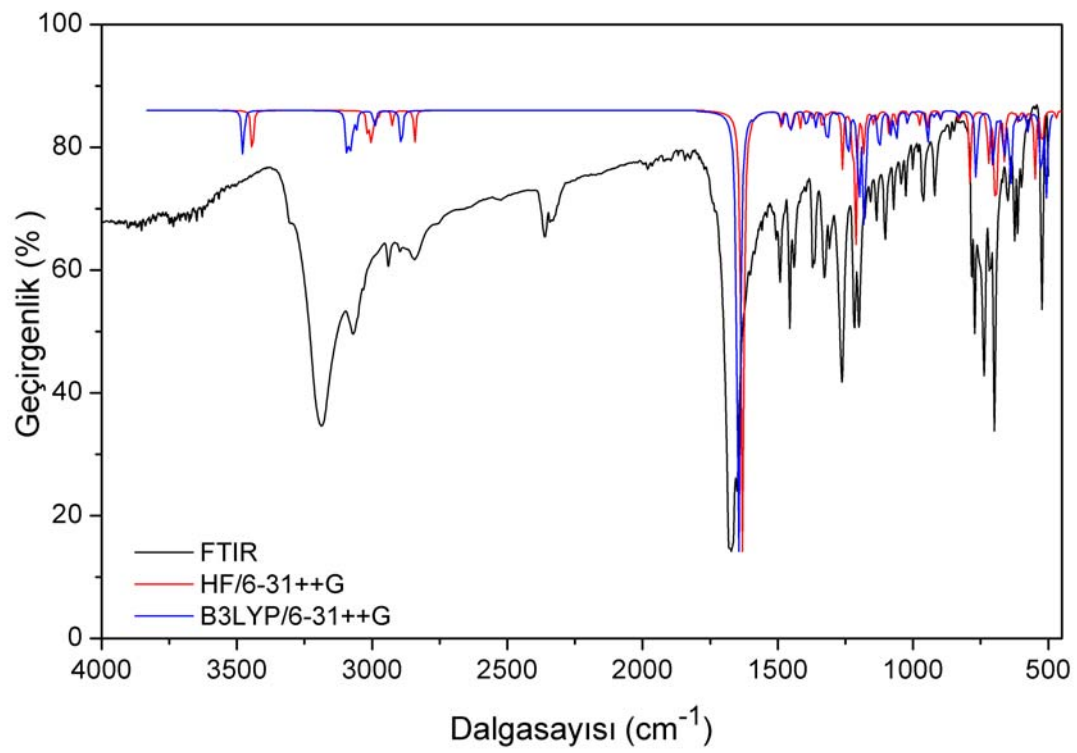
Şekil 5.4a-d. (rac)-4-POT molekülünün deneysel [32] ve teorik titreşim spektrumları.

Tablo 5.6. (R)-4-PTO molekülünün deneysel [6,32] ve teorik titreşim frekansları

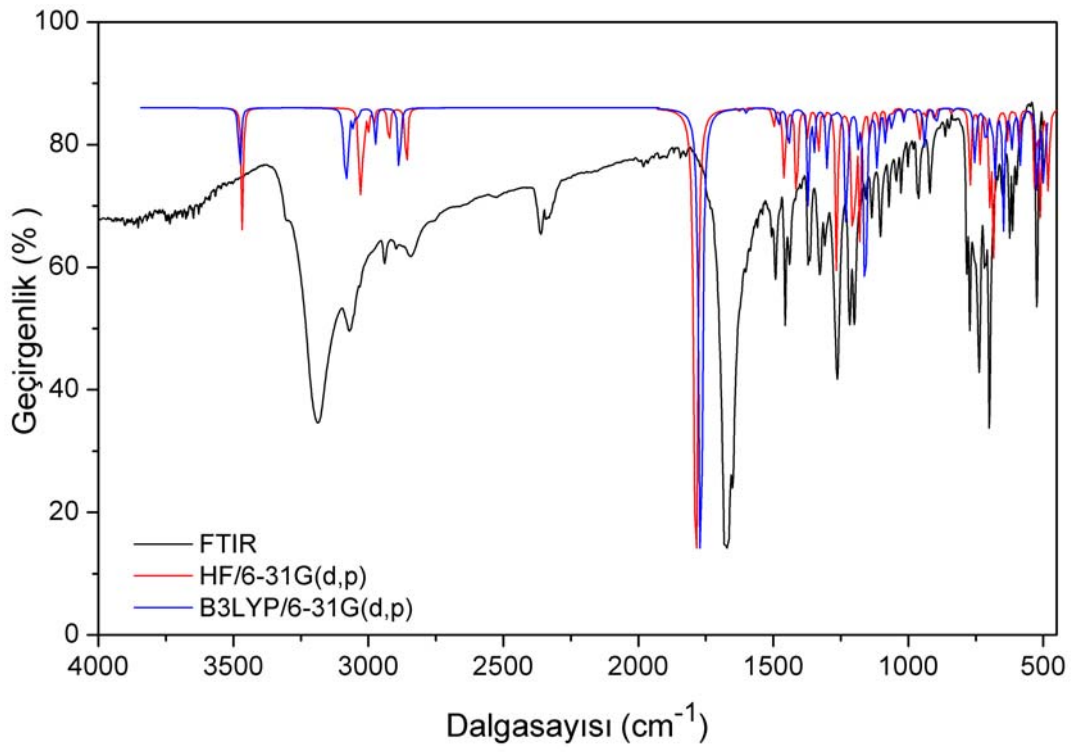
| Titreşim modlarının işaretlenmesi | Den. IR | HF | | | | B3LYP | | | |
|---|------------|-------|-------------|---------------|-----------------|-------|-------------|---------------|-----------------|
| | | 6-31G | 6-31 ++G | 6-31 G(dp) | 6-31++ G(dp) | 6-31G | 6-31 ++G | 6-31 G(dp) | 6-31++ G(dp) |
| N-H gerilme | 3189 | 3495 | 3443 | 3467 | 3672 | 3490 | 3477 | 3476 | 3571 |
| Halka C-H simetrik gerilme | 3070 | 3064 | 3018 | 3035 | 3221 | 3105 | 3095 | 3090 | 3177 |
| Halka C-H asimetrik gerilme | - | 3053 | 3007 | 3028 | 3213 | 3094 | 3083 | 3082 | 3168 |
| Halka C-H asimetrik gerilme | - | 3043 | 2997 | 3018 | 3203 | 3084 | 3074 | 3074 | 3160 |
| CH ₂ asimetrik gerilme | - | 3037 | 2990 | 3008 | 3193 | 3075 | 3065 | 3065 | 3151 |
| Halka C-H asimetrik gerilme | - | 3033 | 2987 | 2999 | 3184 | 3072 | 3061 | 3055 | 3141 |
| Halka C-H asimetrik gerilme | - | 3025 | 2979 | 2979 | 3158 | 3067 | 3057 | 3039 | 3120 |
| CH ₂ simetrik gerilme | 2940 | 2971 | 2925 | 2924 | 3099 | 3001 | 2991 | 2975 | 3054 |
| Hetero-Halka C-H gerilme | 2843 | 2886 | 2842 | 2859 | 3035 | 2899 | 2892 | 2885 | 2969 |
| Halka C=O gerilme | 1672 | 1690 | 1630 | 1787 | 1862 | 1693 | 1645 | 1769 | 1775 |
| Halka C-C gerilme | 1651 | 1635 | 1602 | 1628 | 1717 | 1600 | 1588 | 1600 | 1636 |
| Halka C-C gerilme | - | 1614 | 1581 | 1605 | 1693 | 1583 | 1570 | 1582 | 1617 |
| C-H bükülme | - | 1517 | 1489 | 1499 | 1583 | 1495 | 1485 | 1482 | 1516 |
| C-H bük. ve CH ₂ mak. | 1492 | 1482 | 1456 | 1462 | 1547 | 1465 | 1456 | 1445 | 1478 |
| C-H bük. ve CH ₂ mak. | 1456 | 1475 | 1449 | 1454 | 1536 | 1458 | 1447 | 1439 | 1473 |
| C-H ve N-H bükülme | 1440 | 1438 | 1417 | 1414 | 1501 | 1397 | 1394 | 1370 | 1410 |
| C-H bükülme | 1371 | 1393 | 1371 | 1372 | 1453 | 1367 | 1360 | 1349 | 1383 |
| C-H, N-H bük. ve CH ₂ kıvrılma | 1328 | 1356 | 1335 | 1333 | 1412 | 1331 | 1324 | 1312 | 1346 |
| C-H ve N-H sallanma | 1309 | 1336 | 1315 | 1311 | 1388 | 1321 | 1316 | 1300 | 1333 |
| C-H sallanma, CH ₂ dalgalanma | 1263 | 1279 | 1261 | 1265 | 1340 | 1290 | 1283 | 1275 | 1308 |
| C-H sallanma, halka C-C ger. | - | 1242 | 1222 | 1210 | 1284 | 1241 | 1240 | 1229 | 1263 |
| C-N gerilme, C-H sallanma | 1216 | 1225 | 1211 | 1198 | 1271 | 1204 | 1201 | 1185 | 1217 |
| C-C gerilme, C-H sallanma | 1200 | 1201 | 1183 | 1180 | 1250 | 1188 | 1182 | 1160 | 1193 |
| Halka C-H sallanma | - | 1198 | 1178 | 1165 | 1234 | 1181 | 1180 | 1159 | 1190 |
| C-H sallanma, CH ₂ kıvrılma | 1157 | 1166 | 1148 | 1142 | 1209 | 1178 | 1171 | 1144 | 1174 |
| C-H sallanma, CH ₂ kıvrılma | 1135 | 1148 | 1131 | 1109 | 1175 | 1128 | 1125 | 1114 | 1144 |
| C-N gerilme, halka C-H sall. | 1103 | 1103 | 1087 | 1078 | 1144 | 1088 | 1082 | 1085 | 1111 |
| C-H ve N-H sall, CH ₂ kıvrılma | - | 1080 | 1063 | 1061 | 1121 | 1068 | 1063 | 1060 | 1086 |
| Halka C-H dz. dışı bükülme | 1072 | 1073 | 1060 | 1017 | 1076 | 1026 | 1020 | 1016 | 1040 |
| Halka C-H dz. dışı bükülme | - | 1044 | 1035 | 1015 | 1072 | 999 | 1001 | 979 | 1004 |
| Halka C-H bükülme | 1027 | 1033 | 1015 | 997 | 1059 | 997 | 993 | 967 | 998 |
| Halka CCC bükülme | 1001 | 1007 | 990 | 979 | 1036 | 969 | 976 | 944 | 979 |
| Halka C-H dalgalanma | - | 988 | 977 | 959 | 1017 | 947 | 947 | 938 | 966 |
| CH ₂ kıvrılma | 962 | 959 | 946 | 937 | 993 | 921 | 922 | 899 | 926 |
| N-H ve C-H ₂ sallanma | 920 | 911 | 897 | 903 | 957 | 902 | 901 | 895 | 920 |
| Halka C-H dalgalanma | 863 | 898 | 886 | 864 | 913 | 851 | 848 | 833 | 855 |
| C-C-N bükülme | 783 | 843 | 830 | 839 | 888 | 835 | 831 | 833 | 853 |
| Halka C-H dalgalanma | 772 | 800 | 790 | 771 | 816 | 768 | 766 | 752 | 771 |
| Hk C-H düzlem dışı bükülme | 737 | 731 | 721 | 734 | 775 | 707 | 703 | 712 | 729 |
| S-C ger., hk. C-H ve N-H dal. | 718 | 706 | 697 | 705 | 745 | 686 | 684 | 689 | 707 |
| S-C=O-N dalgalanma | 700 | 697 | 689 | 696 | 736 | 667 | 664 | 678 | 696 |
| S-C=O-N dalg., CH ₂ sallanma | 649 | 667 | 661 | 682 | 719 | 640 | 640 | 646 | 660 |
| Halka bükülme | 624 | 634 | 624 | 634 | 670 | 625 | 623 | 617 | 635 |
| Halka C-Hetero hakla bük. | 614 | 619 | 611 | 608 | 643 | 605 | 603 | 607 | 623 |
| CH ₂ sall., C-N-C bükülme | 599 | 590 | 583 | 591 | 625 | 570 | 574 | 584 | 600 |
| N-H sallanma | - | 548 | 549 | 531 | 560 | 525 | 526 | 522 | 533 |
| N-H sallanma, halka C-H dal. | 524 | 529 | 523 | 511 | 538 | 506 | 505 | 498 | 509 |
| N-C-S ve C-C-S bükülme | 498 | 478 | 471 | 480 | 507 | 461 | 462 | 466 | 479 |



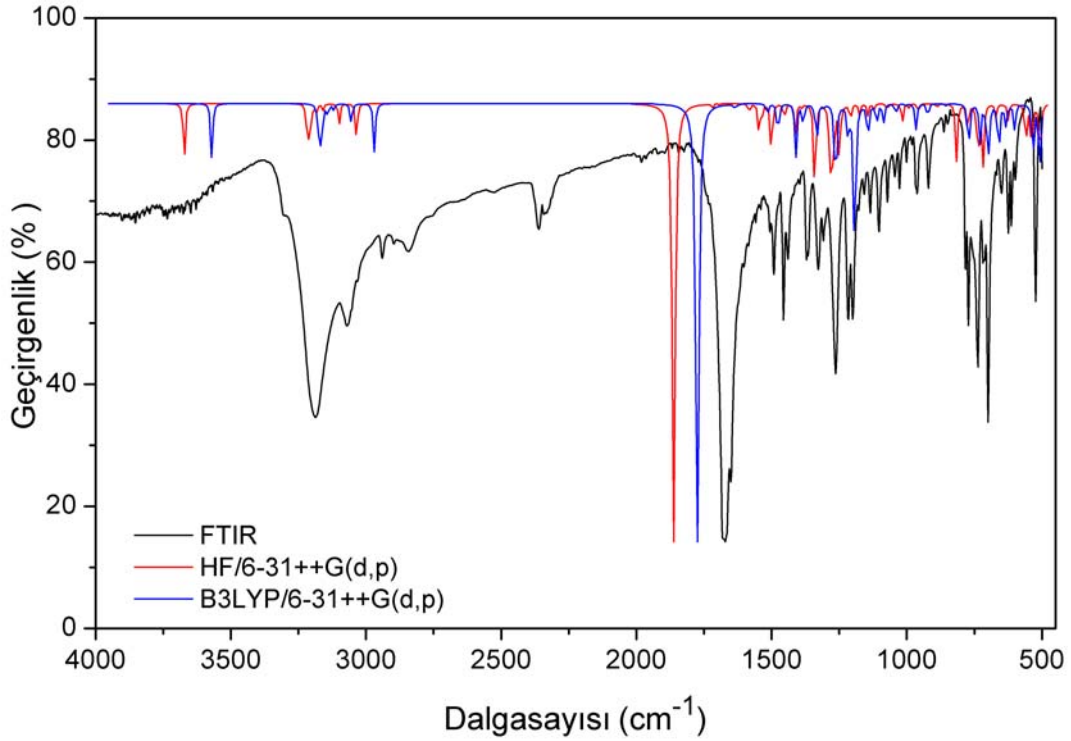
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 5.5a-d. (R)-4-PTO molekülünün deneysel [32] ve teorik titreşim spektrumları.

