

**T.C
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**3,9-DİMETİL-1,11-DİFENİL-4,8-DİAZA-UNDEKAN1,11-DİON DİHİDRAT
SCHİFF BAZ LİGANDININ KRİSTAL YAPISININ VE MOLEKÜLER
ŞEKİLLENİM ÖZELLİKLERİNİN AB-İNİTİO YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ekin KARABIYIK

Balıkesir, Ağustos 2005

3,9-DİMETİL-1,11-DİFENİL-4,8-DİAZA-UNDEKAN-1,11-DİON
DİHİDRAT MOLEKÜLÜNÜN AB-INITIO YONTEMİ İLE MOLEKÜLER
ŞEKİLLENİM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ekin KARABIYIK

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Hülya KARA

Sınav Tarihi : 06.09.2005

Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Hakan KÖÇKAR (BAÜ)

Yrd. Doç. Dr. Hülya KARA (Danışman-BAÜ)

Yrd. Doç. Dr. Raif KURTARAN (BAÜ)

Balıkesir, Ağustos-2005

ÖZET

3,9-DİMETİL-1,11-DİFENİL-4,8-DİAZA-UNDEKAN1,11-DİON DİHİDRAT SCHİFF BAZ LİGANDININ KRİSTAL YAPISININ VE MOLEKÜLER ŞEKİLLENİM ÖZELLİKLERİNİN AB-İNİTİO YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ

Ekin KARABIYIK

Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı

(Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Hülya KARA)
Balıkesir, 2005

Bu çalışmada, 3,9-Dimetil-1,11-Difenil-4,8-Diaza-Undekan1,11-Dion Dihidrat Schiff Bazının şekillenim analizi Ab-initio kuantum mekaniksel yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Çalışma Ab-initio moleküler orbital hesaplamaları üzerine odaklanmıştır. Şekillenim analizinde molekülün oluşumunda önemli olan ve molekül düzlemselliğinde belirleyici etkisi bulunan θ_1 (C7-C6-C5-C3) ve θ_2 (C3-N1-C2-C1) dihedral açılardan biri seçilmiş ve diğer açı orijinal değerinde sabit tutulup $+10^\circ$ lik artışlarla döndürülerek Hartree-Fock enerjisi hesaplanmıştır. Dihedral açılarının tüm kombinasyonlarında molekül için şekillenim analizi yapılarak molekülün geometrisinde hangi etkileşmelerin önemli olduğu ve molekülün en kararlı halinin düzlemsel olmadığı bulunmuştur. Bunların dışında, bağ uzunlukları, bağ açıları, HOMO ve LUMO enerjileri de bulunmuş ve sonuçları tartışılmıştır.

ANAHTAR SÖZCÜKLER: Schiff baz kompleksi / Kuantum kimyasal hesaplamalar / Konformasyonel analiz / Moleküler orbital teori / Abinitio

ABSTRACT

THE INVESTIGATION OF THE MOLECULAR CONFORMATIONAL PROPERTIES OF SCHIFF BASE LIGANDS 3,9-DIMETHYL-1,11-DIPHENYL-4,8-DIAZA-UNDECANE-1,11-DIONE DIHYDRATE

Ekin KARABIYIK

Balıkesir University, Institute of Science, Physics Department

(Supervisor : Assist. Prof. Dr. Hülya KARA)

Balıkesir, 2005

This work, the conformational analysis of 3,9-Dimethyl-1,11-Diphenyl-4,8-Diaza-Undecane-1,11-Dione Dihydrate schiff base were performed by using the semi-empirical quantum mechanical molecular orbital method ab-initio. It focuses on ab-initio molecular orbital calculations. In the conformational analyses, one of the torsion angles; θ_1 (C7-C6-C5-C3) and θ_2 (C3-N1-C2-C1) which are important in the formation of molecule and have characteristic effect in the planarity of molecule, was chosen. The Hartree-Fock energy form was calculated for each torsion angle varied every $+10^\circ$, keeping the other two angles values constant. In the combinations of torsion angle, the conformational analysis were performed for the molecule and it is found which interactions are important in the geometry of the molecule and the most stable conformation of the molecule was determined. In the results of the energy calculations, it is found that the most stable conformation of the molecule is non-planar. Out of these HOMO and LUMO energies, bond lengths, bond angles, were calculated and found.

KEY WORDS: Schiff base complex / Quantum chemical calculation / Conformational analysis / Molecular orbital theory / Ab-initio

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KRİSTAL YAPI ANALİZİ	3
2.1. 3,9-Dimetil-1,11-Difenil-4,8-Diaza-Undekan1,11-Dion Dihidrat Molekülünün Kristal Yapısı	3
3. MOLEKÜLER ORBİTAL HESAPLAMA YÖNTEMLERİ	7
3.1. Moleküler orbitallerin tanımı	8
3.1.1 Bağ ve Karşı Bağ Orbitalleri	9
3.1.2 HOMO ve LUMO Orbitalleri	10
3.2. Bağ Enerjisi ve Moleküler Orbitallerin Sınıflandırılması	11
3.3. Moleküler Orbital Yöntemlerde Baz Setleri	12
3.4. Atomik Orbitallerin Çizgisel Birleşimi (LCAO) Yöntemi	17
3.5. Moleküler Orbital Yöntemleri	22
3.5.1 Yarı Deneysel Yöntemi	22
3.5.2 Ab-initio Yöntemi	23
3.5.2.1 Born- Oppenheimer Yaklaşımı ve Moleküler Hamiltonyen	26

3.5.2.2	Özuyumlu Alan (SCF) Moleküler Orbital Yöntemi	28
4.	AB-INITIO MOLEKÜLER ORBİTAL YÖNTEMİNİN 3,9-DİMETİL-1,11-DİFENİL- 4,8-DİAZA-UNDEKAN-1,11-DİON DİHİDRAT MOLEKÜLÜNE UYGULANMASI	33
4.1.	Gaussian03 Yazılım Paketi	36
4.1.1	Giriş Yapısı ve kullanımı	37
4.1.2	Moleküler Gösterim	37
4.1.3	Hesaplama Teknikleri	38
4.1.4	Enerji Hesaplama Teknikleri	38
4.1.5	Yarı deneysel Kuantum Mekaniği	38
4.1.6	Ab-initio Kuantum Mekaniği	38
4.2	3,9-Dimetil-1,11-Difenil-4,8-Diaza-undekan-1,11-dion dihidrat Molekülünün Şekillenim Analizi	39
4.2.1	θ_1 Burulma Açısının Değişiminin İncelenmesi	39
4.2.2	θ_2 Burulma Açısının Değişiminin İncelenmesi	43
4.2.3	HOMO ve LUMO Enerjileri	45
5.	TARTIŞMA VE SONUÇ	46
6.	KAYNAKLAR	48

SEMBOL LİSTESİ

r	Elektron koordinatları
R	Çekirdek koordinatları
E	Molekül sisteminin enerjisi
H	Hamiltonyen
$H^C(l)$	Kor Hamiltonyen
STO	Slater Tipi Orbitaller
GTO	Gaussian Tipi Orbitaller
N	Normalizasyon katsayısı
n	Başkuantum sayısı
ξ	Etkin yük veya orbital üstel terimi
$Y_{lm}(\theta, \varphi)$	Küresel harmonikler
(r, θ, φ)	Kutupsal (polar) koordinatlar
Φ_i	Atomik orbitalinin dalga fonksiyonu
Ψ	Moleküler dalga fonksiyonu
C_i	Atomik orbital katsayısı
H_{ij}	Rezonans veya bağ integrali
H_{ii}	Tek elektron integrali
J_{ij}	Coulomb integrali
K_{ij}	Değiş-Tokuş integrali
S_{ij}	Örtüşme integrali
P	Yoğunluk matrisi
LCAO	Atomik orbitalin çizgisel birleşimi
SCF	Öz uyumlu Alan yaklaşımı

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 3.1	Artı Örtüşme	9
Şekil 3.2	Eksi Örtüşme	10
Şekil 3.3	Sıfır Örtüşme	10
Şekil 3.4	HOMO ve LUMO Orbitalleri	11
Şekil 3.5	Etilen molekülünün σ ve π bağı	12
Şekil 3.6	Baz seti gelişmeleri	15
Şekil 3.7	H ₂ molekülünün moleküler Orbitaller	22
Şekil 4.1	3,9-Dimetil-1,11-Difenil-4,8-Diaza-Undekan-1,11-Dion Dihidrat'ın molekülü yapısal gösterimi	33
Şekil 4.2	Hartree-Fock enerjisinin θ_1 burulma açısına göre değişimi (Ab-initio)	43
Şekil 4.3	Hartree-Fock enerjisinin θ_2 burulma açısına göre değişimi (Ab-initio)	47

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa No

Çizelge 2.1	Atomların kesirsel koordinatları ve izotropik ısısal titreşimleri	3
Çizelge 2.2	Molekülün Geometri optimizasyon hesaplaması sonucu elde edilen atomlar arası bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları ($^{\circ}$)	5
Çizelge 2.3	Molekülün Geometri Optimizasyon hesaplaması sonucu elde edilen Dihedral (burulma) açıları ($^{\circ}$)	6
Çizelge 3.1	Moleküler orbital hesaplamalarındaki tek ve iki elektron integrallerinin baz setleri sayısına göre değişimi	13
Çizelge 4.1	3,9-Dimetil-1,11-Difenil-4,8-Diaza-undekan-1,11-dion dihidrat molekülü için Z-Matrix formunda veri-giriş dosyası	34
Çizelge 4.2	θ_1 Burulma Açısı için .gij dosyası	37
Çizelge 4.3	θ_1 Burulma açısına göre molekülün Hartree-fock enerjisi (Ab-initio)	40
Çizelge 4.4	θ_2 Burulma Açısı için .gij dosyası	41
Çizelge 4.5	θ_2 Burulma açısına göre molekülün Hartree-Fock enerjisi (Ab-initio)	45

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında Schiff bazlarının bazı fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla 3,9-Dimetil-1,11-Difenil-4,8-Diaza-Undekan1,11-Dion Dihidrat Schiff bazı seçilmiş ve moleküler şekillenim özellikleri incelenmiştir.

Tez çalışmamda bana her konuda yardımcı olan danışman hocam, Yrd. Doç. Dr. Hülya KARA'ya (Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü), özellikle çalışma arkadaşım Yasemin YAHŞI'ye ve desteklerini esirgemeyen aileme, teşekkür ederim.

Projeme maddi destek sağlayan Balıkesir Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Birimi'ne (2003/20) ve TÜBİTAK'a (TBAG-2307(103T041)) teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasında 3,9-Dimetil-1,11-Difenil-4,8-Diaza-Undekan1,11-Dion Dihidrat Schiff baz ligandının kristal yapısı ve moleküler şekillenim özellikleri incelenmiştir.

İlk kez 1930'lu yıllarda Alman araştırmacı H. SCHIFF tarafından sentezlenen Schiff bazlarının yapılarında CH=N bağ yapısı vardır. Schiff bazları metal komplekslerin oluşumunda önemli rol oynadıkları gibi ligand olarak koordinasyon kimyasında oldukça geniş bir kullanım olanağına sahiptir [1]. Özellikle dimer, trimer Schiff bazı kompleksleri ilginç manyetik özellikler gösterirler ve bunlar proteinlerin aktif merkezlerinde bulunurlar. Bu tür kompleks yapıların elde edilmesi ve özelliklerinin anlaşılabilmesi için Schiff bazı ligandlarının kristal yapılarının iyi bilinmesi son derece önemlidir [2,3]. Schiff bazları çeşitli geçiş metalleri ile oldukça kararlı koordinasyon bileşikleri oluşturmaları nedeni ile madeni yağlar gibi çeşitli çözeltilerden istenmeyen ağır metal iyonlarının ayrıştırılmasında kullanılmaktadır. Ayrıca Schiff bazlarının boya sanayiinde renklendirici ve korozyonu engelleyici madde olarak kullanılması son yıllarda bu tür bileşikler üzerinde yapılan çalışmaların önem kazanmasına neden olmuştur. Schiff bazları kimya ve biyokimyanın birçok alanında oldukça önemli bir rol oynamakla beraber biyolojik sistemler için model olarak kullanılan katalitik reaksiyonlarda da kullanılır [4,5]. Ayrıca insanların görme duyusu ile ilgili daha kapsamlı çalışmaların yapılabilmesi için Schiff bazları ile ilgili araştırmalar yapılmaktadır.