6.1. Kırılma İndisi (n) ve Sönüm Katsayısı (k)

Kompleks kırılma indisi reel ve imajiner kırılma indislerinin toplamıdır.

$$\tilde{n} = n + ik \quad (6.1)$$

Burada reel kırılma indisi n , imajiner kırılma indisi ise k ile ifade edilir ve sönüm katsayısı olarak adlandırılır. Kırılma indisi n optiksel materyallerin dizaynı için önemli bir parametredir. Bu indis daha büyük değerlerde optiksel materyaller için değerli bilgiler içerir. Kırılma indisindeki değişimler optiksel materyallerin optiksel özelliklerinin kontrolü için önemlidir. Sönüm katsayısı aşağıdaki eşitlikle verilir [57].

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (6.2)$$

Burada α soğurma katsayısı ve λ dalga boyudur. Sonuç olarak kırılma indisi n ve sönüm katsayısı k değerlerini bulmak için T geçirgenlik ve R yansımaya katsayıları kullanılır [58-60].

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (6.3)$$

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (6.4)$$

Bu ifadeler tekrar düzenlendiğinde,

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (6.5)$$

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2} \right] \quad (6.6)$$

ifadeleri elde edilir. Burada d ince filmin kalınlığı gösterir. Geçirgenlik spektrumunda ardarda gelen maksimum/minimum girişim saçaklarındaki λ_1 ve λ_2 dalga boylarından filmin kalınlığı yaklaşık olarak hesaplanılabilir [61-62-64].

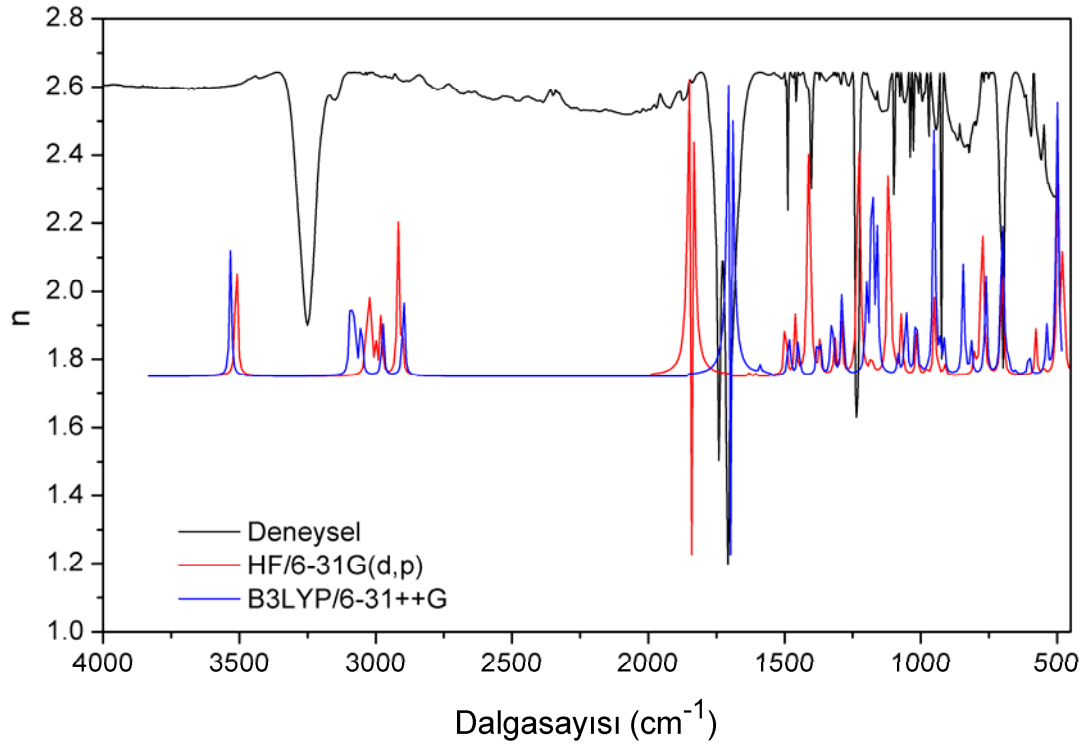
$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_2 \lambda_1 - n_1 \lambda_2)} \quad (6.7)$$

Bu denkleme göre 4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on ile kükürtlü analoglarının FTIR spektrumlarından film kalınlıkları iyi bir yaklaşım ile bulunmaktadır. Ayrıca bulunan bu film kalınlıkları teoriksel optiksel sabitlerin elde edilmesinde kullanıldı. Bu film kalınlıkları Tablo 6.2’de verildi.

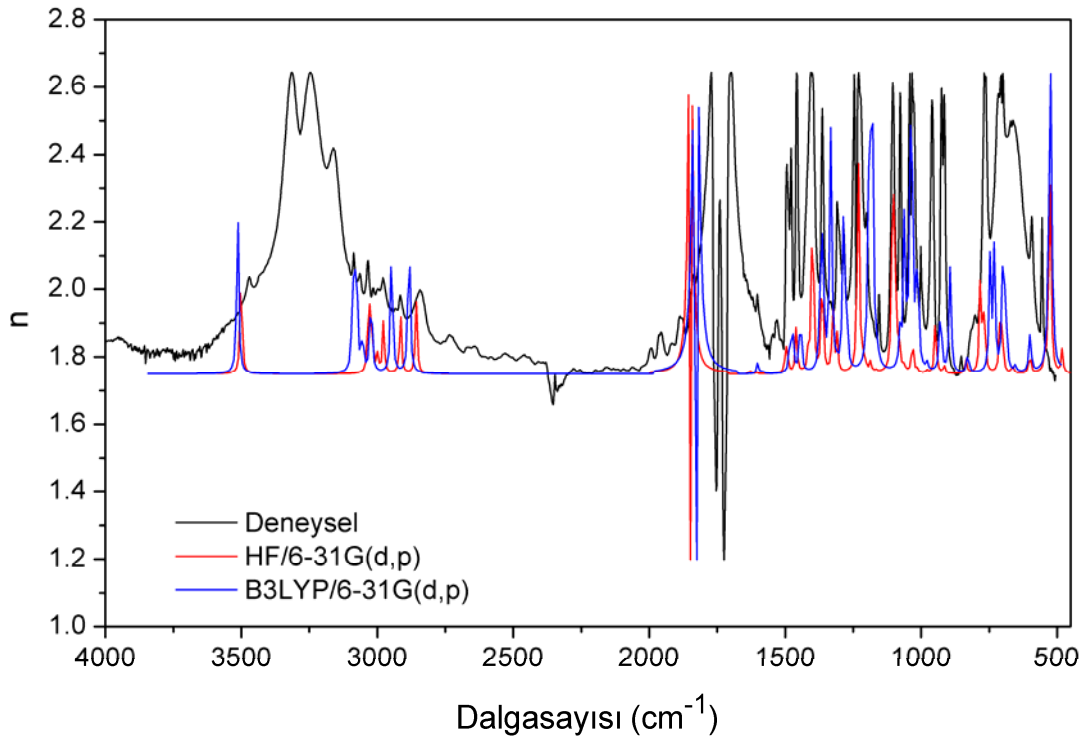
Tablo 6.2. 4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on ve kükürtlü analoglarının film kalınlıkları.

| Molekül | Film kalınlığı (μm) |
|-------------|----------------------------------|
| (R)-4-POO | 140 |
| (rac)-4-POO | 110 |
| (R)-4-POT | 110 |
| (rac)-4-POT | 90 |
| (R)-4-PTO | 110 |

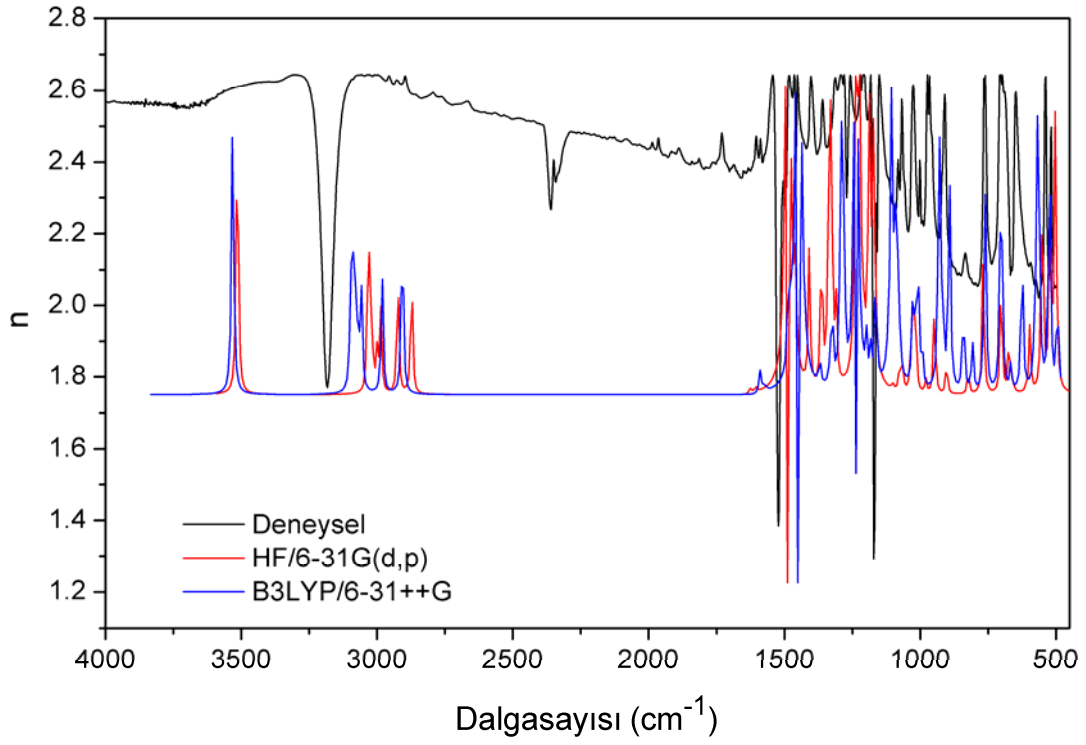
Tablo 6.1’de verilen optiksel sabitlerin ortalama sapma değerleri göz önüne alınarak deneysel sonuçlarla en iyi uyumu gösteren teorik modellerin kırılma indislerine ve sönüm katsayılarına göre grafikleri Şekil 6.1-6.10’da verildi. 4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on ile kükürtlü analoglarında kırılma indisi artan dalga sayısına göre değişmektedir. Bu değişim moleküler yapıya bağlı olarak farklılık göstermektedir. Bununla beraber 4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on ile kükürtlü analoglarında en küçük kırılma indisi gösteren pikler moleküler yapıya bağlı olarak değişmektedir. R ve rac-4-POO ile R ve rac-4-PTO moleküllerinde en küçük kırılma indisi C=O modunda pik verirken R ve rac-4-POT moleküllerinde ise C=S modunda pik vermiştir. Bu modlar tüm teorik sonuçlardaki en küçük kırılma indisi değerlerini de göstermektedir. Teorik sönüm katsayıları tüm moleküllerde birbirine yakın değerleri verirken bu durum deneysel sonuçlarda biraz farklı olarak elde edildi.



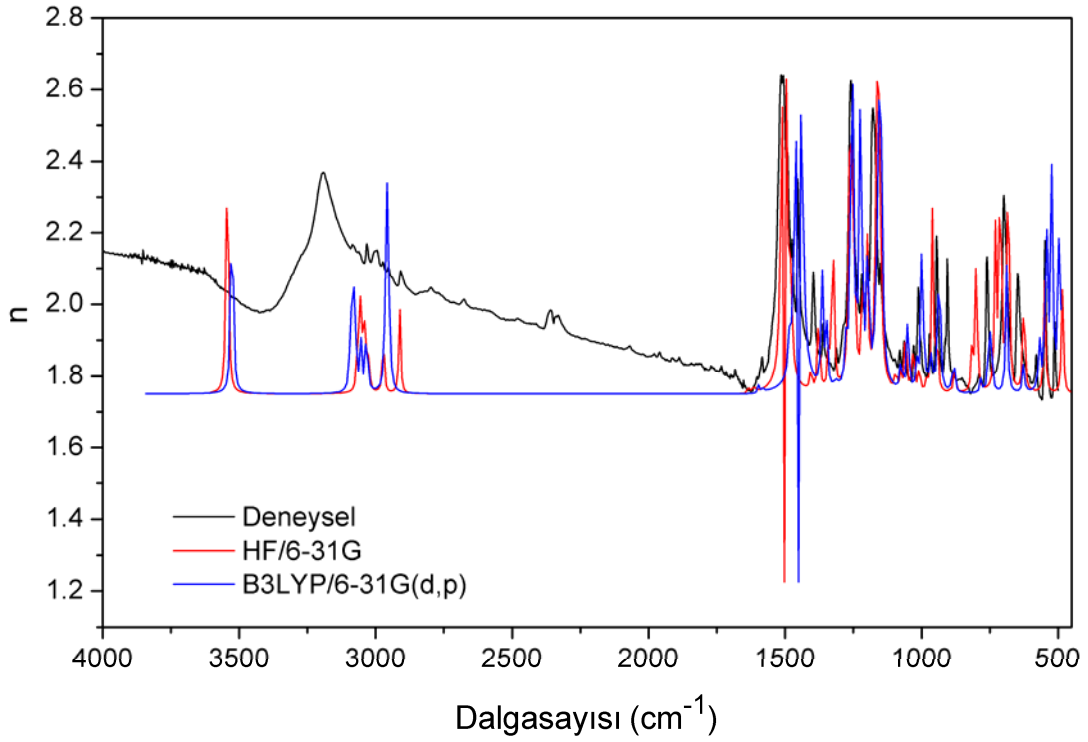
Şekil 6.1. (R)-4-POO molekülünün deneysel ve teorik kırılma indisleri.



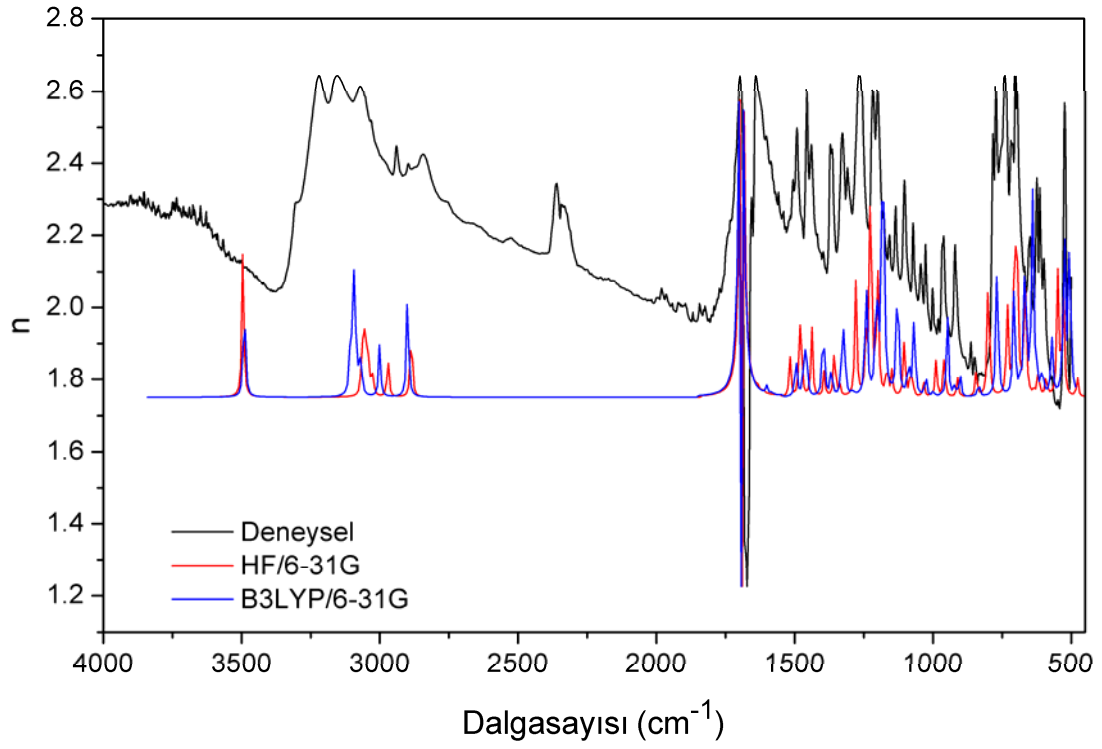
Şekil 6.2. (rac)-4-POO molekülünün deneysel ve teorik kırılma indisleri.



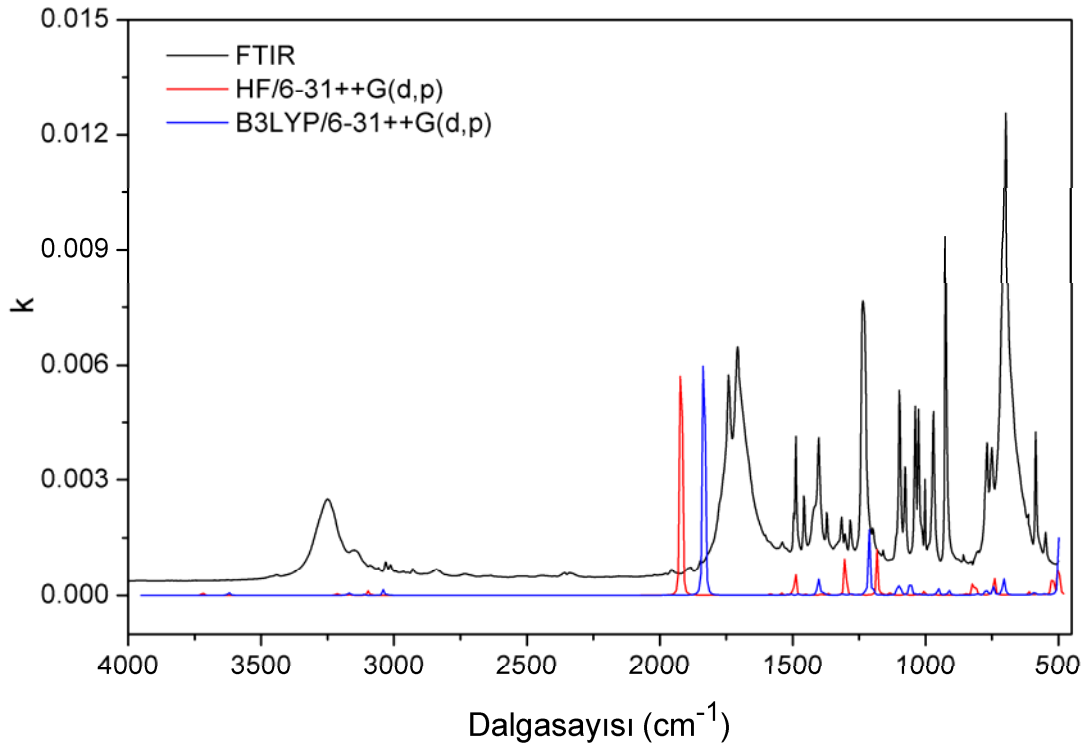
Şekil 6.3. (R)-4-POT molekülünün deneysel ve teorik kırılma indisleri.



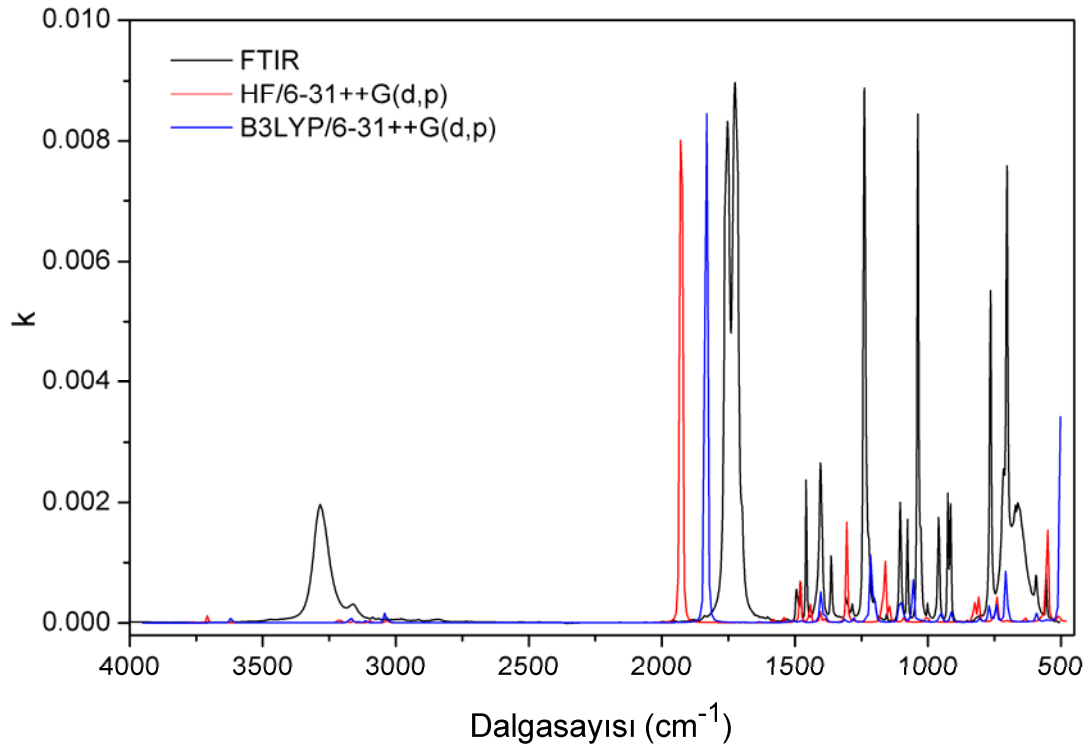
Şekil 6.4. (rac)-4-POT molekülünün deneysel ve teorik kırılma indisleri.



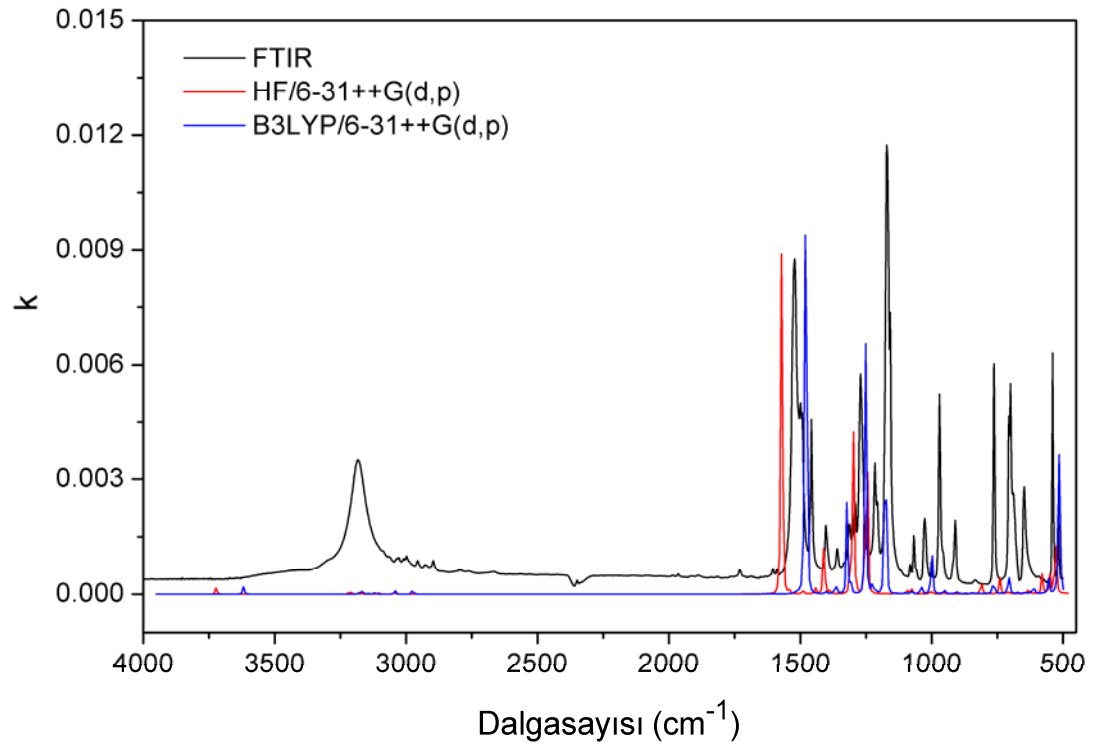
Şekil 6.5. (R)-4-PTO molekülünün deneysel ve teorik kırılma indisleri.



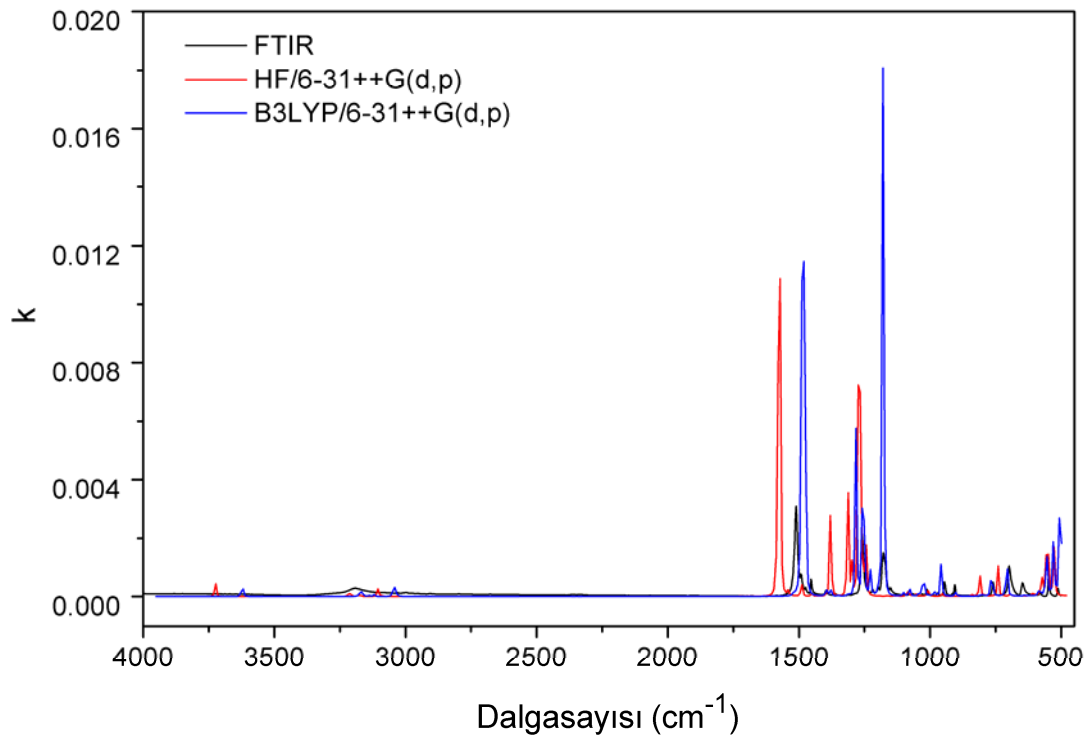
Şekil 6.6. (R)-4-POO molekülünün deneysel ve teorik sönüm katsayıları.



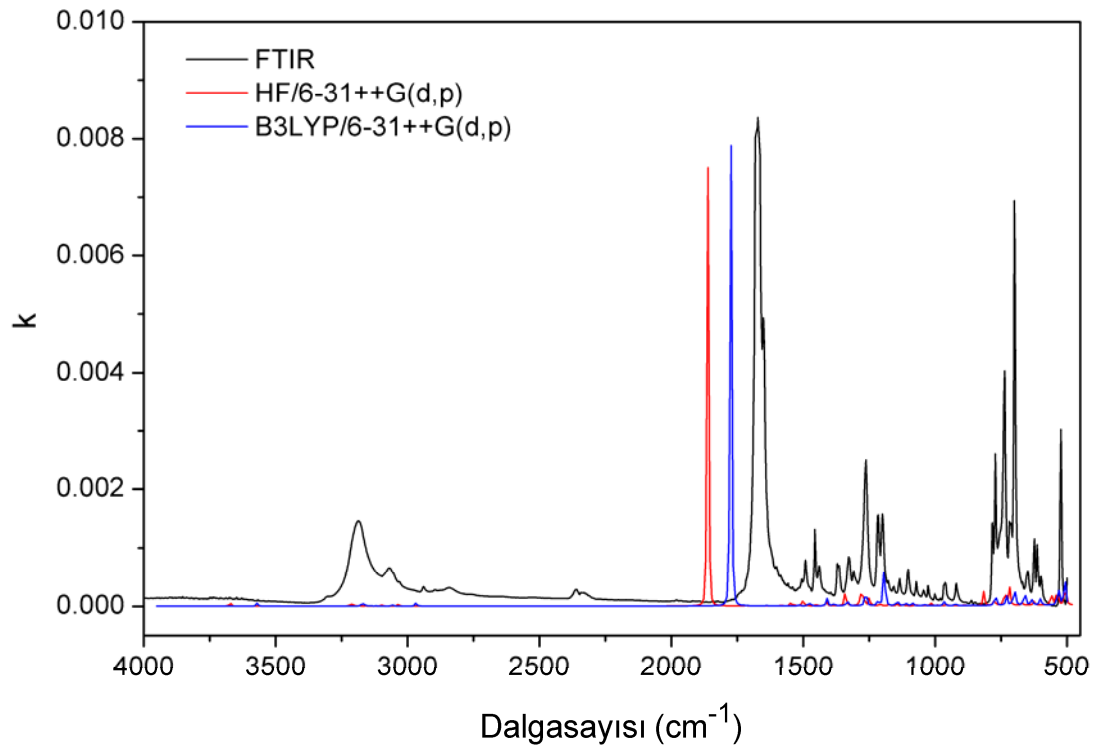
Şekil 6.7. (rac)-4-POO molekülünün deneysel ve teorik sönüm katsayıları.