Bütün moleküler modellemeler üç genel kategori altında sınıflandırılabilir: Ab-initio Elektronik Yapı Hesaplamaları, Yarı Deneysel Metotlar ve Moleküler Mekanik. Bu çalışmada Ab-initio hesaplama yöntemi kullanılmıştır. Ab-initio, kuantum mekaniğine dayanır ve bundan dolayı kimyasal sistemler için en kesin ve uygun tahminleri verir. Bununla beraber Ab-initio metotları bilgisayar yoğunluktur. Yarı deneysel metotlar da

kuantum mekaniğine dayanır fakat deneysel data'lara ilişkin bazı kesin hesaplamalar ve tahminler yer değiştirerek hızlı bilgisayar işlemi yaparlar. Moleküler mekanik, elektronik yapının kesin davranışlarını ihmal eder ve bundan dolayı birçok limitler oluşur.

Ab-initio metotları sistemlerin geniş yapısı için güvenilir tahminler yapmada yeterlidir. Bilgisayar teknolojisinde yakalanan yüksek avantajlar gerçeği kimyasal sistemlerin kullanımında Ab-initio yöntemlerini çok pratik hale getirmiştir.

Bu çalışmada ele alınan 3,9-Dimetil-1,11-Difenil-4,8-Diaza-Undekan1,11-Dion Dihidrat Schiff bazının kristal yapısı daha önceden incelenmişti [7]. Kristal yapının incelenmesiyle elde edilen atomlara ait atomik koordinatlar (x_i, y_i, z_i) SHELX-97 bilgisayar programıyla arıtılmıştır. Bu veriler kullanılarak moleköl içerisindeki atomlara ait atomlar arası bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları bulunmuş ve düzlem hesaplamaları yapılmıştır. Elde edilen molekölün şekli çeşitli kristallografik çizim programları kullanılarak değerlendirilmiştir.

2. KRİSTAL YAPI ANALİZİ

2.1 3,9-Dimetil-1,11-Difenil-4,8-Diaza-Undekan1,11-Dion Dihidrat Molekülünün Kristal Yapısı

3,9-Dimetil-1,11-Difenil-4,8-Diaza-Undekan-1,11-Dion Dihidrat molekülünün kristal yapısı, direkt yöntemler kullanılarak çözümlendikten sonra Gaussian03 bilgisayar programı ile bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları elde edilmiştir. Atomlara ait kesirsel koordinatlar ve ısısal titreşim parametreleri çizelge 2.1'de, atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 2.2'de, dihedral (burulma) açıları çizelge 2.3'te gösterilmiştir.

3,9-Dimetil-1,11-Difenil-4,8-Diaza-Undekan1,11-Dion Dihidrat Schiff baz ligandı C merkez atomu boyunca geçen iki katlı simetri eksenine sahiptir.

Çizelge 2.1 Atomların kesirsel koordinatları ve ısısal titreşim parametreleri

C12	1	0.71715	0.24950	0.70330	11.00000	0.05000
C11	1	0.74202	0.33860	0.80040	11.00000	0.05000
C10	1	0.71634	0.45810	0.84370	11.00000	0.05000
C9	1	0.66663	0.49110	0.78800	11.00000	0.05000
C8	1	0.64200	0.40330	0.68890	11.00000	0.05000
C7	1	0.66623	0.27930	0.64840	11.00000	0.05000
C6	1	0.63609	0.17940	0.55350	11.00000	0.05000
C5	1	0.64453	0.03640	0.57390	11.00000	0.05000
C3	1	0.61389	-0.06560	0.50850	11.00000	0.05000
N1	3	0.57601	-0.03338	0.41178	11.00000	0.05000
C2	1	0.53884	-0.12680	0.33950	11.00000	0.05000
C1	1	0.50000	-0.04150	0.25000	11.00000	0.05000
C4	1	0.62112	-0.21560	0.54870	11.00000	0.05000
C2_4	1	0.46116	-0.12680	0.16050	11.00000	0.05000
N1_4	3	0.42399	-0.03338	0.08822	11.00000	0.05000
C3_4	1	0.38611	-0.06560	-0.00850	11.00000	0.05000
C5_4	1	0.35547	0.03640	-0.07390	11.00000	0.05000
C6_4	1	0.36391	0.17940	-0.05350	11.00000	0.05000
C7_4	1	0.33377	0.27930	-0.14840	11.00000	0.05000
C8_4	1	0.35800	0.40330	-0.18890	11.00000	0.05000
C9_4	1	0.33337	0.49110	-0.28800	11.00000	0.05000

C10_4	1	0.28366	0.45810	-0.34370	11.00000	0.05000
C11_4	1	0.25798	0.33860	-0.30040	11.00000	0.05000
C12_4	1	0.28285	0.24950	-0.20330	11.00000	0.05000
O1	4	0.60215	0.22699	0.46385	11.00000	0.05000
O2	4	0.51504	0.40610	0.39380	11.00000	0.05000
O2a	4	0.48496	0.40610	0.10620	11.00000	0.05000
O1_4	4	0.39785	0.22699	0.03615	11.00000	0.05000
C4_4	1	0.37888	-0.21560	-0.04870	11.00000	0.05000
H12_4	2	0.26540	0.16870	-0.17440	11.00000	0.05000
H2b_4	2	0.44150	-0.19010	0.22310	11.00000	0.05000
H1a	2	0.47960	0.01790	0.31500	11.00000	0.05000
H9	2	0.64950	0.57240	0.81680	11.00000	0.05000
H9_4	2	0.35050	0.57240	-0.31680	11.00000	0.05000
H12	2	0.73460	0.16870	0.67440	11.00000	0.05000
H11	2	0.77610	0.31770	0.83630	11.00000	0.05000
H10_4	2	0.26730	0.51670	-0.41100	11.00000	0.05000
H4c	2	0.65740	-0.24350	0.52780	11.00000	0.05000
H4b_4	2	0.38600	-0.22760	-0.15070	11.00000	0.05000
H8_4	2	0.39110	0.42760	-0.14910	11.00000	0.05000
H2b	2	0.55850	-0.19010	0.27690	11.00000	0.05000
H2a_4	2	0.48070	-0.18090	0.08880	11.00000	0.05000
H1a_4	2	0.52040	0.01790	0.18500	11.00000	0.05000
H2_4	2	0.47740	0.48660	0.10370	11.00000	0.05000
H5	2	0.67240	0.00890	0.63510	11.00000	0.05000
H3_4	2	0.45830	0.35950	0.09220	11.00000	0.05000
H4a_4	2	0.40340	-0.27140	0.00680	11.00000	0.05000
H1	2	0.57210	0.06130	0.39850	11.00000	0.05000
H4a	2	0.59660	-0.27140	0.49320	11.00000	0.05000
H10	2	0.73270	0.51670	0.91100	11.00000	0.05000
H5_4	2	0.32760	0.00890	-0.13510	11.00000	0.05000
H11_4	2	0.22390	0.31770	-0.33630	11.00000	0.05000
H1_4	2	0.42790	0.06130	0.10150	11.00000	0.05000
H3	2	0.54170	0.35950	0.40780	11.00000	0.05000
H4c_4	2	0.34260	-0.24350	-0.02780	11.00000	0.05000
H4b	2	0.61400	-0.22760	0.65070	11.00000	0.05000
H2	2	0.52260	0.48660	0.39130	11.00000	0.05000
H8	2	0.60890	0.42760	0.64910	11.00000	0.05000
H2a	2	0.51930	-0.18090	0.41120	11.00000	0.05000

Çizelge 2.2 : Molekülün Geometri optimizasyon hesaplaması sonucu elde edilen atomlar arası bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Atom	
O1-C6	1.2639
C7-C8	1.3891
N1-C2	1.4502
C1-C2	1.5103
C3-C5	1.3806
C5-C6	1.4071
C6-C7	1.4987
N1-C3	1.330
C9-C10	1.3848
C10-C11	1.3755
C11-C12	1.3832
C3-N1-C2	127.6
N1-C2-C1	108.47
N1-C3-C5	120.89
N1-C3-C4	118.25
C5-C3-C4	120.84

Çizelge 2.3 : Molekülün Geometri Optimizasyon hesaplaması sonucu elde edilen Dihedral (burulma) açıları (°)

C3-N1-C2-C1	174.78
C2-N1-C3-C5	-176.61
N1-C3-C5-C6	4.9
C4-C3-C5-C6	-172.9
C3-C5-C6-O1	-5.7771
C3-C5-C6-C7	170.45
O1-C6-C7-C8	29.27
C5-C6-C7-C8	-146.4
O1-C6-C7-C12	-153.0
C5-C6-C7-C12	30.6413
C12-C7-C8-C9	-3.6619
C6-C7-C8-C9	173.51
C7-C8-C9-C10	2.13
C8-C9-C10-C11	0.58
C9-C10-C11-C12	-1.66
C10-C11-C12-C7	0.0506
C8-C7-C12-C11	2.5755
C6-C7-C12-C11	-174.5187

3. MOLEKÜLER ORBİTAL HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

Herhangi bir molekülün fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bilinebilmesi için oldukça pahalı ve uzun zaman alan deneysel çalışmaların yerine bazı deneysel verilerden yararlanılarak teorik hesaplar yapılır. Moleküle ait bazı özelliklerin elde edilebilmesi için yapılan bu teorik hesaplamalardan bir kısmı molekül orbital hesaplamaları ile yapılmaktadır.

X-ışını kırınım verilerinden molekül yapı ile ilgili atomların koordinatları, atomlar arası bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma (Dihedral) açıları ile geometrik bilgiler elde edilebilmektedir. Molekül orbital (MO) hesaplamaları ile bu bilgilere ek olarak, molekülün en düşük enerjiye sahip olabileceği geometri, molekül sistemi içinde elektronların dağılımı, molekül orbital dolulukları, molekül orbital enerjileri, atomik orbitallerin molekül orbitallerine katkıları, bağ enerjileri ve buna benzer molekül ile ilgili birçok bilgi edinilebilir.

Moleküle ait bu özelliklerin elde edilebilmesi, molekül sistemini çok iyi tanımlayan bir Hamiltonyen işlemcisini yazmayı ve Schrödinger dalga denklemini çözmeyi gerektirir. Çok elektronlu sistemler için bu denklem tam olarak çözülemediğinden, denklemi çözebilmek için bazı yaklaşımların yapıldığı çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerde gerçek dalga fonksiyonları yerine yaklaşık dalga fonksiyonları kullanılır. Sistemin kararlı olduğu durumdaki enerjisinin en küçük olması gerektiği düşüncesi ile Schrödinger dalga denklemi çözülmeyen, sistemi tanımlayan en uygun dalga fonksiyonunun bulunması amaçlanır.