Şekil 6.8. (R)-4-POT molekülünün deneysel ve teorik sönüm katsayıları.



Şekil 6.9. (rac)-4-POT molekülünün deneysel ve teorik sönüm katsayıları.



Şekil 6.10. (R)-4-PTO molekülünün deneysel ve teorik sönüm katsayıları.

Bununla birlikte moleküllere ait ince filmlerin kırılma indisleri Cauchy denklemi kullanılarak analiz edildi [57,61,65].

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (6.8)$$

Burada A , B ve C sayıları (6.5) ifadesindeki değerler kullanılarak 500-4000 cm^{-1} aralığında fit edilmesiyle elde edilen sabitlerdir. Cauchy denklemindeki A sonsuz dalga boyundaki kırılma indisini ifade eder. Deneysel ve teorik sonuçlar arasındaki en iyi uyumu gösteren A , B ve C Cauchy parametreleri Tablo 6.3’de verildi.

Tablo 6.3. 4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on ile kükürtlü analoglarının Cauchy parametreleri.

| Moleküller | Metotlar | A | B ($\times 10^{-8} \text{ cm}^2$) | C ($\times 10^{-16} \text{ cm}^4$) |
|-------------|------------------|------|--|---|
| (R)-4-POO | Deneysel | 2.42 | 2.22 | 2.15 |
| | HF/6-31G(d,p) | 1.56 | 4.73 | 3.22 |
| | B3LYP/6-31++G | 1.59 | 3.90 | 3.12 |
| (rac)-4-POO | Deneysel | 1.53 | 5.15 | 5.00 |
| | HF/6-31G(d,p) | 1.52 | 5.01 | 4.14 |
| | B3LYP/6-31G(d,p) | 1.56 | 4.37 | 3.90 |
| (R)-4-POT | Deneysel | 2.28 | 3.22 | 9.40 |
| | HF/6-31G(d,p) | 1.55 | 5.93 | 7.03 |
| | B3LYP/6-31++G | 1.63 | 5.48 | 9.03 |
| (rac)-4-POT | Deneysel | 1.70 | 3.78 | 9.50 |
| | HF/6-31G | 1.65 | 4.24 | 9.85 |
| | B3LYP/6-31G(d,p) | 1.59 | 5.72 | 8.35 |
| (R)-4-PTO | Deneysel | 1.60 | 8.73 | 9.00 |
| | HF/6-31G | 1.61 | 4.60 | 8.62 |
| | B3LYP/6-31G | 1.65 | 3.57 | 9.92 |

Tablo 6.3’ye göre Cauchy parametrelerinin deneysel ve teorik sonuçlar arasındaki uyumu kırılma indislerindeki uyumla paralel yönde olduğu ortaya çıkarıldı. 4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on ile kükürtlü analoglarında Cauchy parametreleri metot ve temel setlere göre değişmektedir. Bu değişim aynı zamanda moleküler yapıya bağlı olarak farklılık göstermektedir. Bununla beraber tüm teorik sonuçlarda en iyi uyum daha geniş temel setlerde elde edildi.

6.2. Dielektrik Sabitler

Kompleks dielektrik sabiti reel ve imajiner dielektrik sabitlerinin toplamından oluşmaktadır.

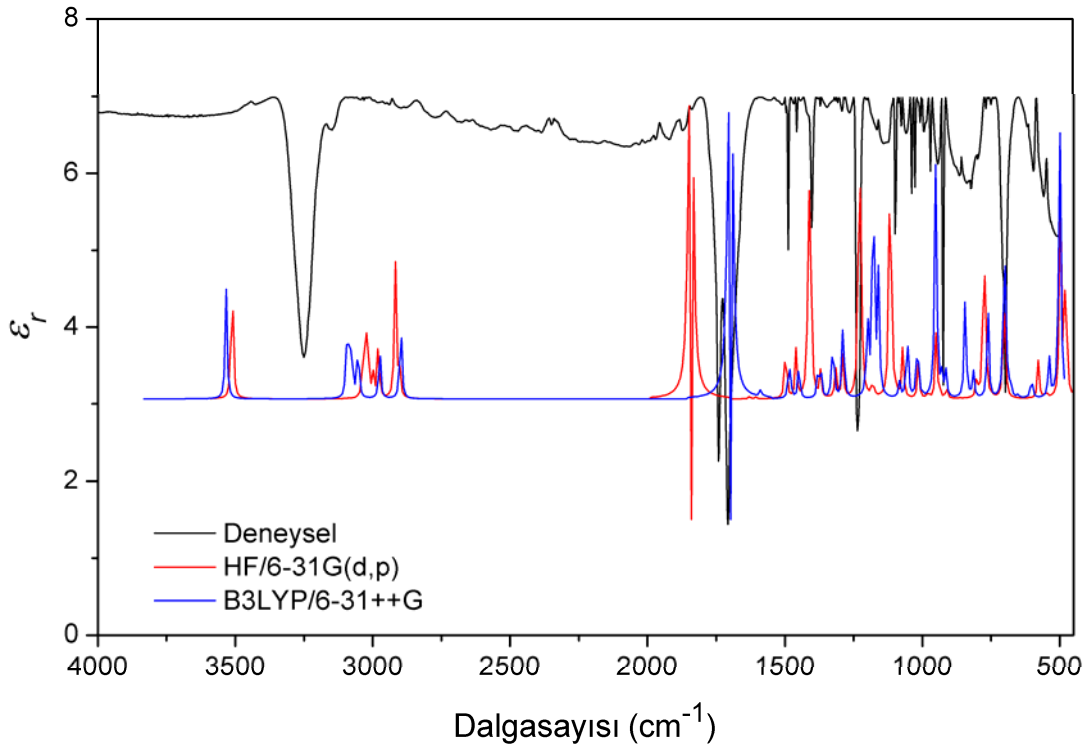
$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon_r + i\varepsilon_i \quad (6.9)$$

Kırılma indisi ve sönüm katsayısı bilinen bir materyalin dielektrik sabitleri aşağıdaki bağıntılar kullanılarak bulunur [57,61,66,67].

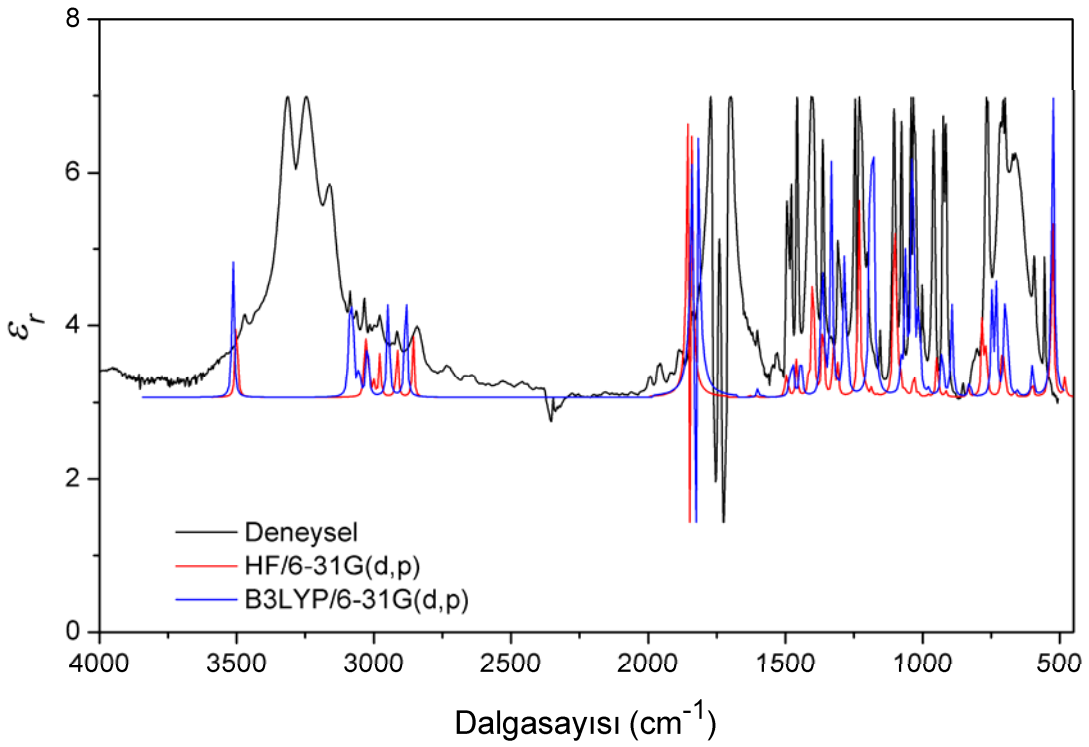
$$\varepsilon_r = n^2 - k^2 \quad (6.10)$$

$$\varepsilon_i = 2nk \quad (6.11)$$

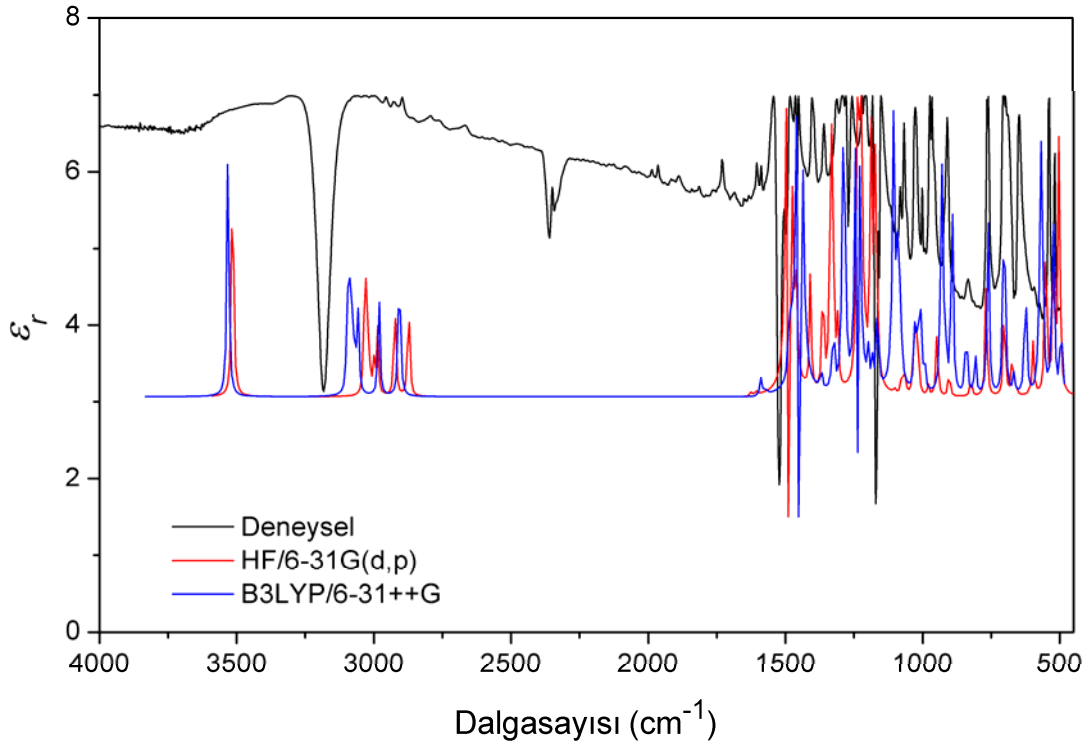
Reel ve imajiner dielektrik sabitlerinin dalga sayılarına karşı grafikleri deneysel ve teorik değerlerden çizildi. Tablo 6.1’de verilen reel ve imajiner dielektrik sabitlerin ortalama sapma değerleri göz önüne alınarak deneysel sonuçlarla en iyi uyumu gösteren teorik modellerdeki grafikler Şekil 6.11-6.20’de verildi. Bu grafiklerden de görülebildiği gibi deneysel ve teorik reel dielektrik sabitleri değişen dalga sayısına karşılık benzer davranış göstermektedir. Tablo 6.1’deki sonuçlara göre tüm hesaplamalarda reel dielektrik sabitlerin ortalama sapma değerleri farklılık gösterirken imajiner dielektrik sabitlerin ortalama sapma değerleri benzerlik göstermektedir. Çizilen grafiklere göre reel dielektrik sabiti, imajiner dielektrik sabitinden daha büyük değerler verdiği gözlemlendi. Fotonun enerjisine göre dielektrik sabitlerinin değişimi, fotonlar ve elektronlar arasındaki bazı etkileşimlerin bu enerji aralığında meydana geldiğini göstermektedir. Bu etkileşimler reel ve imajiner dielektrik sabitlerinin grafiklerinde gözükmemektedir ve bunlar dielektrik spektrumlarında piklerin oluşumuna sebep olmaktadır. Bu oluşumlar bileşiklerin türüne bağlı olarak değişmektedir [57,61].



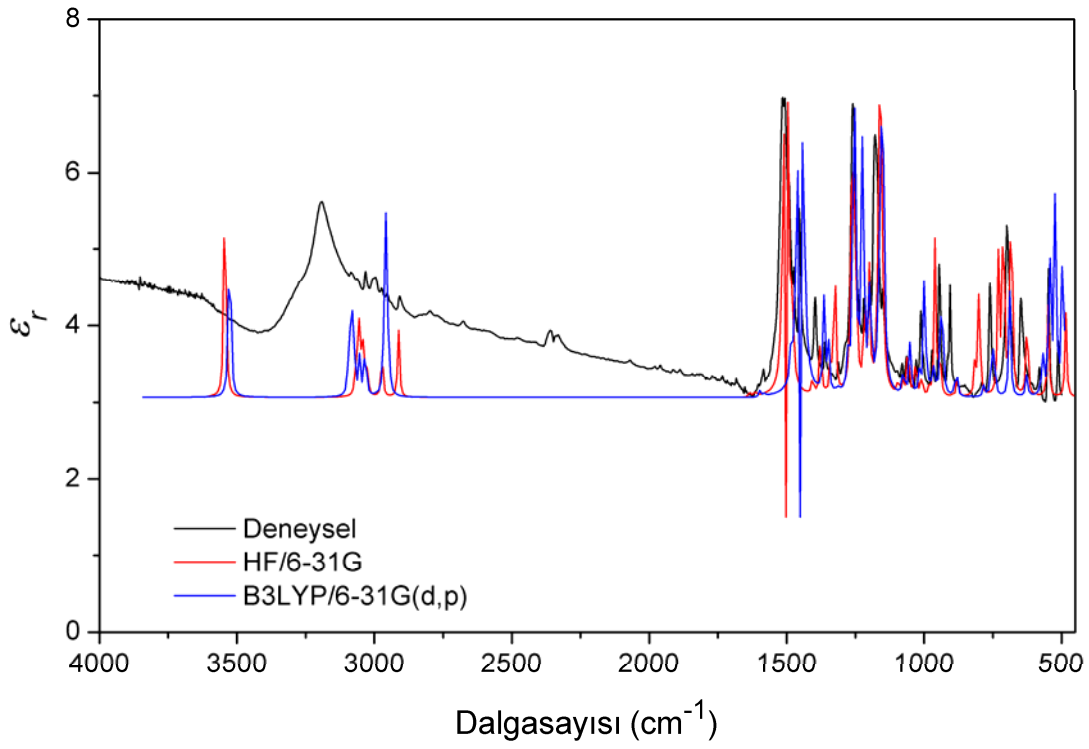
Şekil 6.11. (R)-4-POO molekülünün deneysel ve teorik reel dielektrik sabitleri.



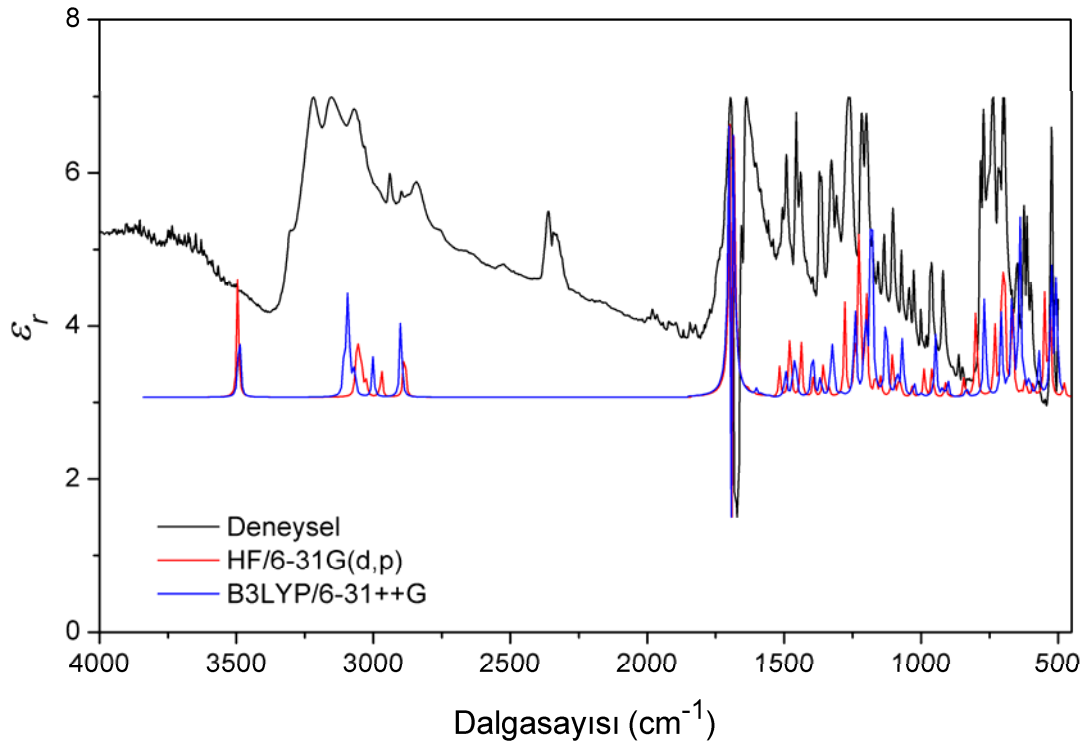
Şekil 6.12. (rac)-4-POO molekülünün deneysel ve teorik reel dielektrik sabitleri.



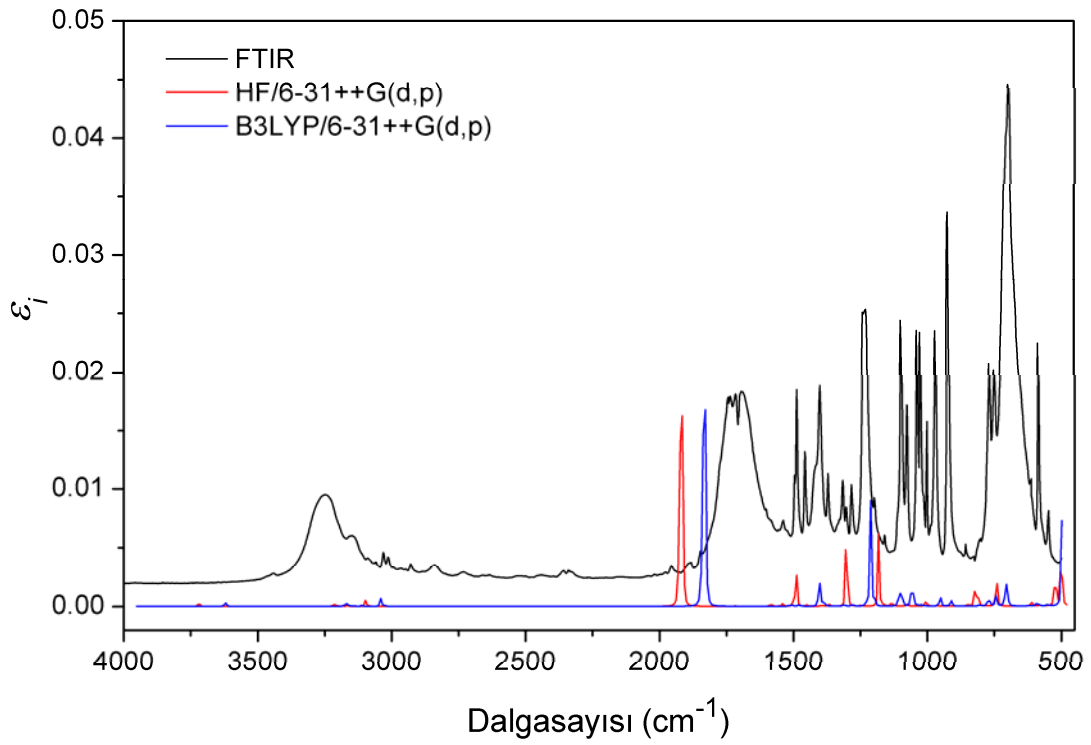
Şekil 6.13. (R)-4-POT molekülünün deneysel ve teorik reel dielektrik sabitleri.



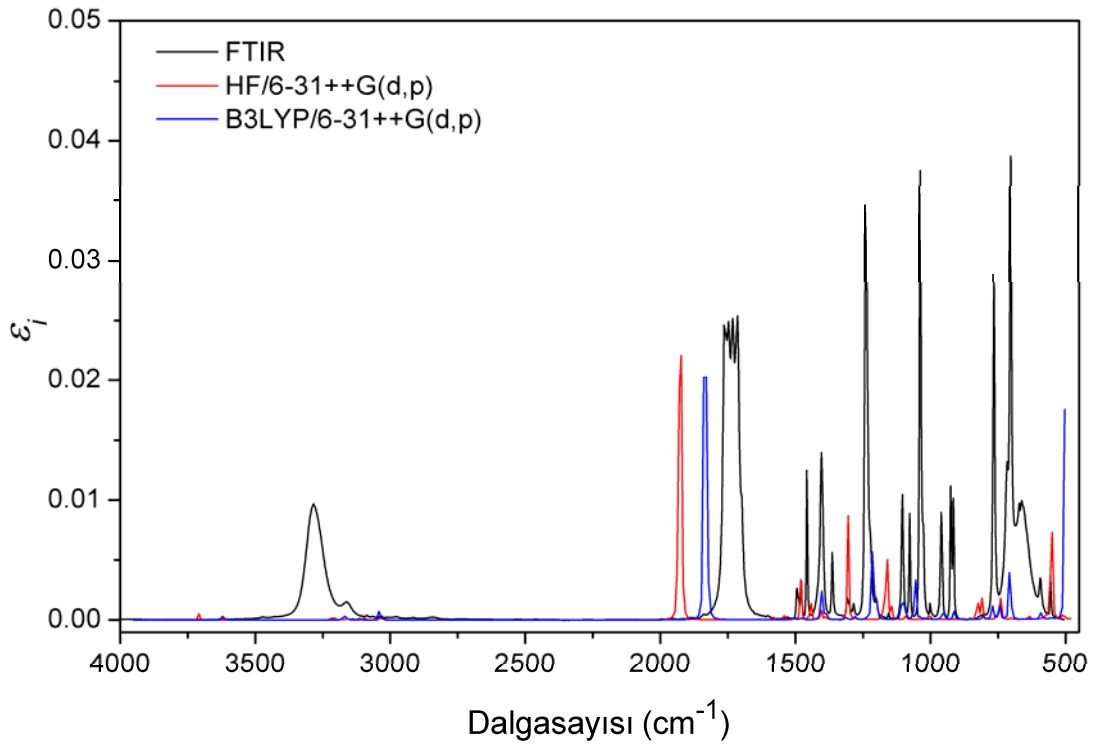
Şekil 6.14. (rac)-4-POT molekülünün deneysel ve teorik reel dielektrik sabitleri.



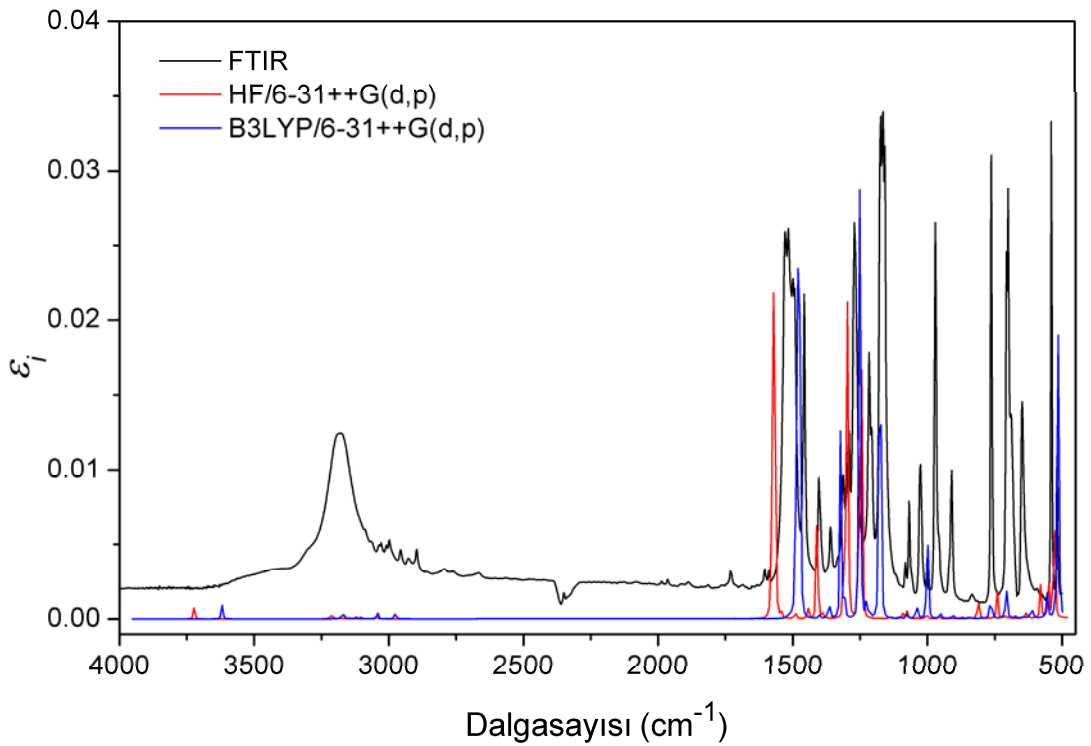
Şekil 6.15. (R)-4-PTO molekülünün deneysel ve teorik reel dielektrik sabitleri.



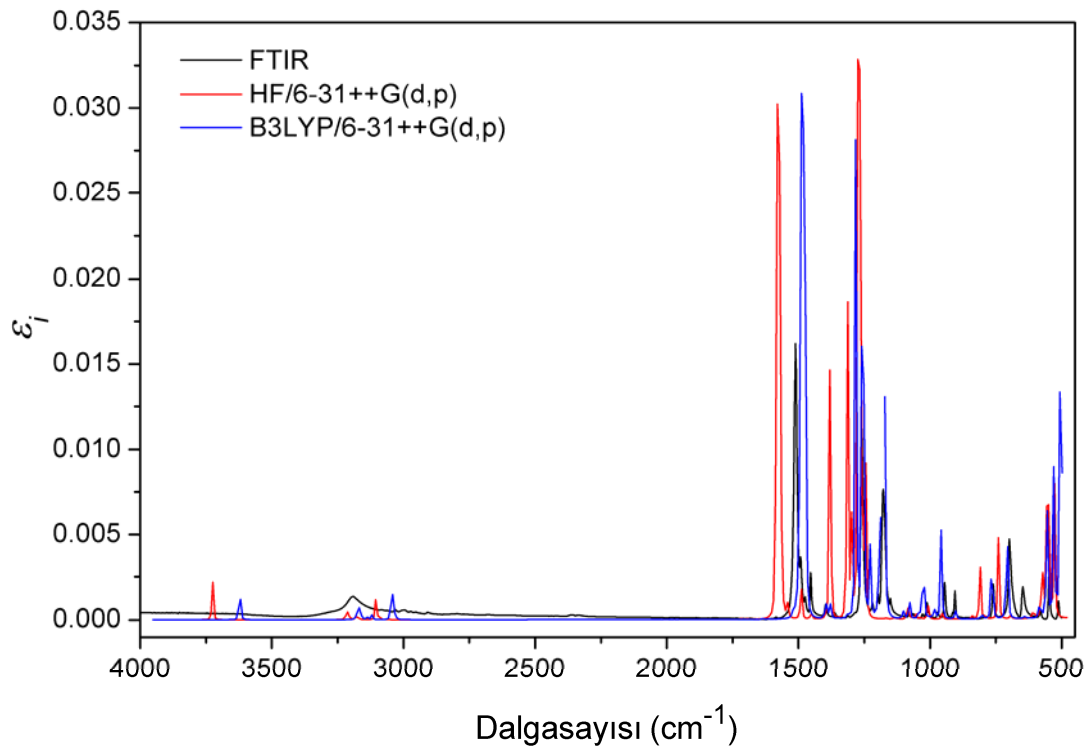
Şekil 6.16. (R)-4-POO molekülünün deneysel ve teorik imajiner dielektrik sabitleri.