Molekül orbital teori Hund ve Mullikan tarafından geliştirilmiştir. Bu teoriye göre, molekülde atom orbitalleri özelliklerini yitirir ve yerlerini molekül orbitallerine bırakır. MO teoride atom çekirdekleri denge konumlarında iken atom orbitallerinin olduğu varsayılır. Atom orbitallerine benzer şekilde molekül orbitalleri de dalga fonksiyonları ile tanımlanır ve

farklı enerji değerlerine, farklı şekillere sahip olabilir. Molekül orbitallerinin sayısı, kendilerini oluşturan atom orbitallerinin sayısına eşittir.

Moleküler orbital teoride bazı yaklaşımlar yapılmıştır :

1. Merkez atomları ile ligandlar arasındaki bağlar orbital örtüşmeleri sonucunda oluşur. Orbital örtüşmeleri, en dış tabakadaki değerlik orbitalleri arasında olur.

2. Moleküler orbitallerde de atomik orbitallerde olduğu gibi Pauli dışarlama ilkesi geçerlidir. Bu ilkeye göre bir atomda hiçbir zaman iki elektron aynı kuantum durumunda bulunamaz. En az bir kuantum sayısının (n, l, m_l, m_s) birisi farklı olmalıdır. Moleküler orbitaller için Hund kuralları geçerlidir. Hund kurallarına göre temel durumda elektronlar orbitallere, spinleri paralel olacak şekilde teker teker yerleşirler.

3. Atomlarda olduğu gibi, moleküllerde de bir takım orbitaller bulunur.

- a) Bağ orbitalleri
- b) Karşı bağ orbitalleri
- c) Bağ yapmayan orbitaller

3.1 Moleküler Orbitallerin Tanımı

Moleküler orbitaller atomik orbitallerden oluşur. Bağ (π, σ) ve karşı bağ (π^*, σ^*) olmak üzere iki tür moleküler orbital vardır. İki atomun belirli bir uzaklığa (bağ uzaklığı) kadar yaklaşması sonucunda, atomik orbitaller etkileşerek moleküler orbitalleri oluştururlar. Böylece molekül orbitalleri her bir atomik orbitallerinin katkısının toplamı şeklinde alınabilir. Buna atomik orbitallerin çizgisel birleşimi adı verilir.

3.1.1 Bağ ve Karşı Bağ Orbitaleri

Bağ ve karşı bağ orbitallerini açıklayabilmek için öncelikle orbital örtüşmeleri ele alınır. Birbirine yeterince yakın iki atom üzerindeki orbitallerin örtüşebilmesi için iki koşulun sağlanması gerekir.

- Enerjileri birbirine yakın atom orbitalleri örtüşebilir. Aradaki enerji farkı arttıkça örtüşme zayıflar. Enerjileri çok farklı atom orbitalleri arasında örtüşme yoktur.
- Atom orbitallerinin birbiriyle örtüşebilmeleri için, yaklaşım eksenine göre aynı simetriye sahip olmaları gerekir.

Örtüşme (overlap), molekül içindeki bağ yapan ve bağ yapmayan atomların atomik orbitallerinin üst üste gelmesi durumudur. Orbital örtüşmelerinin işareti, artı (+), eksi (-), veya sıfır (örtüşme yok) olabilir.

Atomik orbitallerin aynı işaretli olan kısımlarının örtüşmesi durumunda, örtüşme artıdır ve bu artı örtüşme sonucu oluşan moleküler orbitale bağ orbitali denir. Bu durumda, elektronlar çekirdekleri bir arada tutmak için çekirdekler arası bölgede yerleşirler. Bağ orbitalinin enerjisi düşüktür. Çünkü sadece enerjisi düşük olanlar atomlar arası bağlanmaya yol açarlar. Farklı atomlara ait iki p orbitali arasındaki bağ yapan etkileşme aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Artı Örtüşme

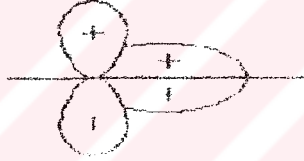
Atomik orbitallerin zıt işaretli kısımları örtüştüğünde, bu örtüşme eksi örtüşme olarak adlandırılır. Eksi örtüşme tarafından oluşturulan moleküler orbitale karşı bağ moleküler orbitali denir. Zıt işaretli iki atom orbitali örtüşme bölgesinde birbirlerini yok ederler ve örtüşme çekirdekler arasında elektron yoğunluğunun azalmasına neden olur. Bu nedenle karşı bağ moleküler

orbitalinde çekirdekler arası bölgede yük yoğunluğu en küçüktür. Karşı bağ orbitalinin enerjisi büyüktür ve enerjisi büyük olanların bağlanmaya katkıları yoktur. Farklı atomlara ait iki p orbitali arasındaki karşı bağ yapan etkileşme aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Şekil 3.2: Eksi Örtüşme

İki orbital arasındaki ++ ve +- örtüşmeleri eşit olduğunda sıfır örtüşme olur. Bu durumda atomik orbitaller etkileşmez ve bu orbital, bağ yapmayan orbital olarak adlandırılır. Bir atomun s orbitali ile diğerinin p orbitali arasındaki bağ yapmayan etkileşme aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.

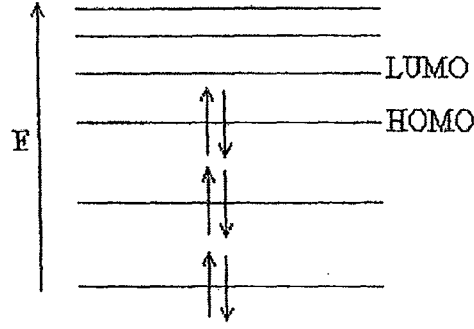


Şekil 3.3: Sıfır Örtüşme

3.1.2 HOMO ve LUMO Orbitaleri

HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), en yüksek dolu moleküler orbitaldir. Moleküldeki HOMO orbitalindeki elektronlar atomun dış yörüngesindeki elektronlar gibidir ve bu elektronlar çok az bir enerji ile molekülden uzaklaştırılabilirler. Çünkü moleküldeki diğer elektronlara göre yüksek enerji düzeyindedirler.

LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) ise en düşük boş moleküler orbitaldir. HOMO ve LUMO orbitallerinin her ikisi de molekülün sınır orbitalidir.



Şekil 3.4: HOMO ve LUMO Orbitaleri

3.2 Bağ Enerjisi ve Moleküler Orbitalerin Sınıflandırılması

Kimyasal tepkimelerde atomlar farklı şekillerde düzenlenerek yeni moleküller oluşturur. Tepkimeye giren moleküllerdeki kimyasal bağlar kopar, farklı kimyasal bağlar oluşarak yeni moleküller meydana gelir. Kimyasal bağların koparılması için gerekli enerjiye bağ enerjisi denir. Bağ enerjileri, bağların tek, çift veya üçlü bağ olmasına göre değişir. Bağ sayısı arttıkça bağ kuvveti dolayısıyla da bağ enerjisi artar.

Çoklu bağlar tek bağdan daha kuvvetlidir. Böyle bağların bağ uzunlukları daha kısadır. Çoklu bağların bağ enerjileri, tekli bağların bağ enerjilerinin tam sayılı katlarına eşit değildir. Örneğin C=C çift bağının enerjisi 418 kJ/mol iken C-C tek bağının enerjisi 347 kJ/mol'dür. Görüldüğü gibi tek bağın enerjisi çift bağın enerjisinin yarısından çok daha büyüktür. Bunun nedeni tek ve çoklu bağların farklı orbital türlerinden oluşmalarıdır.

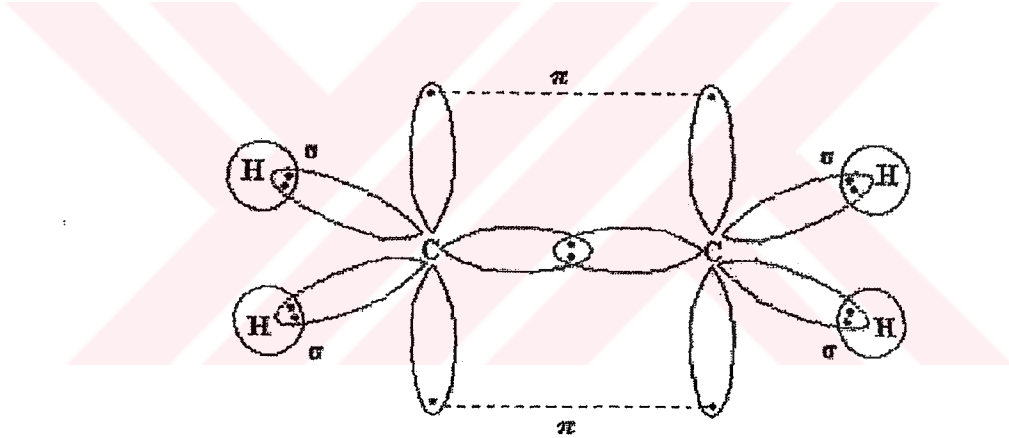
Tek bağlar σ bağlarıdır. Orbitalerin bağ eksenini boyunca çakışmasından oluşan bu bağ kuvvetlidir.

Çift bağlar bir σ ve bir π bağından oluşur. π simetrisindeki orbitalerin çakışmasından π bağı daha zayıftır.

Üçlü bağlar ise bir σ ve iki π bağından oluşur.

Bağ enerjisi, bağı kuvvetinin bir ölçüsüdür. Bağ ne kadar kuvvetli ise, bağ enerjisi de o kadar büyüktür. Bağı kuvveti ise kendini bağ uzunluğunda gösterir. Bağ uzunluğu, bağı kuvvetiyle ters orantılıdır. Yani kuvvetli bağlar kısa, zayıf bağlar uzundur.

Farklı atomlara ait s-s orbitalleri yanında s-p ve p-p orbitallerinin p orbitallerinin eksenini doğrultusunda aynı işaretli kısımlarının üst üste binmesi yani girişimi ile σ bağı ortaya çıkmaktadır. Farklı atomlara ait p orbitallerinin eksenleri paralel olacak şekilde aynı işaretli kısımlarının üst üste binmesi ile ise π bağı ortaya çıkmaktadır. Girişim oranı daha düşük olan π bağı σ bağına göre daha zayıftır. Şekil 3.5'te Etilen molekülü için σ ve π bağı şematik olarak verilmiştir.



Şekil 3.5 Etilen (C_2H_4) molekülünün σ ve π bağı

3.3 Moleküler Orbital Yöntemlerde Baz Setleri (Atomik Orbitaler)

Moleküler orbitalleri, atomik orbitallerin çizgisel bileşiminden oluşturulabilir. Molekül sisteminin iyi bir şekilde tanımlanabilmesi için atomik orbital dalga fonksiyonlarının (baz setlerinin) mümkün olduğunca fazla sayıda olması ve Hamiltonyen işlemcisinin doğru olarak yazılması gerekmektedir. Ancak baz setlerinin fazla sayıda olması, hesaplanması gerekli olan tek ve iki elektron integrallerinin sayılarını arttırmakta ve hesaplamaları güçleştirmektedir. Aşağıdaki çizelgede baz setleri sayısına

bağlı olarak hesaplanması gerekli olan tek ve iki elektron integralleri sayıları gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 : Moleküler orbital hesaplamalarındaki tek ve iki elektron integrallerinin baz setleri sayısına göre değişimi;

Baz Sayısı	Setleri	Tek elektron integral sayısı	İki elektron integral sayısı
10		55	1540
20		210	22150
50		1275	814725
100		5050	12751250
200		20010	202051050
300		45150	1019261250

Genelde baz setleri üç grupta toplanabilir:

1. En küçük (Minimal) baz setleri
2. Genişletilmiş baz setleri
3. Değerlik baz setleri

Minimal baz seti; her atomik orbital için bir baz fonksiyonu seçmeyi ve onu serbest atomda tanımlamayı ister. Hidrojen için minimal baz seti sadece bir 1s orbitalidir. Karbon için, minimal baz seti bir 1s orbitali, bir 2s orbitali ve tam dolu üç 2p orbitalinden oluşur.