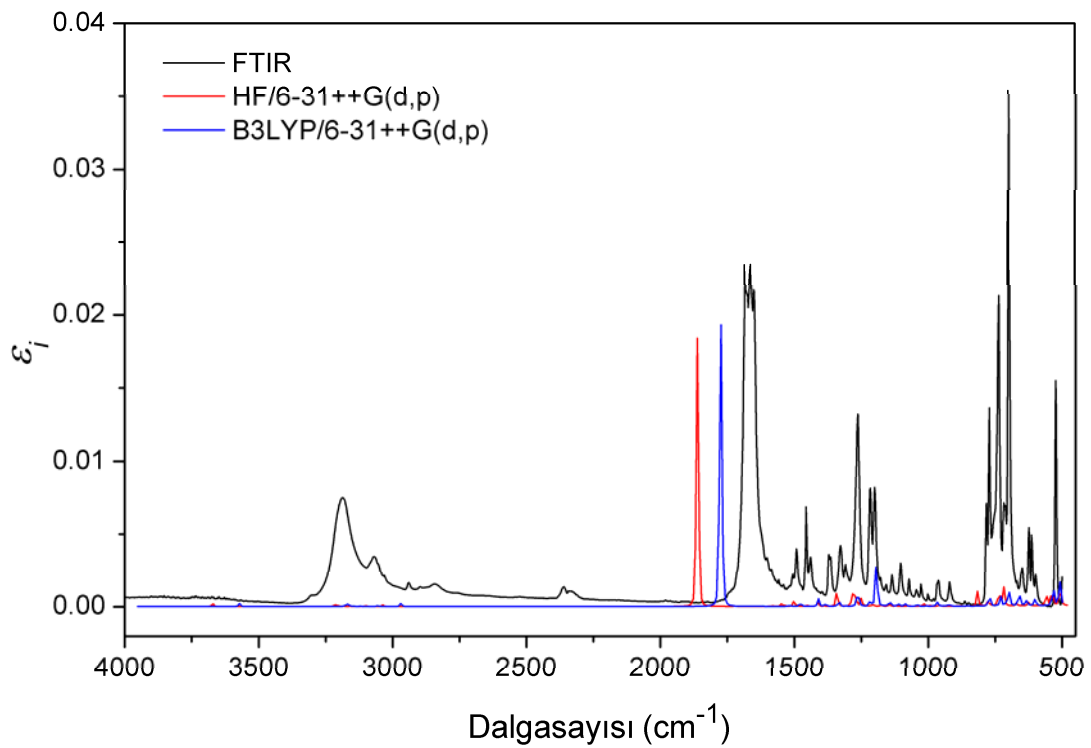
Şekil 6.17. (rac)-4-POO molekülünün deneysel ve teorik imajiner dielektrik sabitleri.



Şekil 6.18. (R)-4-POT molekülünün deneysel ve teorik imajiner dielektrik sabitleri.



Şekil 6.19. (rac)-4-POT molekülünün deneysel ve teorik imajiner dielektrik sabitleri.

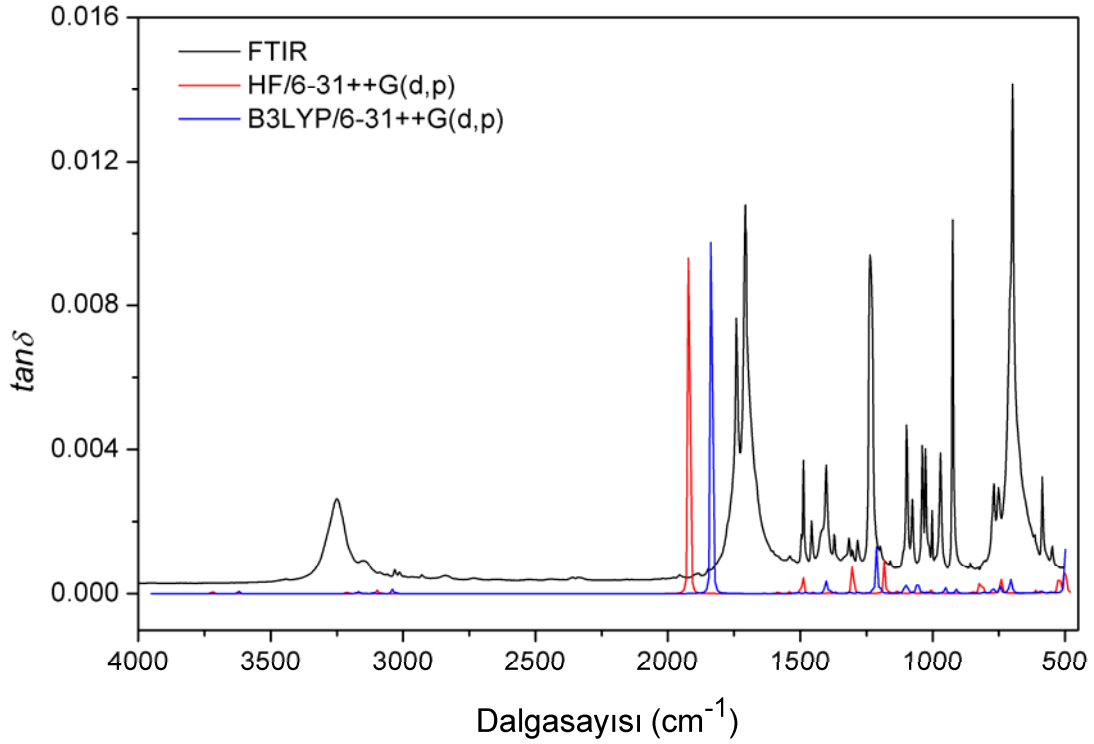


Şekil 6.20. (R)-4-PTO molekülünün deneysel ve teorik imajiner dielektrik sabitleri.

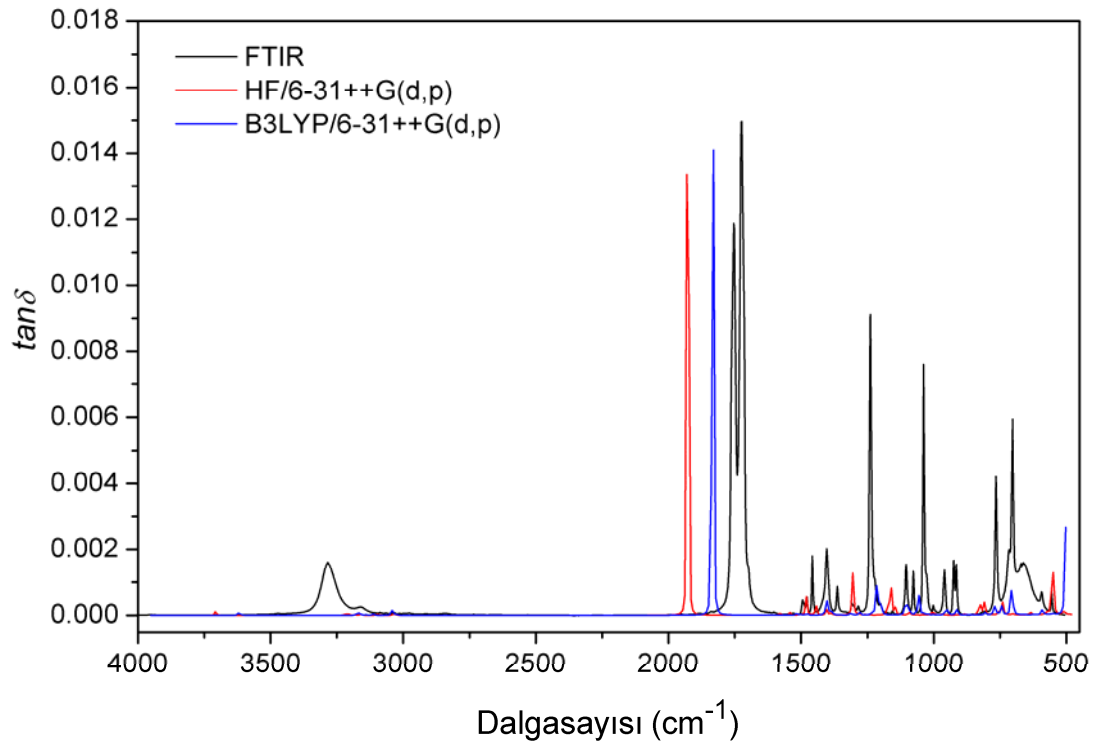
Dielektrik kayıp faktörü aşağıdaki ifade ile tanımlanır [57,58,61].

$$\tan \delta = \frac{\epsilon_i}{\epsilon_r} \quad (6.12)$$

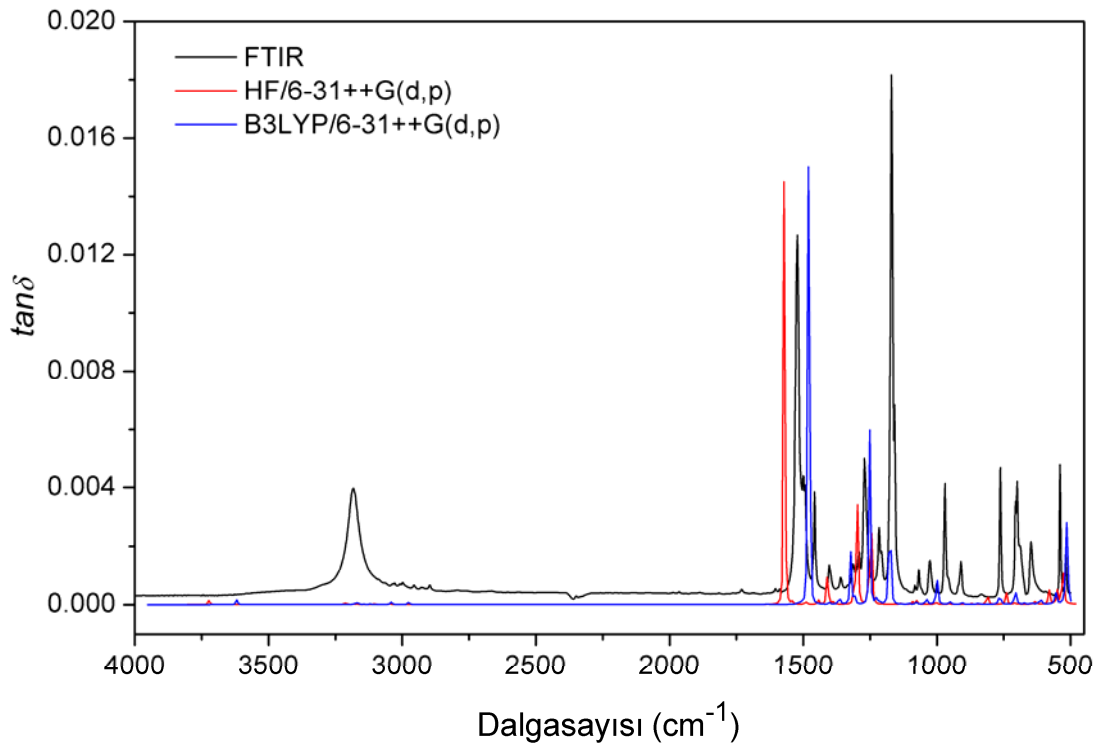
Tablo 6.1'deki sonuçlara göre dielektrik kayıp faktörünün ortalama sapma değerleri tüm moleküllerde kendi içerisinde metot ve temel set ayırt etmeksizin aynı sonuçları vermektedir. Bu durum dikkate alınarak her bir molekül için deneysel, HF ve B3LYP metotları ile 6-31++G(d,p) temel setinde dielektrik kayıp faktörünün dalga sayısına karşı grafikleri Şekil 6.21-6.25'de gösterildi.



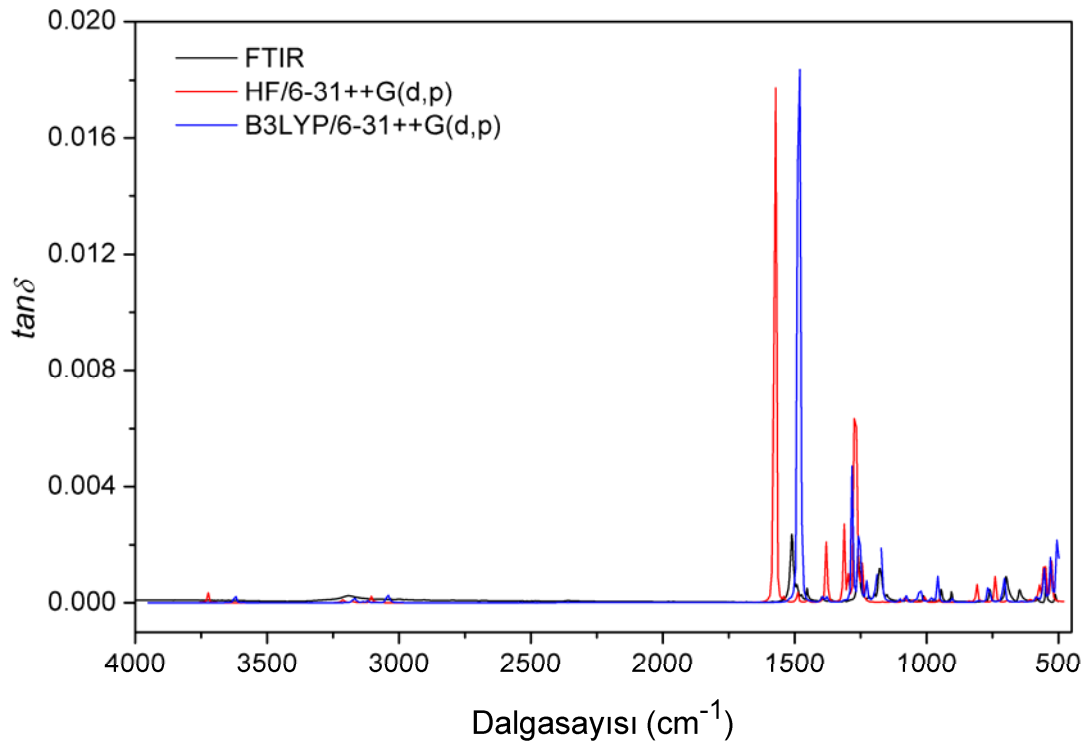
Şekil 6.21. (R)-4-POO molekülünün deneysel ve teorik dielektrik kayıp faktörleri.



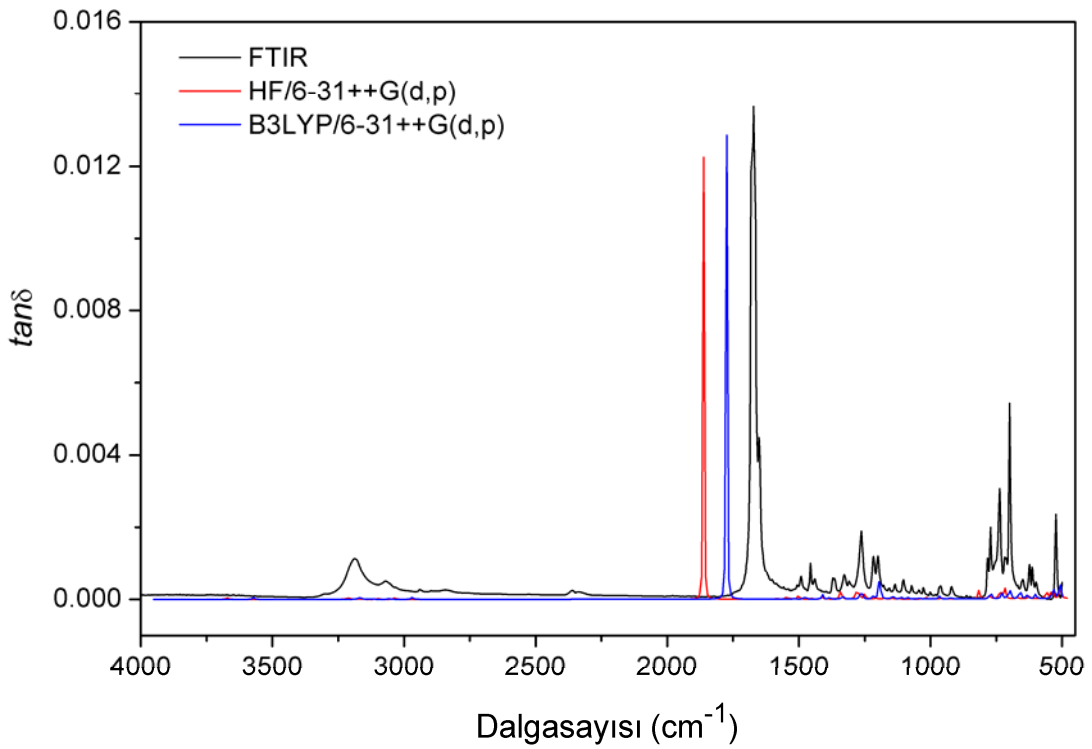
Şekil 6.22. (rac)-4-POO molekülünün deneysel ve teorik dielektrik kayıp faktörleri.



Şekil 6.23. (R)-4-POT molekülünün deneysel ve teorik dielektrik kayıp faktörleri.



Şekil 6.24. (rac)-4-POT molekülünün deneysel ve teorik dielektrik kayıp faktörleri.



Şekil 6.25. (R)-4-PTO molekülünün deneysel ve teorik dielektrik kayıp faktörleri.

Bu bölümde, deneysel ve teorik sonuçların karşılaştırılmasında ortalama sapma değerleri k , ε_i ve $\tan\delta$ sonuçlarında metot ve temel set fark etmeksizin benzer veya aynı sonuçları gösterirken bu durum diğer parametreler olan n ve ε_r için farklı olarak ortaya çıkmaktadır. Bu sonuçlar aynı zamanda temel set seçiminin moleküler özellikler üzerine yapılan hesaplamalarda önemli bir nokta olduğunu göstermektedir. Bu yüzden 4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on ile kükürtlü analoglarının optiksel sabitlerinin hesaplanması için iki metot ve dört farklı temel set kullanıldı. Sonuç olarak HF ve B3LYP metodu ile teorik olarak elde edilen optiksel sabitler benzer çalışmalardaki [61] gibi deneysel değerler ile uyum içerisinde olduğu tespit edildi.

BÖLÜM 7. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu tezde beş farklı moleküler yapıyı gösteren 4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on ile kükürtlü analoglarının (R)/(rac)-4-POO, (R)/(rac)-4-POT ve (R)-4-PTO) geometrik parametreleri, titreşim frekansları, n (kırılma indisi), k (sönüm katsayısı), ϵ_r (reel dielektrik sabiti), ϵ_i (imajiner dielektrik sabiti) ve $\tan\delta$ (dielektrik kayıp faktörü) optiksel sabitleri HF ve B3LYP metotları ile 6-31G, 6-31++G, 6-31G(d,p) ve 6-31++G(d,p) temel setlerinde incelendi. Elde edilen geometrik parametreler, titreşim frekansları ve optik sabitleri deneysel sonuçlarla iyi bir uyum göstermektedir [8,12,61]. Moleküler yapıyı oluşturan geometrik parametrelerin giriş değerlerinin teorik sonuçlar üzerindeki etkileri ilk kez araştırıldı. Bulunan teorik sonuçlar hem kendi aralarında hem de deneysel değerler ile karşılaştırıldı. Bu karşılaştırmalar neticesinde aşağıdaki sonuçlar elde edildi.

- (i) ++ difüz fonksiyonları 631G setine çok yakın sonuçlar ortaya çıkarmaktadır.
- (ii) 631G ile 631++G temel setleri için giriş değerlerinin hiçbir etkisinin olmadığı ve her zaman aynı metot ve set ile kendi içlerinde aynı sonucu vermektedir.
- (iii) (d,p) polarize fonksiyonları dihedral açıların işaretlerini genellikle değiştirmemektedir ve bundan dolayı 631G setinden oldukça farklı sonuçlar elde edilmektedir.
- (iv) Metot ve setlerin hesaplamalarda genel davranış biçimi hemen hemen aynı olmaktadır. Diğer bir ifade ile eşit veya farklı hesaplanan parametreler genellikle aynı parametrelerdir.
- (v) Bağ uzunlukları her zaman B3LYP metoduyla daha uzun hesaplanmaktadır.

(vi) Aynı bağlanma düzenine sahip bir molekülün aynı metot ve temel sete göre farklı parametrelili yapılarını elde etmek için, giriş parametrelerindeki dihedral açıların mümkün olduğunca işaretlerinin zıt ve sayısal olarak çok farklı olacak biçimde girilmesi ve ayrıca (d,p) fonksiyonlarının yer aldığı set ile hesaplanması gereklidir.

Bu çalışmada 4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on ile kükürtlü analoglarının 4000-400 cm^{-1} orta IR bölgesinde deneysel ve hesaplanan titreşim frekansları uyumlu olarak elde edildi. Bu bölgede 4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on ile kükürtlü analoglarında; fenil ve 1,3-oksa/tyiazolidin halkasına bağlı olarak C-H, C-C ile hetero-halkada C=S, C=O, C-N ve N-H gerilme titreşim modları gözlemlendi. Bu titreşim modları iki metot ve 4 farklı temel sette hesaplandı. Bu modlara karşılık gelen deneysel titreşim frekansları işaretlendi. Bu sonuçlara göre fenil C-H, C-C ile 1,3-oksa/tyiazolidin halka C=S, C=O ve C-N modlarının deneysel ve teorik sonuçları arasında kaymalar olduğu gözlemlendi. Bu kaymalar moleküllerin farklı metot ve geniş temel setlerde hesaplanması sonucu meydana geldi. Kompleks modlar için tüm bandlara katkısını tam olarak gözlemlenmek zordur. Bunun için gözlenen piklerin kolay şekilde işaretlenmesi ile titreşim frekanslarının analizi yapıldı. Teorik spektrum piklerinin konumları genel olarak deneysel spektrumların pikleri ile uyumlu olduğu gözlemlendi. Titreşim frekanslarında en büyük hata N-H gerilme modunda %17 olarak elde edildi. Teorik çalışmalarda tüm frekanslar üzerinden ortalama hata payı ise %10-20 değer aralığındadır [52-56]. Tablo 5.1'de verilen korelasyon katsayılarına göre bu çalışmadaki ortalama hata payı %10 olarak tespit edilmiştir. Bununla birlikte deneysel ve teorik frekans sonuçlarının karşılaştırılmasında lineer korelasyon katsayılarına göre genel olarak 6-31G(d,p) ve 6-31++G(d,p) temel setleri ile daha iyi sonuçlar elde edilmektedir.

Bu çalışmada hesaplanan optiksel sabitlerin ortalama sapma değerleri göz önüne alınarak deneysel sonuçlarla en iyi uyumu gösteren teorik modellerin kırılma indislerine ve sönüm katsayılarına göre grafikleri verildi. Bununla beraber 4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on ile kükürtlü analoglarında en küçük kırılma indisi gösteren pikler moleküler yapıya bağlı olarak değişmektedir. (R)/(rac)-4-POO ile (R)/(rac)-4-PTO moleküllerinde en küçük kırılma indisi C=O modunda pik verirken (R)-4-POT

moleküllerinde ise C=S modunda pik vermektedir. Bu modlar tüm teorik sonuçlardaki en küçük kırılma indisi değerlerini de göstermektedir. Teorik sönüm katsayıları tüm moleküllerde birbirine yakın değerleri verirken bu durum deneysel sonuçlarda biraz farklı olarak elde edildi. 500-4000 cm^{-1} aralığında fit edilmesiyle elde edilen *A*, *B* ve *C* Cauchy parametreleri kırılma indisi sonuçlarıyla paralellik gösterdiği ortaya çıkarıldı. Reel ve imajiner dielektrik sabitlerinin ortalama sapma değerleri göz önüne alınarak deneysel sonuçlarla en iyi uyumu gösteren teorik modellerdeki grafikler çizildi. Bu grafiklerden deneysel ve teorik reel dielektrik sabitleri değişen dalga sayısına karşılık benzer davranış gösterdiği tespit edildi. Tüm hesaplamalarda reel dielektrik sabitlerin ortalama sapma değerleri farklılık gösterirken imajiner dielektrik sabitlerin ortalama sapma değerleri benzerlik göstermektedir. Çizilen grafiklere göre reel dielektrik sabiti, imajiner dielektrik sabitinden daha büyük değerler verdiği saptandı. Deneysel ve teorik sonuçların karşılaştırılmasında ortalama sapma değerleri *k*, ϵ_i ve $\tan\delta$ sonuçlarında metot ve temel set fark etmeksizin benzer veya aynı sonuçları gösterirken bu durum diğer parametreler için farklı olarak hesaplandı. Teorik optiksel sabitlerin deneysel sonuçlar ile uyum içinde olduğu belirlendi. Bu uyum benzer teorik çalışma ile paralellik göstermektedir [61].

Tüm sonuçlar temel set seçiminin moleküler özellikler üzerine yapılan hesaplamalarda önemli nokta olduğunu göstermektedir. Bu yüzden 4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on ile kükürtlü analoglarının denge yapılarının, titreşim özelliklerinin ve optiksel sabitlerinin hesaplanması için iki metot ve dört farklı temel set kullanıldı. Teorik bağ uzunlukları genellikle literatürdeki benzer çalışmalarda olduğu gibi daha uzun hesaplandı [12,33-46]. Diğer taraftan HF metodu ile farklı temel setlerde hesaplanan titreşim frekansları genel olarak B3LYP modellerinden daha büyüktür. Bu durum elektron korelasyon eksikliği olarak yorumlanabilir. Buna ek olarak titreşim frekanslarında B3LYP metodunun deneysel sonuçlarla daha iyi uyumlu olduğu gözlenmektedir [8-12,33-36,40,42,44-46]. Sonuç olarak HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p) ve 6-31++G(d,p) temel seti sonuçları deneysel sonuçlarla oldukça uyumlu olduğu gözlemlendi.

4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on ile kükürtlü analogları için spektral analizlerinin yapılması ve bu analizlerden kırılma indisi gibi optiksel sabitlerin belirlenmesi, teorik ve deneysel sonuçların birlikte değerlendirilmesi açısından önemli olduğu sonucuna varıldı. Aynı zamanda bu spektral analizler ve optiksel sabitlerin sonuçları teknolojiye uygun daha etkin materyallerin tanımlanmasında, bu moleküler yapıların metal komplekslerini içeren farklı moleküler yapıların elde edilmesinde temel alınabilir. Bundan sonraki araştırmaların ve çalışmaların daha büyük ve kompleks moleküler yapılar üzerinde olması hedeflenmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] FESSENDEN, R. J., FESSENDEN, J. S., Organic Chemistry, 6th edition, Brooks/Cole Publishing Company, 1998.
- [2] EVANS, D.A., WEBER, A.E., Asymmetric glycine enolate aldol reactions: synthesis of cyclosporin's unusual amino acid, *MeBmt. J. Am. Chem. Soc.*, 108, pp. 6757-6761, 1986.
- [3] NAGAO, Y., YAMADA, S., KUMAGAI, T., OCHIAI, M., FUJITA, E., Use of chiral 1,3-oxazolidine-2-thiones in the diastereoselective synthesis of aldols, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 20, pp. 1418-1419, 1985.
- [4] KITOH, S., SENDA, H., KUNIMOTO, K.-K, MAEDA, S., KUWAE, A. and HANAI, K., Crystal structures and spectroscopic characterization of chiral and racemic 4-phenyl-1,3-oxazolidin-2-one, *Cryst. Res. Technol.*, 39, p. 375–381, 2004.
- [5] KITOH, S., KUNIMOTO, K-K., FUNAKI, N., SENDA, H., KUWAE, A. and HANAI, K., Crystal structures and vibrational spectra of racemic and chiral 4-phenyl-1,3-oxazolidine-2-thione, *J.Chem. Cryst.*, 32, pp. 547-553, 2002.
- [6] KITOH, S., KUBOTA, A., KUNIMOTO, K-K., KUWAE, A., HANAI, K., Conglomerate formation and crystal structure of 4-phenyl-1,3-thiazolidin-2-one, *J. Mol. Str.*, 737, pp. 277–282, 2005.
- [7] KUNIMOTO, K.-K., KITOH, S., ICHITANI, M., FUNAKI, N., KUWAE, A. and HANAI, K., Crystal and molecular structures of racemic and chiral 4-phenyl-1,3-thiazolidine-2-thiones, *Heterocycles*, 57, pp. 2011-2019, 2002.
- [8] ATALAY, Y., UCUN, F., AVCI, D., BAŞOĞLU, A., Vibrational spectra and molecular structure of chiral and racemic 4-phenyl-1,3-oxazolidin-2-one by density functional theory and ab initio Hartree-Fock calculations, *Spectrochimica Acta Part A*, 64, pp. 549-554, 2006.
- [9] ATALAY, Y., AVCI, D., BAŞOĞLU, A. and OKUR, İ., Molecular structure and vibrational spectra of melamine diborate by density functional theory and abinitio Hartree-Fock calculations, *J. Mol. Str. (Theochem)*, 713, pp. 21-26, 2005.