En çok kullanılan minimal baz seti; STO-nG baz setidir. Bu set John Pople tarafından bulunmuştur ve onun grubu olarak isimlendirilir. STO-nG baz seti periyodik tablodaki neredeyse tüm elementler için elde edilebilir. En bilineni STO-3G'dir. GTO'nun 3 lineer kombinasyonu bir STO'ya uyar. Bir GTO ilkel orbital olarak isimlendirilir, fonksiyonlar birleşirken fonksiyonların küçüldüğü farzedilir. Örneğin metan molekülü için STO-3G baz seti toplam 9 küçülmüş fonksiyon 27 ilkel fonksiyondan oluşur.

Bir diğ er yaygın kullanılan STO-nG baz setleri; STO-4G ve STO-6G' dir, her bir STO sırasıyla 4 ve 6 GTO'ya uyar.

Genişletilmiş baz setlerine en önemli ekleme polarizasyon fonksiyonları ve diffuse fonksiyonlardır. Bu baz seti bütün fonksiyonlarda kullanılır. Triple zeta baz seti olarak adlandırılır. Genişletilmiş baz setleri çoğ u atom için pratiktir. Öyle ki baz seti birçok polarizasyon fonksiyonlarında atom başına triple zeta baz seti ekler. Örneğ in, 6-31G(2d) baz seti ağır atom başına 2d fonksiyonunu ekler.

6-311++G(3df,3pd)baz seti, belirlenmiş üç valans bölge fonksiyonu ile diffuse fonksiyonunu kapsar. Her ikisi de ağır atom ve hidrojen den oluşur. Bir çok polarizasyon fonksiyonu ağır atomlarda 3d fonksiyonu ve 1f fonksiyonunu; hidrojen atomunda 3p fonksiyonu ve 1d fonksiyonunu ekler.

Polarize baz setleri; Split valans baz seti orbitallerin büyüklüğ ünü değ iştirmeye izin verir. Fakat ř ekil değ işikliğ ine izin vermez. Polarize baz seti orbitale eklenen sınırları zayıf momentum sınırlarının dışına çıkarır. Her bir atom için tek tek tanımlama gerektirir. Örneğ in polarize baz seti karbon atomuna d fonksiyonları ve geçiş metallere f fonksiyonlarıyla eklenir ve onların bazıları hidrojen atomuna p fonksiyonlarıyla eklenir.

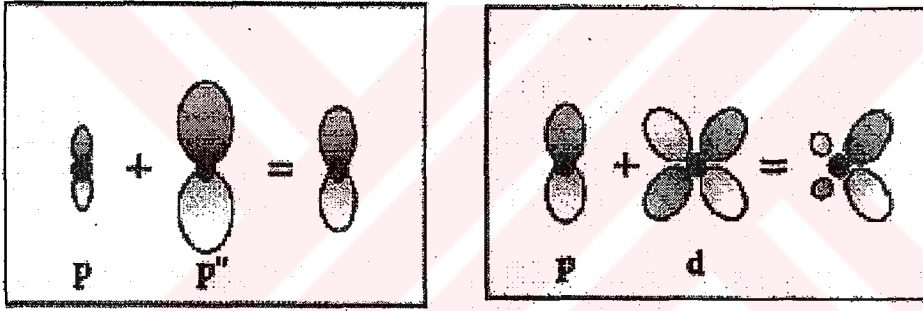
Genelde polarize baz seti olarak 6-31G(d) kullanılır. Bunun anlamı 6-31G baz setiyle d fonksiyonlarına ağır atomları ekler. Bu baz seti çok genel hesaplar için büyük ölçü sistemlerini gerektirir. Bu baz set böylece 6-31G* olarak bilinir. Bir diğ er popüler polarize baz seti 6-31G(d,p) olup hidrojen atomları için p fonksiyonları, ağır atomlar için d fonksiyonlarını ekler. Bu da 6-31G** olarak bilinir.

Değerlik baz setlerinden en yaygını Pople grubundan ortaya çıkmaktadır. 3-21G (üç iki bir G ř elinde okunur) valans fonksiyonları bir baz fonksiyonu ile iki GTO'ya ve sadece biriyle bir GTO'ya bölünür (Bu "iki bir" kısmı bilimsel adlandırmadır). Ç ekirdek bir baz fonksiyonu içinde üç ilkel

GTO dan oluşur. STO-3G baz seti gibi.. 6-31G (altı üç bir G diye okunur). Çekirdek 6 GTO dan oluşur ki o bölünmez. Valans orbitalleri tanımlandığı zaman bir orbital üç ilkel GTO dan ve biri de tek GTO dan oluşur. Örneğin hidrojen için baz seti iki tane 1s baz fonksiyonundan oluşur.

Double baz seti; her minimal baz setinde iki fonksiyonun yerini alır. Bu yolla her iki çekirdek ve valans orbitallerinin büyüklükleri dengelenir. Bazı daha ağır atomlarda double zeta baz seti, orbitallerin sayısından biraz daha az olabilir.

Double zeta baz seti için kısaltma olarak DZ kullanılır, fakat Gaussian programında double zeta baz seti D95 (D dokuz beş diye okunur) şeklinde kısaltılarak kullanılır.



Şekil 3.6 Baz seti gelişmeleri

Moleküler orbital hesaplamalarında sıkça kullanılan atomik orbital dalga fonksiyonları (baz setleri) şunlardır:

$$\text{STO (Slater Tipi Orbitaler): } \varphi_{nlm\xi} = N r^{n-1} e^{-\xi r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (3.1)$$

$$\text{GTO (Gaussian Tipi Orbitaler): } \varphi_{nlm\xi} = N r^{n+1} e^{-\xi r^2} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (3.2)$$

N: Normalizasyon katsayısı

n: Başkuantum sayısı

ξ : Etkin yük veya orbital üstel terimi

$Y_{lm}(\theta, \varphi)$: Küresel koordinatlar

(r, θ, φ) : Kutupsal koordinatlar

Atomik orbitaller, elektronun çekirdeğe olan uzaklığı r 'ye, tek elektronlu atomlar dışında basit fonksiyonlarla bağlı değildir. r uzaklığı büyük olduğu zaman atomik orbitallerin r 'ye bağımlılığı üsteldir ve bu kısımda atomik orbitaller, Slater tipi orbital şeklinde tanımlanır.

Az sayıda Slater tipi orbital ile oluşturulan dalga fonksiyonları, elektronun çekirdek yakınındaki davranışlarını doğru olarak tanımlar. Ancak çok sayıda baz setinin seçilmesi ile atomik orbitallerin normalizasyonu bozulur. Bu durumda tek ve çift elektron integrallerinin hesaplanması oldukça zorlaşacağından başka bir tip orbital kullanılması uygun olur.

Tek ve çift elektron integrallerinin hesaplanmasında büyük kolaylık sağlayan atomik orbital tipi Gaussian tipi orbitallerdir. Ancak Gaussian tipi orbitallerden seçilen baz setleri ile oluşturulan dalga fonksiyonları çekirdek yakınındaki elektronları iyi temsil edememektedir. Ayrıca N tane baz seti için N^4 tane integral hesaplanması gerekmektedir. Bu yüzden Gaussian tipi orbitallerle hesaplamalar kolay olsa da uzun zaman almaktadır.

3.4 Atomik Orbitallerin Çizgisel Birleşimi (LCAO) Yöntemi

Moleküler orbitaller atomik orbitallerin örtüşmesinden meydana geldiğine göre molekülün dalga fonksiyonu da kendisini oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının çizgisel birleşiminden meydana gelmiştir.

$$\psi = \sum_i C_i \varphi_i \quad (3.3)$$

Burada ψ moleküler orbital dalga fonksiyonu, φ_i atomik orbitalinin dalga fonksiyonu, C_i ise φ_i atomik orbitalin moleküler orbitale katkısını gösteren bir katsayıdır. H moleküler sistemi tanımlayan Hamiltonyen işlemcisi olmak üzere, ψ , (3.4) denkleminin çözümüdür.

$$H \psi = E \psi \quad (3.4)$$

ψ dalga fonksiyonu Schrödinger denkleminde yerine yazarsak

$$\sum_i C_i H \varphi_i = \sum_i C_i E \varphi_i \quad (3.5)$$

$$\sum_i C_i (H - E) \varphi_i = 0 \quad (3.6)$$

bulunur. C_i katsayıları (3.6) denkleminin ile çarpılıp tüm uzay $\left(\sum_i C_i \varphi_i \right)^*$ üzerinden integralinin alınmasıyla bulunabilir.

$$\sum_i \sum_j C_i^* C_j \int \varphi_i^* (H - E) \varphi_j d \tau = 0 \quad (3.7)$$

$$\sum_j \sum_i C_i^* C_j (H_{ij} - E S_{ij}) = 0 \quad (3.8)$$

Burada H_{ij} elektronların i ve j atomlarının etki alanı içindeki enerjisini gösteren rezonans veya bağ integralidir ve

$$H_{ij} = \int \varphi_i^* H \varphi_j d \tau \quad (3.9)$$

ile gösterilir. Bu integral atomlar arasındaki uzaklığa bağlıdır ve eğer atomlar arasında bağ yoksa etkileşme çok küçüktür.

S_{ij} 'ye ise atomik orbitaller arasındaki örtüşme integrali adı verilir ve

$$S_{ij} = \int \varphi_i^* \varphi_j d\tau \quad (3.10)$$

ile gösterilir. Bu integral atomik orbitallerin üst üste gelme olasılığını verir. Kimyasal bağların büyüklüğü, enerjileri, bağlanmada etkin olan orbitaller gibi hesaplamalar için örtüşme integrallerinin belirlenmesi oldukça önemlidir. (3.6) denkleminin çözülebilmesi için katsayılar determinantının sıfıra eşit olması gerekir:

$$\left| H_{ij} - E S_{ij} \right| = 0 \quad (3.11)$$

Bu determinanta (denklem 3.11) Seküler determinantı denir. Bu determinanttan bulunan E değeri ile C_i atomik orbital katsayıları bulunabilir.

Molekül kararlı durumda olacağından E enerji özdeğeri H hamiltonyeninin en düşük enerji özdeğeridir. Varyasyon teoremine göre, sistemin taban durum enerjisi;

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau} \quad (3.12)$$

eşitliği ile verilir. Bu eşitlikte ψ moleküler dalga fonksiyonu yerine (3.4) denklemini kullanarak, bağ ve örtüşme integrallerinin tanımı kullanılırsa;

$$E = \frac{\int \left(\sum_i C_i \varphi_i \right) H \left(\sum_j C_j \varphi_j \right) d\tau}{\int \left(\sum_i C_i \varphi_i \right) \left(\sum_j C_j \varphi_j \right) d\tau} \quad (3.13)$$

$$E = \frac{\int \sum_i \sum_j C_i^* C_j \left(C_i^* H \varphi_j \right) d\tau}{\int \sum_i \sum_j C_i^* C_j \left(\varphi_i^* \varphi_j \right) d\tau} \quad (3.14)$$

$$E = \frac{\sum_i \sum_j C_i^* C_j}{\sum_i \sum_j C_i^* C_j S_{ij}} \quad (3.15)$$

eşitliği elde edilir. En düşük enerjiyi veren katsayıları bulmak için, Varyasyon yöntemine göre, E'nin C_i ve C_j 'ye göre türevleri sıfıra eşittir. Buna göre;

$$\frac{\partial E}{\partial C_i} = 0 \quad \sum_j C_j (H_{ij} - E S_{ij}) = 0 \quad (3.16)$$

$$\frac{\partial E}{\partial C_j} = 0 \quad \sum_i C_i (H_{ij} - E S_{ij}) = 0 \quad (3.17)$$

bu denklemleri yukarıdaki eşitliklerde olduğu gibi ifade edebiliriz. Bu eşitliklerin çözümünü bulmak için, katsayılar determinantının sıfır olması gerekir.

$$\left| H_{ij} - E S_{ij} \right| = 0 \quad (3.18)$$

Böylece varyasyon yöntemi ile de seküler determinanti elde edilmiş olur. Genel durumda, n tane atomun çizgisel birleştirimi sonucu elde edilen moleküler orbitaller için molekül orbitali,

$$\psi = C_1 \varphi_1 + C_2 \varphi_2 + \dots + C_n \varphi_n \quad (3.19)$$

olmak üzere seküler determinant;

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \dots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \dots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} \quad (3.20)$$

şekindedir. Determinant köşegen simetriye sahiptir (hermitiktir) ve n tane reel kökü vardır.