- [10] ŞEKERCİ, M., ATALAY, Y., YAKUPHANOĞLU, F., AVCI, D. and BAŞOĞLU, A., A theoretical study on 1-(thiophen-2-yl-methyl)-2-(thiophen-2-yl)-1H-benzimidazole, *Spectrochimica Acta A*, 67, pp. 503-508, 2007.
- [11] ATALAY, Y., YAKUPHANOĞLU, F., ŞEKERCİ, M., AVCI, D. and BAŞOĞLU, A., Theoretical studies of molecular structure and vibrational spectra of 2-amino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole, *Spectrochimica Acta A*, 64, pp. 68-72, 2006.
- [12] BAŞOĞLU, A., AVCI, D., ATALAY, Y., Molecular Structure and Vibrational Spectra of Chiral And Racemic 4-Phenyl-1,3-Oxazolidine-2-Thione (4-POT) By Density Functional Theory And Ab Initio Hartree-Fock Calculations, *Chemical Physics Congress VIII, İstanbul, TÜRKİYE*, pp. 29, 2008.
- [13] FRISCH, M. J., TRUCKS, G. W., SCHLEGEL, H. B., SCUSERIA, G. E., ROBB, M. A., CHEESEMAN, J. R., ZAKRZEWSKI, V. G., MONTGOMERY, JR J. A., STRATMANN, R. E., BURANT, J. C., DAPPRICH, S., MILLAM, J. M., DANIELS, A. D., KUDIN, K. N., STRAIN, M. C., FARKAS, O., TOMASI, J., BARONE, V., COSSI, M., CAMMI, R., MENNUCCI, B., POMELLI, C., ADAMO, C., CLIFFORD, S., OCHTERSKI, J., PETERSSON, G. A., AYALA, P. Y., CUI, Q., MOROKUMA, K., SALVADOR, P., DANNENBERG, J. J., MALICK, D. K., RABUCK, A. D., RAGHAVACHARI, K., FORESMAN, J. B., CIOSLOWSKI, J., ORTIZ, J. V., BABOUL, A. G., STEFANOV, B. B., LIU, G., LIASHENKO, A., PISKORZ, P., KOMAROMI, I., GOMPERTS, R., MARTIN, R. L., FOX, D. J., KEITH, T., AL-LAHAM, M. A., PENG, C. Y., NANAYAKKARA, A., CHALLACOMBE, M., GILL, P. M. W., JOHNSON, B., CHEN, W., WONG, M. W., ANDRES, J. L., GONZALEZ, C., HEAD-GORDON, M., REPLOGLE, E. S., and POPLE, J. A., *Gaussian98, Rev.A.9, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001.*
- [14] FRISH, A., NIELSEN, A. B., HOLDER, A. J., *Gaussview User Manual, Gaussian Inc., Pittsburg, 2001.*
- [15] SAUNDERS, V.R. and HILLIER, I.H., A Level-Shifting method for converging closed shell Hartree-Fock wave functions, *Int. J. Quantum Chem*, 7, pp. 699-705, 1973.
- [16] PULAY, P., Convergence acceleration of iterative sequences. the case of scf iteration, *Chem. Phys. Lett.*, 73, pp. 393-398, 1980.
- [17] SZABO, A. and OSTLUND, N.S., *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure*, Macmillan, Section 3.4.1 New York, 1982.
- [18] ATKINS, P.W. and FRIEDMAN, R.S., *Molecular quantum mechanics*, 3th Edition, Oxford University Press Inc., New York, 1997.

- [19] HIRST, D.M., A computational approach to chemistry, Blackwell Scientific Publications, Section 2.3, Oxford, 1990.
- [20] BOYS, S.F., Electronic wave functions. I. a general method of calculation for the stationary states of any molecular system, Proc. R. Soc. A, 200, pp. 542-554, 1950.
- [21] HUZINAGA, S., Gaussian-Type Functions for Polyatomic Systems, I. J. Chem. Phys., 42, pp. 1293-1302, 1965.
- [22] DUNNING, T.H., Gaussian Basis Functions for Use in Molecular Calculations. I. Contraction of (9s5p) Atomic Basis Sets for the First-Row Atoms, J. Chem. Phys., 53, pp. 2823-2833, 1970.
- [23] HEHRE, W. J., RADOM, L., SCHLEYER, P. v. R. and POPLE, J. A., Ab initio molecular orbital theory, John Wiley & Sons Ltd., New York, 1986.
- [24] BOYS, S.F. and BERNARDI, F., The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors, Mol. Phys., 19, pp. 553-566, 1970.
- [25] AVCI, D., Melamin diborat molekülünün molekül yapısının ve titreşim frekanslarının teorik olarak incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniv. Fen Bil. Enst., 2005.
- [26] ZIEGLER, T., Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics, Chem. Rev., 91, pp. 651-667, 1991.
- [27] HOHENBERG, G P. and KOHN, W., Inhomogeneous electron gas, Phys. Rev. B, 136, pp. 864-871, 1964.
- [28] KOHN, W. and SHAM, L.J., Self-consistent equations including exchange and correlation effects, Phys. Rev. A, 140, pp. 1133-1138, 1965.
- [29] PARR, R.G. and YANG, W., Density-functional theory of atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [30] BECKE, A.D., Density functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange, J. Chem. Phys., 98, pp. 5648-5652, 1993.
- [31] CRAMER, J.C., Essential of computational chemistry: theories and models, Second edition, J. W. & Sons Ltd., pp. 266-267, USA, 2004.
- [32] kitou@sgkit.ge.kanazawa-u.ac.jp
- [33] Atalay, Y., Avci, D., Theoretical studies of molecular structure and vibrational spectra of melaminium citrate, Spectrochimica Acta Part A,

- 67, pp. 327–333, 2007.
- [34] Yakuphanoglu, F., Atalay, Y., Sekerci, M., A theoretical study on N-phenyl-N-(2-thienylmethylene)hydrazine, *Spectrochimica Acta Part A*, 66, pp. 438–441, 2007.
- [35] Atalay, Y., Yakuphanoglu, F., Sekerci, M., The molecular structure and vibrational spectra of 1-amino-5-benzoyl-4-phenylpyrimidin-2(1H) by Hartree-Fock and density functional methods, *Spectrochimica Acta Part A*, 65, pp. 964–968, 2006.
- [36] Atalay, Y., Avcı, D., Başoğlu, A., Öztürk, A., Molecular structure and vibrational spectra of N-mesyhydroxylamin and N-mesyl-O-methylhydroxylamin by density functional theory and ab initio Hartree-Fock calculations, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 730, pp. 105–109, 2005.
- [37] Atalay, Y., Avcı, D., Başoğlu, A., Molecular structure, vibrational and chemical shift assignments of 8-hydroxy-1-methylquinolinium iodide hydrate by density functional theory (DFT) and ab initio Hartree-Fock (HF) calculations, *Spectrochimica Acta Part A*, 71, pp. 760–765, 2008.
- [38] Tarcan, E., Altındağ, O., Avcı, D., Atalay, Y., Molecular structure and vibrational assignment of melaminium phthalate by density functional theory (DFT) and ab initio Hartree-Fock (HF) calculations, *Spectrochimica Acta Part A*, 71, pp. 69–174, 2008.
- [39] Arjunan, V., Mohan, S., Ravindran, P., Mythili, C.V., Vibrational spectroscopic investigations, ab initio and DFT studies on 7-bromo-5-chloro-8-hydroxyquinoline, *Spectrochimica Acta Part A*, 72, pp. 783–788, 2009.
- [40] Taşal, E., Sıdır, İ., Gülseven, Y., Öğretir, C., Önkol, T., Experimental and density functional theory and ab initio Hartree-Fock study on the vibrational spectra of 5-chloro-6-(4-chlorobenzoyl)-2-benzothiazolinone molecule, *Spectrochimica Acta Part A*, 72, pp. 801–810, 2009.
- [41] Arjunan, V., Mohan, S., Fourier transform infrared and FT-Raman spectra, assignment, ab initio, DFT and normal co-ordinate analysis of 2-chloro-4-methylaniline and 2-chloro-6-methylaniline, *Spectrochimica Acta Part A*, 72, pp. 436–444, 2009.
- [42] Ben Ahmed, A., Feki, H., Abid, Y., Boughzala, H., Minot, C., Mlayah, A., Crystal structure, vibrational spectra and theoretical studies of L-histidinium dihydrogen phosphate-phosphoric acid, *J. Mol. Str.*, 920, pp. 1–7, 2009.
- [43] Karabacak, M., Çınar, M., Çoruh, A., Kurt, M., Theoretical investigation on the molecular structure, Infrared, Raman and NMR spectra of para-

- halogen benzenesulfonamides, 4-X-C₆H₄SO₂NH₂ (X = Cl, Br or F), *J. Mol. Str.*, 919, pp. 26–33, 2009.
- [44] Rasheed, T., Ahmad, S., Afzal, S.M., Rahimullah, K., Anharmonic vibrational analysis of uracil by ab initio Hartree–Fock and density functional theory calculations, *J. Mol. Str. (THEOCHEM)*, 895, pp. 18–20, 2009.
- [45] Sundaraganesan, N., Meganathan, C., Dominic Joshua, B., Mani, P., Jayaprakash, A., Molecular structure and vibrational spectra of 3-chloro-4-fluoro benzonitrile by ab initio HF and density functional method, *Spectrochimica Acta Part A*, 71, pp. 1134–1139, 2008.
- [46] Karabacak, M., Çoruh, A., Kurt, M., FT-IR, FT-Raman, NMR spectra, and molecular structure investigation of 2,3-dibromo-N-methylmaleimide: A combined experimental and theoretical study, *J. Mol. Str.*, 892, pp. 125–131, 2008.
- [47] HEHRE, W.J., STEWART, R.F. and POPLE, J.A., Self-consistent molecular-orbital methods. I. Use of Gaussian expansions of Slater-type atomic orbitals, *J. Chem. Phys.*, 51, pp. 2657-2664, 1969.
- [48] HEHRE, W. J., DITCHFIELD, R. and POPLE, J. A., Self—consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of Gaussian—type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules, *J. Chem. Phys.*, 56, pp. 2257-2261, 1972.
- [49] FRANCL, M.M., PIETRO, W.J., HEHRE, W.J., BINKLEY, J.S., GORDON, M.S., DEFREES, D.J. and POPLE J.A., Self-consistent molecular orbital methods. XXIII.A polarization-type basis set for second-row elements, *J. Chem. Phys.*, 77, pp. 3654- 3665, 1982.
- [50] FRISCH, M.J., POPLE, J.A. and BINKLEY, J.S., Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets, *J. Chem. Phys.*, 80, pp. 3265-3269, 1984;
- [51] RASSOLOV, V.A., POPLE, J.A., RATNER, M.A. and WINDUS, T.L., 6-31G* basis set for atoms K through Zn, *J. Chem. Phys.*, 109, pp. 1223-1229, 1998.
- [52] <http://cccbdb.nist.gov/vibscale.asp>, 2007.
- [53] SCOTT, A. P., RADOM, L., Harmonic vibrational frequencies: An evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors, *J. Phys. Chem.*, 100, pp. 16502-16513, 1996.
- [54] MERRICK, J. P., MORAN, D., RADOM, L., An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors, *J. Phys. Chem. A*, 111, pp. 11683-

11700, 2007.

- [55] AVCI, D. and ATALAY, Y., Theoretical analysis of vibrational spectra and scaling-factor of 2-aryl-1,3,4-oxadiazole derivatives, *Int. J. Quant. Chem.*, 109, pp. 328-341, 2009.
- [56] PALAFOX, M.A., GILL, M., NUNEZ, N.J., RASTOGI, V.K., MITTAL, L. and SAHARMA, R., Scaling-factors for the prediction of vibrational spectra. I. benzene molecule, *Int. J. Quant. Chem.*, 103, pp.394-421, 2005.
- [57] YAKUPHANOĞLU, F., ŞEKERCİ, M., Determination of the optical constants of Co(II) complex of schiff base obtained from 1,8-diaminonaphthalene thin film by infrared spectra, *J. Mol. Str.*, 751, pp. 200-203, 2005.
- [58] YAKUPHANOĞLU, F., ÇUKUROVALI, A., YILMAZ, İ., Determination and analysis of the dispersive optical constants of some organic thin films, *Physica B*, 351, pp. 53–58, 2004.
- [59] MOSS, T.S., *Semiconductor Optoelectronics*, Butterworths, London, 1973.
- [60] GRAVESTELJIN, D.J., Materials developments for write-once and erasable phase-change optical recording, *Apl. Opt.*, 27, pp.736-738, 1988.
- [61] YAKUPHANOĞLU, F., ATALAY, Y., SEKERCİ, M., Determination of the optical constants of 2-amino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole by Hartree–Fock and density functional method (B3LYP), *J. Mol. Str.*, 779, pp. 72–76, 2005.
- [62] HEAVENS, O.S., *Optical Properties of Thin Solid Films*, Dower, NY, 1965.
- [63] FAYEK, S.A., EL-SAYED, S.M., Optical properties of amorphous $\text{Ge}_{28-x}\text{Se}_{72}\text{Sb}_x$ thin films, *NDT&E International*, 39, pp. 39-44, 2006.
- [64] SWANEPOEL, R., Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, *J. Phys. E Sci. Instrum.*, 16, pp. 1214-1222, 1983.
- [65] JENKINS, F.A., WHITE, H.E., *Fundamentals of Optics*, McGraw-Hill, NewYork, 1957.
- [66] MOSS, T.S., BURRELL, G.J., ELLIS, B., *Semiconductor Opto-Electronics*, Wiley, New York, 1973.
- [67] KRAMERS, H. A., On the theory of dispersion of x-rays., *J. Opt. Soc. Am.*, 12, pp. 547-556, 1926.

ÖZGEÇMİŞ

Adil Başoğlu, 05.05.1974'de Adapazarı'nda doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Sakarya-Geyve'de tamamladı. 1993 yılında başladığı Ankara Üniversitesi Fizik Bölümünü 1998 yılında bitirdi. Sakarya Üniversitesi Fizik Bölümünde 1999 yılında Yüksek Lisans başladı ve 2000 yılında Araştırma Görevlisi oldu. 2002 yılında Yüksek Lisans eğitimini tamamladı. Bölümde doktora programının açılması ile birlikte 2004 yılında doktora eğitimine başladı. Halen Sakarya Üniversitesi Fizik Bölümünde Arş. Gör. olarak çalışmaktadır. Evli ve iki çocuk sahibidir.