Bağ ve karşı bağ orbitalleri ile LCAO yöntemini daha iyi anlayabilmek için H₂ molekülü incelenebilir. H₂ molekülünün orbitalleri her bir H atomunun 1s atomik orbitalinin kullanılmasıyla oluşur. Atomik orbitallerin çizgisel birleşimine göre H₂ molekülünün moleküler orbitalleri

$$\psi = C_A \varphi_{1s}(A) + C_B \varphi_{1s}(B) \quad (3.21)$$

şeklinde. Burada A ve B her bir H atomunu göstermektedir. C_A ve C_B katsayıları ise, molekül orbitallerine her bir atomik orbitalin ağırlık katsayısını gösterir. C katsayılarının mutlak değerinin karesi ne kadar büyükse, bu orbitalin moleküler katkısı o kadar büyük olur. H₂ molekülündeki elektronların çekirdeklere olan uzaklıkları aynı olduğundan, yani her iki H atomunun 1s orbitallerinin moleküler orbitale katkıları aynı olduğu için $C_A^2 = C_B^2$ dir. Buna göre H₂ molekülünün moleküler orbitalleri $C_A = C_B = 1$ veya $C_A = -C_B$ olabilir.

$$C_A = C_B = 1 \quad \psi_+ = \varphi_{1s}(A) + \varphi_{1s}(B) \rightarrow \quad \text{Bağ orbitali} \quad (3.22)$$

$$C_A = -C_B \quad \psi_- = \varphi_{1s}(A) - \varphi_{1s}(B) \rightarrow \quad \text{Karşı bağ orbitali} \quad (3.23)$$

şeklinde.

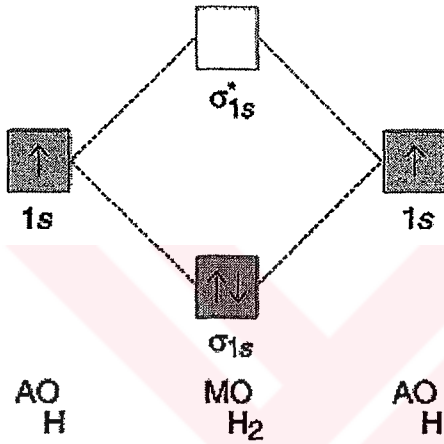
ψ_+ moleküler orbitaline bağ orbitali denir. Bağ orbitallerinde dalga fonksiyonları toplanır. Bu tür orbitallerde elektronlar çekirdekleri bir arada tutarlar ve böylece kararlı bir molekül oluşur. ψ_+ moleküler orbitaline yerleşen bir elektron her iki çekirdekle güçlü bir şekilde etkileşir.

ψ_- moleküler orbitaline ise karşı bağ orbitali denir. Karşı bağ orbitallerinde dalga fonksiyonları birbirinden çıkarılır. Bu tür orbitallerde elektronlar çekirdekleri bir arada tutamadıkları gibi çekirdeklerin birbirini itmesine neden olurlar. Sonuçta molekülün kararlılığı azalır. Moleküllerde her kararlı orbitale karşılık, sıfır enerji düzeyine göre simetrik bir karşı bağ orbitali bulunmaktadır. Başka bir deyişle bağ orbitalinin enerjisi sıfır enerji

seviyesine göre ne kadar düşükse o kadar yükseklikte karşı bağ orbitali bulunur.

Bağ orbitaline giren her elektron bağı güçlendirirken, karşı bağ orbitaline giren her elektron bağı zayıflatır.

Elektronlar orbitallere en düşük enerji seviyesinden başlayarak yerleşirler. Bu yüzden önce bağ sonra karşı bağ orbitallerine girerler.



Şekil: 3.7 : H₂ molekülünün moleküler orbitalleri

3.5 Moleküler Orbital Yöntemler

3.5.1 Yarı Deneysel Yöntemler

Yarı deneysel moleküler orbital yöntemler, Schrödinger denkleminde yaklaşık çözüm bulmayı kolaylaştırmak için deneysel verilerden türetilen parametrelerin kullanıldığı yöntemlerdir. Bu parametreler, atomların koordinatları, bağ uzunlukları, baz setlerinin seçilmesi ve oluşturulması gibi değerlerdir. İyi bir baz seti seçimi (atomik dalga fonksiyonu) ve sistemi tanımlayan Hamiltonyen operatörünün doğru yazılması ile bu bilgiler deneysel verilere daha yakın olarak elde edilebilir.

Yarı deneysel moleküler orbital yöntemler, atomik orbitallerin çizgisel birleşimi (LCAO) ve özuyumlu alan (SCF) yaklaşımları temel olarak alır. Ancak, bu yaklaşımlar ile elde edilen sonuçları her bir yarı deneysel

moleküler orbital yöntemi ayrı ayrı ele alır ve değerlendirir. Bu yöntemler, seküler eşitliğindeki tek-elektron, çift-elektron ve örtüşme (overlap) integrallerinin ele alınışı bakımından birbirlerinden farklılık gösterirler.

Yarı deneysel moleküler orbital yöntemlerin bazıları şunlardır; LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals), MNDO (Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap), AM1 (Austin Model 1), PM3 (Parameter Model 3)...

3.5.2.Ab-Initio Yöntemi

Bütün moleküler modellemeler üç genel kategori altında sınıflandırılır: Ab-initio, Yarı Deneysel (semi-empirical) ve Moleküler Mekanik. Üçünün arasında ab-initio moleküler orbital metotları en kesin ve istikrarlı olanıdır. Çünkü en iyi matematiksel yaklaşımları gerçek sistemlerle sağlarlar. Terim olarak ab-initio hesaplamalarda sadece kuantum mekaniği kurallarını; ışık hızı ($c=2.998 \times 10^8$ m/s), Planck sabit sayısı ($h=6.626 \times 10^{-34}$ J.s) gibi temel fiziksel sabitlerin değerlerini, elektronların ve atomik çekirdeğin kütlesini ve yükünü içerir. Moleküler orbital metotlar kimyasal sistemler için baz setini kullanarak Schrödinger eşitliğini çözer.

Ab-initio moleküler orbital hesaplamaları "model kimyası" olarak tanımlanır. Model kimyası, metodun seçimini, baz seti çalışmalarındaki moleküler sistemin elektronik durumunu ve genel yapısını (örneğin; yük ve spin durumları), elektron spininin davranışını içerir. Moleküler özellikler kullanıcı tarafından belirlenen verilerle (input) tahmin edilebilir (Single-Point enerji hesaplaması) veya molekül minimum enerji konfigürasyonunun rahatlamasına izin verebilir. Bu üç modelin başlıca özellikleri çizelge 3.1 de açıklanmıştır.

Molekül sistemindeki her elektronu temsil eden dalga fonksiyonlarının belirlenmesi için sistemin Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekir. Ancak çok elektronlu sistemlerde Schrödinger denklemi

tam olarak çözülememektedir. Bu nedenle Schrödinger denkleminin çözüm için bilgisayar programlarından faydalanılmaktadır. Bu hesaplamalar çok fazla sayıda integraller içerirler.

$$H\psi = E\psi \quad (3.24)$$

Ab-initio yöntemi, bu integrallerin hepsini hesaplarken, yarı deneysel yöntem, tek elektron integrallerini yaklaşım yaparak, çift elektron integrallerini ise yok sayarak hesaplar.

Bu yöntemler ile yapılan moleküler orbital hesaplamaları sonucu molekül sistemindeki elektron dağılımları moleküler orbitallerin enerji düzeyleri, moleküldeki bağ enerjileri, v.b bilgiler elde edilebilmektedir.

Çok elektronlu sistemler için herhangi bir yaklaşım yapmaksızın Schrödinger denklemini tam olarak çözmek zordur. Bu nedenle Ab-initio yöntemi Born – Oppenheimer yaklaşımı ve Öz uyumlu Alan (SCF) yaklaşımı yaparak çözer.

Çizelge 3.1 Moleküler Modelleme Tekniklerinin Özeti

Yöntem	Avantajları	Dezavantajları	En çok kullanıldığı alan
AB-INITIO 1. Kuantum fiziğini kullanır. 2. Yoğun matematiksel; Deneysel parametreler yok.	1.Geniş sistemler için kullanışlıdır. 2. Deneysel datalara dayanmaz. 3.Geçiş durumları ve uyarılmış durumları heaplar.	1.Pahalı bilgisayar işlemine ihtiyaç duyar.	1.Küçük sistemler (onlarca atomlar); 2.Elektronik geçişler; 3.Deneysel data harici sistemler; 4.Yüksek kesinlik isteyen sistemler.
YARI-DENEYSEL 1.Kuantum fiziğini kullanır. 2.Deneysel parametreleri kullanır. 3.Kapsamlı yaklaşımları kullanır.	1.Ab-initio yöntemine göre bilgisayara daha az ihtiyaç duyar. 2.Geçiş durumları ve uyarılmış durumları hesaplar.	1.Parametreler için ab-initio veya deneysel dataları ister. 2.Ab-initio yöntemlerine göre daha az şiddetlidir.	1.Orta büyüklükteki Sistemler için (yüzlerce atom); 2.Elektronik geçişler.
MOLEKÜLER MEKANİK 1.Klasik fiziği kullanır. 2.Deneysel parametrelerin yerleştiği güç alanlarına güvenir.	1.Bilgisayara ihtiyacı azdır. Limitli bilgisayar kaynaklarıyla hızlı ve kullanışlıdır. 2.Enzimler gibi büyük moleküllerde kullanılabilir.	1.Elektronik özellikleri hesaplamaz. 2.Ab-initio veya deneysel datalara, parametreler için ihtiyaç duyar. 3.Molekülün limitli sıralarına ticari yazılımlar uygulanabilir.	1.Büyük sistemler için (Binlerce atom); 2.Bağ kopması gerektirmeyen sistemler veya eylemler için;

3.5.2.1 Born – Oppenheimer Yaklaşımı ve Moleküler Hamiltonyen

Kuantum mekaniği prensipleri ile molekül yapısı açıklanırken ,molekülü oluşturan atomların enerjileri ayrı ayrı hesaplanır. Daha sonra molekülün enerjisi bulunur. Molekülün enerjisi, atomların enerjilerinin toplamından daha küçükse molekül kararlıdır. İki enerji arasındaki fark moleküldeki bağ kuvvetinin bir ölçüsüdür. Fakat, moleküler için bu hesapların yapılması oldukça zordur. Bu nedenle, moleküler eşitliklerin yazılışında “Born – Oppenheimer Yaklaşımı“ kullanılır. Çekirdekler elektronlardan daha ağır olduğu için, bu yaklaşıma göre, çekirdeğin konumu sabit alınır ve elektronların, çekirdeğin sabit alanında hareket ettiği düşünülür.

Kuantum mekaniğinde Schrödinger denklemi, molekülün dalga fonksiyonlarını ve enerjilerini vermektedir.

$$H\psi = E\psi \quad (3.25)$$

Burada “H” moleküler hamiltonyeni, “ ψ ” moleküler dalga fonksiyonu ve “E” ise enerjiyi ifade etmektedir. Hamiltonyeni oluşturan operatörleri ise, “N” atomik çekirdeği ve “e” elektronu göstermek üzere basit olarak aşağıdaki gibi gösterebiliriz.

$$H=(\text{kinetik enerji})_N + (\text{kinetik enerji})_e + (\text{itme})_{NN} + (\text{itme})_{ee} + (\text{çekme})_{Ne} \quad (3.26)$$

Molekül içindeki çekirdekler elektronlardan daha ağır olduklarından hareketleri ihmal edilip sabit kabul edilerek kinetik enerji terimi dikkate alınmayabilir. Ayrıca sabit konfigürasyondaki atomlar için çekirdek – çekirdek arası itme terimleri sabit olduğundan, bu terim de çıkartılabilir. Bu durumda hamiltonyen sadece elektrona ait (elektronik) terimleri içerir.

$$H_{\text{elektronik}} = (\text{kinetik enerji})_e + (\text{itme})_{ee} + (\text{çekme})_{Ne} \quad (3.27)$$

Buna göre Schrödinger denklemi yazıldığında :

$$H_{\text{elektronik}} \Psi_{\text{elektronik}} = E_{\text{elektronik}} \Psi_{\text{elektronik}} \quad (3.28)$$

elde edilir.

Sistemi tanımlayan hamiltonyen işlemcisi daha detaylı yazılmak istenirse, “N” çekirdekten ve “n” elektrondan oluşan bir molekül için göreceli olmayan Hamiltonyen işlemcisi;

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 - \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^n \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu=1}^n \sum_{k=1}^N \frac{Z_k}{r_{\mu k}} + \sum_{k<l}^N \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} + \sum_{\mu<\nu}^n \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (3.29)$$

Burada M_k , k. çekirdeğin kütlesi olmak üzere ilk terim çekirdeklerin kinetik enerjilerini, ikinci terim elektronların kinetik enerjisini, üçüncü terim elektron- çekirdek çekici potansiyel enerjisini, dördüncü terim çekirdek – çekirdek itici potansiyel enerjisini ve son terim elektron – elektron itici potansiyel enerjisini göstermektedir. Hamiltonyen işlemcisinde k ve l indisleri farklı atomları, μ ve ν indisleri ise farklı atomlardaki elektronları göstermektedir. Bu hamiltonyenin sağladığı Schrödinger denklemi;

$$H\psi(r,R) = E\psi(r,R) \quad (3.30)$$

şeklinde yazılır. E molekülün toplam enerjisini, $\psi (r,R)$ dalga fonksiyonunu göstermektedir. (elektron koordinatları r ve çekirdek koordinatları R'ye bağlıdır).

3.5.2.2 Öz uyumlu Alan (SCF) Yaklaşımı

Öz uyumlu alan yaklaşımında her atomik elektronun, çekirdek ve geri kalan elektronların oluşturdukları etkin bir küresel simetrik potansiyel içerisinde hareket ettikleri düşünülür. Bu yaklaşımda molekül sisteminin hamiltonyeninde yalnızca çekirdeğin Coulomb alanında, elektronların kinetik

ve potansiyel enerji terimleriyle, elektronlar arasındaki elektrostatik itme terimleri dikkate alınır. Bu hamiltonyen, tek ve çift elektron kısımlarına ayrılarak "Kapalı Kabuk Sistemi" için Schrödinger denklemi çözülür.

Öz uyumlu alan yöntemi üçe ayrılır.

1. Hatree Yöntemi
2. Hatree-Fock Yöntemi
3. Hatree-Fock-Roothan Yöntemi

Bu yöntemlerin hepsi temelde aynı olup sadece molekülün dalga fonksiyonunun seçiminde farklılık gösterirler.

Öz uyumlu alan yöntemlerinde molekülü tanımlayan hamiltonyen

$$H = \sum_{i=1}^N H^c(i) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.31)$$

eşitliği ile verilir. Burada $H^c(i)$ Kor Hamiltonyenidir ve

$$H^c(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \quad (3.32)$$

eşitliği ile tanımlanır. Sistemin toplam enerjisi $E = \langle \psi | H | \psi \rangle$ olmak üzere N-elektronlu kapalı kabuk sistemi için toplam enerji ifadesi:

$$E = \sum_{i=1}^{N/2} 2 H_{ii} + \sum_{i<j}^{N/2} (2 J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.33)$$

şeklinde gösterilir.

H_{ii} : i orbitalindeki bir elektronun, sistemdeki atomların çekirdekleri etkisinde bulunduğu duruma karşılık gelen enerjiyi gösteren tek elektron integralidir ve

$$H_{ii} = \langle \varphi_i(i) | H^c(i) | \varphi_i(i) \rangle \quad (3.34)$$

şeklinde ifade edilir.

J_{ij} : i orbitalindeki bir elektron ile j orbitalindeki bir elektron arasındaki etkileşmeyi gösteren Coulomb integralidir ve

$$J_{ij} = \langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | \frac{1}{r_{ij}} | \varphi_i(1)\varphi_j(2) \rangle \quad (3.35)$$

şeklinde ifade edilir.

K_{ij} : Farklı i ve j orbitallerindeki aynı spinli iki elektronun yer değiştirmesi sırasındaki etkileşmeyi gösteren değiş-tokuş integralidir ve

$$K_{ij} = \langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | \frac{1}{r_{ij}} | \varphi_i(2)\varphi_j(1) \rangle \quad (3.36)$$

şeklinde ifade edilir.

J_{ij} Coulomb integrali ve K_{ij} değiş-tokuş integrallerine iki-elektron integralleri adı verilir.

LCAO yaklaşımıyla tek-elektron integrali:

$$H_{ii} = \langle \psi_i(1) | H^c(i) | \psi_i(1) \rangle = \sum_{\mu\nu} C_{i\mu}^* C_{i\nu} H_{\mu\nu} \quad (3.37)$$

bulunur. Burada $H_{\mu\nu}$;

$$H_{\mu\nu} = \langle \varphi_\mu | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} | \varphi_\nu \rangle \quad (3.38)$$

ile verilir.

LCAO yaklaşımıyla iki- elektron integrali:

$$J_{ij} = \sum_{\mu\nu} \sum_{\lambda\sigma} C_{i\mu}^* C_{j\nu}^* C_{i\lambda} C_{j\sigma} \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle \quad (3.39)$$

$$K_{ij} = \sum_{\mu\nu} \sum_{\lambda\sigma} C_{i\mu}^* C_{j\nu}^* C_{i\lambda} C_{j\sigma} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle \quad (3.40)$$

bulunur. Burada;

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \left\langle \varphi_\mu(1)\varphi_\lambda(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_\lambda(1)\varphi_\sigma(2) \right\rangle \quad (3.41)$$

$$\langle \mu\nu | \nu\sigma \rangle = \left\langle \varphi_\mu(1)\varphi_\lambda(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_\nu(2)\varphi_\sigma(1) \right\rangle \quad (3.42)$$

ile verilir. ($\mu, \nu, \lambda, \sigma$: Tüm baz setleri üzerinden alınan toplam indislerdir.) “

Buna göre sistemin toplam enerjisi;

$$E_{tot} = \sum_{\mu\nu} \left(P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2\mu\nu} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \left(\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\nu | \nu\sigma \rangle \right) \right) \quad (3.43)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $P_{\mu\nu}$ ve $P_{\lambda\sigma}$ baz fonksiyonlarının örtüşme bölgesindeki toplam elektron yoğunluğunu gösteren yoğunluk matrisidir ve

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i C_{i\mu}^* C_{i\nu} \quad (3.44)$$

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_j C_{j\lambda}^* C_{j\sigma} \quad (3.45)$$

şeklinde yazılır.

Varyasyon yönteminin uygulanması ile

$$\sum_i C_{i\nu} (F_{\mu\nu} - E_i \delta_{\mu\nu}) = 0 \quad (3.46)$$

şeklinde elde edilir.

Burada $F_{\mu\nu}$ 'ye Fock operatör (işlemci) matrisi adı verilir ve

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \left(\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\nu | \nu\sigma \rangle \right) \quad (3.47)$$

şeklinde yazılır.

E_i ise Fock operatör matrisinin özdeğeridir.

$$F_{\mu\nu} \psi_i = E_i \psi_i \quad (3.48)$$

Varyasyon yöntemi sonucu elde edilen (3.46) denkleminin çözümünün olabilmesi için Seküler determinantının sıfıra eşit olması gerekir.

$$\left| F_{\mu\nu} - E_i \delta_{\mu\nu} \right| = 0 \quad (3.49)$$

(3.46), (3.47), (3.48), (3.49), eşitliklerinde HF-Roothan (Hartree-Fock Roothan) eşitlikleri adı verilir.

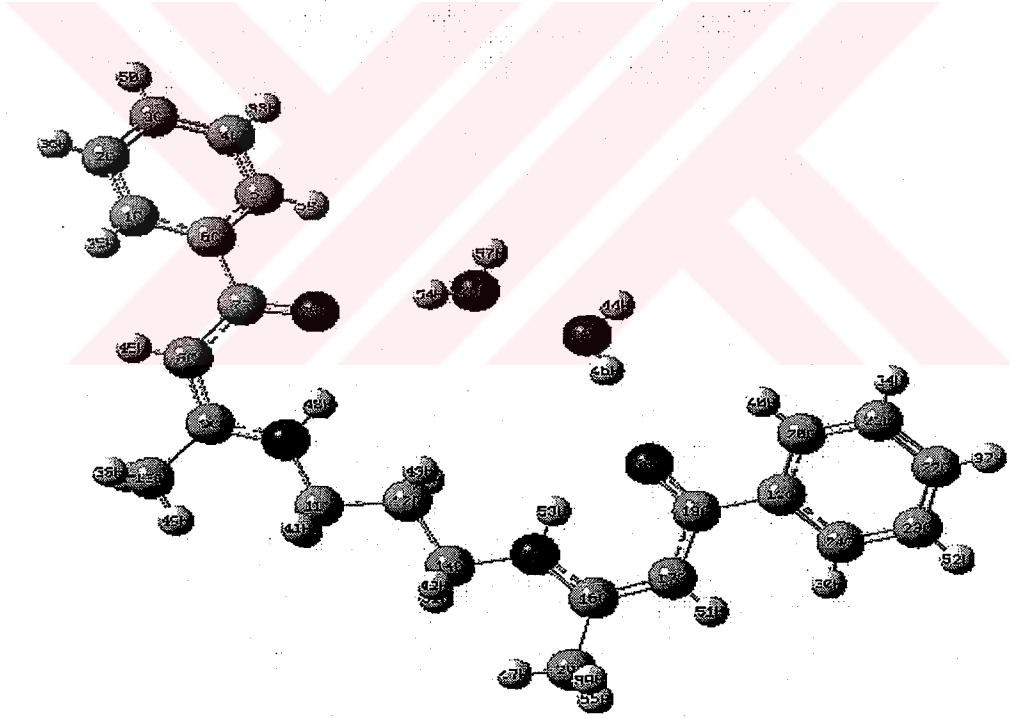
Bu eşitliklerin çözülebilmesi için molekülün dalga fonksiyonu bilinmelidir.

Hartree-Fock denkleminin çözümü;

1. Başlangıçta tahmini bir tek elektron dalga fonksiyonu önerilir ve ortalama potansiyel enerji hesaplanır.
2. Bu dalga fonksiyonu ile Fock operatör matrisi hesaplanır. Fock operatör matrisinin hesaplanması ile seküler determinantı oluşturulur ve atomik orbitallerin katsayıları belirlenir. Böylece yeni bir molekül orbital dalga fonksiyonu elde edilir. Bu yeni dalga fonksiyonları kullanılarak yeni ortalama potansiyel enerji hesaplanır. Hartree-Fock denklemi, varyasyon yöntemi kullanılarak çözüldüğü için, Hartree-Fock enerjisi gerçek enerjiden daha yüksek olabilir.
3. İkinci adıma, ardışık iki dalga fonksiyonu ve potansiyel enerjiler değişmeyene yani öz uyumlu çözüm elde edilene kadar devam edilir. Bu yöntem, öz uyumlu alan yöntemi denir.

4. AB-INITIO MOLEKÜLER ORBİTAL YÖNTEMİNİN 3,9-DİMETİL-1,11-DİFENİL-4,8-DİAZA-UNDEKAN-1,11-DİON DİHİDRAT MOLEKÜLÜNE UYGULANMASI

Bu bölümde GaussView 3.09 bilgisayar programı kullanılarak 3,9-Dimetil-1,11-Difenil-4,8-Diaza-Undekan-1,11-Dion Dihidrat'ın moleküler şekillenim özellikleri araştırılmıştır. Böylece molekülün sahip olacağı en düşük enerjili hali bulunmaya çalışılmıştır.



Şekil 4.1 : 3,9-Dimetil-1,11-Difenil-4,8-Diaza-Undekan-1,11-Dion Dihidrat'ın molekülü yapısal gösterimi

Öncelikle molekülü tanımlayan ve analizi yapılacak yazılımı (Gaussian03) tanıtan bir dosyaya ihtiyaç vardır. Bu dosya veri – giriş dosyası olarak tanımlanır ve genellikle “Gaussian Z-matrix” formundadır. Z-matrix atomlara ait ; atomlar arası bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılarının uygun bir formatta verildiği veri - giriş dosyasıdır. Bu veri – giriş

dosyası sayesinde moleküle ait gerekli veriler programa girilebilmektedir. Bu çalışmada kullanılan veri – giriş dosyası Çizelge 4.1 de verilmiştir.

Çizelge 4.1 : 3,9-Dimethyl-1,11-Dipenyl-4,8-Diaza-undecane-1,11-dione dihydrate molekülü için Z-Matrix formunda veri-giriş dosyası

#P HF/STO-3G Opt=Z-Matrix

Geometry optimization

```
0 1
C
C 1 r2
C 2 r3 1 a3
C 3 r4 2 a4 1 d4
C 4 r5 3 a5 2 d5
C 5 r6 4 a6 3 d6
C 6 r7 5 a7 4 d7
C 7 r8 6 a8 5 d8
C 8 r9 7 a9 6 d9
N 9 r10 8 a10 7 d10
C 10 r11 9 a11 8 d11
C 11 r12 10 a12 9 d12
C 9 r13 8 a13 7 d13
C 12 r14 11 a14 10 d14
N 14 r15 12 a15 11 d15
C 15 r16 14 a16 12 d16
C 16 r17 15 a17 14 d17
C 17 r18 16 a18 15 d18
C 18 r19 17 a19 16 d19
C 19 r20 18 a20 17 d20
C 20 r21 19 a21 18 d21
C 21 r22 20 a22 19 d22
C 22 r23 21 a23 20 d23
C 23 r24 22 a24 21 d24
O 7 r25 6 a25 5 d25
O 25 r26 7 a26 6 d26
O 26 r27 25 a27 7 d27
O 18 r28 17 a28 16 d28
C 16 r29 15 a29 14 d29
H 24 r30 23 a30 22 d30
H 14 r31 12 a31 11 d31
H 12 r32 11 a32 10 d32
H 4 r33 3 a33 2 d33
H 21 r34 20 a34 19 d34
```

(Çizelge 4.1'in devamı)

H 1 r35 2 a35 3 d35
H 2 r36 1 a36 3 d36
H 22 r37 21 a37 20 d37
H 13 r38 9 a38 8 d38
H 29 r39 16 a39 15 d39
H 20 r40 19 a40 18 d40
H 11 r41 10 a41 9 d41
H 14 r42 12 a42 11 d42
H 12 r43 11 a43 10 d43
H 27 r44 26 a44 25 d44
H 8 r45 7 a45 6 d45
H 27 r46 26 a46 25 d46
H 29 r47 16 a47 15 d47
H 10 r48 9 a48 8 d48
H 13 r49 9 a49 8 d49
H 3 r50 2 a50 1 d50
H 17 r51 16 a51 15 d51
H 23 r52 22 a52 21 d52
H 15 r53 14 a53 12 d53
H 26 r54 25 a54 7 d54
H 29 r55 16 a55 15 d55
H 13 r56 9 a56 8 d56
H 26 r57 25 a57 7 d57
H 5 r58 4 a58 3 d58
H 11 r59 10 a59 9 d59

Variables:

r2= 1.3832	a10= 120.89	d17= 183.41	r25= 1.2639
r3= 1.3755	d10= 4.90	r18= 1.4071	a25= 118.54
a3= 119.96	r11= 1.4502	a18= 123.92	d25= 29.97
r4= 1.3733	a11= 127.60	d18= 4.90	r26= 2.8415
a4= 120.21	d11= 183.41	r19= 1.4987	a26= 151.10
d4= 358.34	r12= 1.5103	a19= 118.56	d26= 314.45
r5= 1.3848	a12= 108.47	d19= 170.45	r27= 2.7427
a5= 119.98	d12= 174.78	r20= 1.3891	a27= 115.15
d5= 0.58	r13= 1.5034	a20= 119.50	d27= 174.93
r6= 1.3891	a13= 120.85	d20= 213.58	r28= 1.2639
a6= 120.70	d13= 187.10	r21= 1.3848	a28= 122.79
d6= 2.13	r14= 1.5103	a21= 120.70	d28= 354.22
r7= 1.4987	a14= 114.01	d21= 173.51	r29= 1.5034
a7= 119.50	d14= 176.11	r22= 1.3733	a29= 118.22
d7= 173.51	r15= 1.4502	a22= 119.98	d29= 1.26
r8= 1.4071	a15= 108.47	d22= 0.0	r30= 0.9301
a8= 118.56	d15= 176.11	r23= 1.3755	a30= 119.73
d8= 213.58	r16= 1.3300	a23= 120.21	d30= 180.12
r9= 1.3806	a16= 127.60	d23= 0.58	r31= 0.9699
a9= 123.92	d16= 174.78	r24= 1.3832	a31= 110.00
d9= 170.45	r17= 1.3806	a24= 119.96	d31= 55.80
r10= 1.3300	a17= 120.89	d24= 358.34	r32= 0.9697

11. NMR koruması ve magnetik susebtibilite
12. Spin-Spin kavramı değişmezleri
13. Optiksel dönmeler (rotasyonlar)
14. Frekans-dönme birleşmesi
15. Anharmonik frekans analizi ve frekans-dönme birleşmesi
16. Elektron çekmeleri ve iyonizasyon güçleri
17. Polarizabiliteler ve yüksek polarizabiliteler (Statik ve frekansa bağımlı)
18. Anizotropik birleşme
19. Elektrostatik potansiyeller ve elektron sıklıkları

4.1.1 Giriş Yapısı ve Kullanımı

- Yapıyı düzenleyip optimize eder.
- Geometri optimizasyonu sonucu bağ uzunluklarını, bağ açılarını, torsiyon (burulma) açılarını gösterir.
- Her bir atom için tek tek enerji hesabı yapar.
- Molekülün toplam dipol momentini, kinetik enerjisini, ve HOMO – LUMO enerjilerini hesaplar.
- Atomik Yüku (charge) ve spin çokluluğunu (multiplicity) verir.
- Molekül yapısını (molecule specification) ayrıntılarıyla gösterir.

4.1.2 Moleküler Gösterim

- Dipol moment vektörlerini gösterir.
- Yapıları bağları , atom sıraları, atom isimleriyle gösterebilmektedir.
- Gösterim şekilleri arasında kolaylıkla geçiş yapılabilir.
- Molekül yapı şeklini çizebilmektedir.

4.1.3 Hesaplama Teknikleri

- Geometri Optimizasyon hesaplamaları (Geometry Optimazition),
- Tek- Nokta hesaplamaları (Single-Point calculation),
- Frekans hesaplamaları yapmaktadır.

4.1.4 Enerji Hesaplama Teknikleri

- Moleküler mekanik hesaplarında kullanılan AMBER , DREIDING ve UFF şiddet alanı
- Semi – Empirical hesaplamalarında CNDO, INDO, MNDO, AM1,ve PM3
- Self – Consistent (öz uyumlu) alan hesaplamalarında; kapalı kabuk (RHF), Unrestricted (sınırsız) açık kabuk (UHF) , ve Restricted (sınırlı) açık-kabuk (ROHF) Hartree- Fock dalga fonksiyonları kullanılır.

4.1.5 Yarı Deneysel Kuantum Mekaniği

- Gaussian03 paket programı, MNDO, AM1, PM3, MNDO3 gibi birçok yöntem sunmaktadır.

4.1.6 Ab- initio Kuantum Mekaniği

- 6-31G, 6-31G^{*}, 6-31G^{**}, 3-21G, STO-3G gibi baz setleri kullanılır. Ancak genelde 6-31G baz seti kullanılır.
- Kullanıcı kendi baz setlerini oluşturabilir veya hazır bulunanları modifiye edebilir.
- İlave baz fonksiyonları (s, p, d, sp,spd) atom gruplarına veya her bir atoma eklenebilir.
- Hesaplanacak özellikleri bazı şifrelerle (#, #T) kısıtlayabilir veya yine şifrelerle (#P,#N) bu özellikleri genişletebilir.

4.2 3,9-Dimetil-1,11-Difenil-4,8-Diaza-undekan-1,11-dion dihidrat Molekülünün Şekillenim Analizi

3,9-Dimetil-1,11-Difenil-4,8-Diaza-undekan-1,11-dion dihidrat molekülü için Gaussian Z-matrisi oluşturulmuştur (çizelge 4.1). Bu veri giriş dosyası kullanılarak şekillenim analizi Gaussian programında gerçekleştirilmiştir. Şekillenim analizinde molekülün oluşumunda önemli olan ve molekül düzlemselliğinde etkili olan iki

dihedral (burulma) açısı üzerinde inceleme gerçekleştirilmiştir. Bunlar θ_1 (C3-N1-C2-C1) ve θ_2 (C7-C6-C5-C3) burulma açılarıdır. Şekillenim analizi yapılırken bu iki açıdan öncelikle biri seçilmiş ve diğer açı orijinal değerinde tutulmuştur. Seçilen açı değeri sıfırlanarak 0°'den 180°'ye kadar +10°'lik artışlarla döndürülerek molekül için Hartree-Fock enerjisi hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Her bir burulma açısının değişimine göre molekülün Hartree-Fock enerjisi Ab-initio yöntemiyle hesaplanmıştır. Hartree-Fock enerji hesaplamaları yapılırken Gaussian yazılım ortamında kullanılmak üzere “.gjf ” uzantılı bir dosya hazırlanıp yazılım bu dosyayla çalıştırılmıştır.

4.2.1 θ_1 Burulma Açısının Değişiminin İncelenmesi

θ_2 orijinal açı değerinde sabit tutularak θ_1 burulma açısı 0°'den 180°'ye kadar +10°'lik artışlarla döndürülerek HF yöntemine göre enerji hesabı yapılmıştır. Öncelikle Gaussian için aşağıdaki .gjf dosyası oluşturulmuştur.

Çizelge 4.2 θ_1 Burulma Açısı için gjf dosyası

```
#P HF/STO-3G Opt=AddRed
```

```
hl1 rotational potential 0. to 180., HF/STO-3G level redundant internals
```

```
0 1
C
C 1 r2
C 2 r3 1 a3
C 3 r4 2 a4 1 d4
C 4 r5 3 a5 2 d5
C 5 r6 4 a6 3 d6
C 6 r7 5 a7 4 d7
C 7 r8 6 a8 5 d8
C 8 r9 7 a9 6 d9
N 9 r10 8 a10 7 d10
C 10 r11 9 a11 8 d11
C 11 r12 10 a12 9 d12
C 9 r13 8 a13 7 d13
C 12 r14 11 a14 10 d14
N 14 r15 12 a15 11 d15
C 15 r16 14 a16 12 d16
C 16 r17 15 a17 14 d17
C 17 r18 16 a18 15 d18
C 18 r19 17 a19 16 d19
```

C 19 r20 18 a20 17 d20
 C 20 r21 19 a21 18 d21
 C 21 r22 20 a22 19 d22
 C 22 r23 21 a23 20 d23
 C 23 r24 22 a24 21 d24
 O 7 r25 6 a25 5 d25
 O 25 r26 7 a26 6 d26
 O 26 r27 25 a27 7 d27
 O 18 r28 17 a28 16 d28
 C 16 r29 15 a29 14 d29
 H 24 r30 23 a30 22 d30
 H 14 r31 12 a31 11 d31
 H 12 r32 11 a32 10 d32
 H 4 r33 3 a33 2 d33
 H 21 r34 20 a34 19 d34
 H 1 r35 2 a35 3 d35
 H 2 r36 1 a36 3 d36
 H 22 r37 21 a37 20 d37
 H 13 r38 9 a38 8 d38
 H 29 r39 16 a39 15 d39
 H 20 r40 19 a40 18 d40
 H 11 r41 10 a41 9 d41
 H 14 r42 12 a42 11 d42
 H 12 r43 11 a43 10 d43
 H 27 r44 26 a44 25 d44
 H 8 r45 7 a45 6 d45
 H 27 r46 26 a46 25 d46
 H 29 r47 16 a47 15 d47
 H 10 r48 9 a48 8 d48
 H 13 r49 9 a49 8 d49
 H 3 r50 2 a50 1 d50
 H 17 r51 16 a51 15 d51
 H 23 r52 22 a52 21 d52
 H 15 r53 14 a53 12 d53
 H 26 r54 25 a54 7 d54
 H 29 r55 16 a55 15 d55
 H 13 r56 9 a56 8 d56
 H 26 r57 25 a57 7 d57
 H 5 r58 4 a58 3 d58
 H 11 r59 10 a59 9 d59

Variables:

r2= 1.3832	r6= 1.3891	r9= 1.3806	r12= 1.5103
r3= 1.3755	a6= 120.70	a9= 123.92	a12= 108.47
a3= 119.96	d6= 2.13	d9= 170.45	d12= 174.78
r4= 1.3733	r7= 1.4987	r10= 1.3300	r13= 1.5034
a4= 120.21	a7= 119.50	a10= 120.89	a13= 120.85
d4= 358.34	d7= 173.51	d10= 4.90	d13= 187.10
r5= 1.3848	r8= 1.4071	r11= 1.4502	r14= 1.5103
a5= 119.98	a8= 118.56	a11= 127.60	a14= 114.01
d5= 0.58	d8= 213.58	d11= 183.41	d14= 176.11

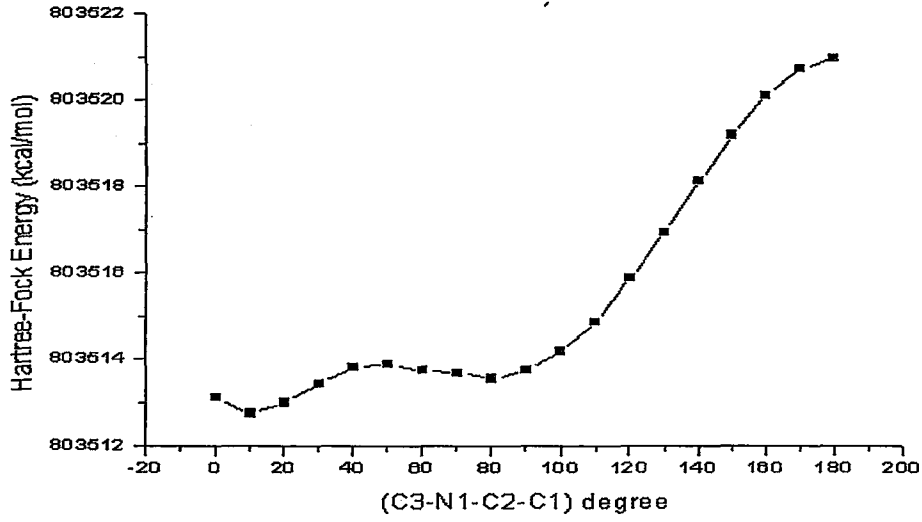
a12= 108.47	a24= 119.96	a36= 119.98	a48= 113.09
d12= 174.78	d24= 358.34	d36= 180.03	d48= 357.33
r13= 1.5034	r25= 1.2639	r37= 0.9304	r49= 0.9589
a13= 120.85	a25= 118.54	a37= 119.92	a49= 109.49
d13= 187.10	d25= 29.97	d37= 180.63	d49= 179.79
r14= 1.5103	r26= 2.8415	r38= 0.9595	r50= 0.9304
a14= 114.01	a26= 151.10	a38= 109.44	a50= 119.87
d14= 176.11	d26= 314.45	d38= 299.73	d50= 178.29
r15= 1.4502	r27= 2.7427	r39= 0.9595	r51= 0.9298
a15= 108.47	a27= 115.15	a39= 109.47	a51= 118.00
d15= 176.11	d27= 174.93	d39= 241.91	d51= 184.89
r16= 1.3300	r28= 1.2639	r40= 0.9294	r52= 0.9302
a16= 127.60	a28= 122.79	a40= 119.66	a52= 120.06
d16= 174.78	d28= 354.22	d40= 353.53	d52= 178.29
r17= 1.3806	r29= 1.5034	r41= 0.9699	r53= 0.9261
a17= 120.89	a29= 118.22	a41= 109.96	a53= 119.04
d17= 183.41	d29= 1.26	d41= 295.11	d53= 1.17
r18= 1.4071	r30= 0.9301	r42= 0.9697	r54= 0.8103
a18= 123.92	a30= 119.73	a42= 110.02	a54= 5.88
d18= 4.90	d30= 180.12	d42= 296.49	d54= 115.89
r19= 1.4987	r31= 0.9699	r43= 0.9697	r55= 0.9595
a19= 118.56	a31= 110.00	a43= 108.82	a55= 109.44
d19= 170.45	d31= 55.80	d43= 54.59	d55= 121.87
r20= 1.3891	r32= 0.9697	r44= 0.7989	r56= 0.9595
a20= 119.50	a32= 108.71	a44= 92.08	a56= 109.47
d20= 213.58	d32= 297.68	d44= 214.29	d56= 59.77
r21= 1.3848	r33= 0.9302	r45= 0.9298	r57= 0.7989
a21= 120.70	a33= 120.03	a45= 118.07	a57= 114.72
d21= 173.51	d33= 180.59	d45= 350.47	d57= 69.84
r22= 1.3733	r34= 0.9302	r46= 0.8103	r58= 0.9294
a22= 119.98	a34= 119.99	a46= 112.03	a58= 119.63
d22= 0.0	d34= 182.13	d46= 101.09	d58= 182.11
r23= 1.3755	r35= 0.9301	r47= 0.9589	r59= 0.9697
a23= 120.21	a35= 119.73	a47= 109.49	a59= 110.01
d23= 0.58	d35= 180.12	d47= 1.93	d59= 54.40
r24= 1.3832	r36= 0.9302	r48= 0.9261	

9 10 11 12 0.0 S 18+10.0

Yukarıdaki .gjf dosyasının Gaussian'de çalıştırılmasından sonra elde edilen enerji değerleri Çizelge 4.3 'de gösterilmiştir. Enerjinin θ_1 burulma açısına göre değişimi Şekil 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3 θ_1 Burulma açısına göre molekülün Hartree-fock enerjisi (Ab-initio)

Açı (°)	Hartree-Fock Enerjisi (kcal/mol)
0	803513.68
10	803514.43
20	803515.31
30	803516.25
40	803519.70
50	803521.08
60	803521.15
70	803521.96
80	803522.09
90	803521.65
100	803521.02
110	803524.53
120	803524.97
130	803525.29
140	803525.85
150	803525.98
160	803526.98
170	803527.29
180	803527.23



Şekil 4.3 : Hartree-Fock enerjisinin θ_1 burulma açısına göre değişimi (Ab-initio)

4.2.2 θ_2 Burulma Açısının Değişiminin İncelenmesi

θ_1 orijinal açı değerinde sabit tutularak θ_2 burulma açısı 0° 'den 180° 'ye kadar $+10^\circ$ 'lik artışlarla döndürülerek HF yöntemine göre enerji hesabı yapılmıştır. Öncelikle Gaussian için aşağıdaki .gjf dosyası oluşturulmuştur.

Çizelge 4.4 θ_2 Burulma Açısı için .gij dosyası

```
#P HF/STO-3G Opt=AddRed
```

```
hl1 rotational potential 0. to 180., HF/STO-3G level redundant internals
```

```
0 1
C
C 1 r2
C 2 r3 1 a3
C 3 r4 2 a4 1 d4
C 4 r5 3 a5 2 d5
C 5 r6 4 a6 3 d6
C 6 r7 5 a7 4 d7
C 7 r8 6 a8 5 d8
C 8 r9 7 a9 6 d9
N 9 r10 8 a10 7 d10
C 10 r11 9 a11 8 d11
C 11 r12 10 a12 9 d12
C 9 r13 8 a13 7 d13
C 12 r14 11 a14 10 d14
```

(Çizelge 4.4'ün devamı)

N	14 r15	12 a15	11 d15
C	15 r16	14 a16	12 d16
C	16 r17	15 a17	14 d17
C	17 r18	16 a18	15 d18
C	18 r19	17 a19	16 d19
C	19 r20	18 a20	17 d20
C	20 r21	19 a21	18 d21
C	21 r22	20 a22	19 d22
C	22 r23	21 a23	20 d23
C	23 r24	22 a24	21 d24
O	7 r25	6 a25	5 d25
O	25 r26	7 a26	6 d26
O	26 r27	25 a27	7 d27
O	18 r28	17 a28	16 d28
C	16 r29	15 a29	14 d29
H	24 r30	23 a30	22 d30
H	14 r31	12 a31	11 d31
H	12 r32	11 a32	10 d32
H	4 r33	3 a33	2 d33
H	21 r34	20 a34	19 d34
H	1 r35	2 a35	3 d35
H	2 r36	1 a36	3 d36
H	22 r37	21 a37	20 d37
H	13 r38	9 a38	8 d38
H	29 r39	16 a39	15 d39
H	20 r40	19 a40	18 d40
H	11 r41	10 a41	9 d41
H	14 r42	12 a42	11 d42
H	12 r43	11 a43	10 d43
H	27 r44	26 a44	25 d44
H	8 r45	7 a45	6 d45
H	27 r46	26 a46	25 d46
H	29 r47	16 a47	15 d47
H	10 r48	9 a48	8 d48
H	13 r49	9 a49	8 d49
H	3 r50	2 a50	1 d50
H	17 r51	16 a51	15 d51
H	23 r52	22 a52	21 d52
H	15 r53	14 a53	12 d53
H	26 r54	25 a54	7 d54
H	29 r55	16 a55	15 d55
H	13 r56	9 a56	8 d56
H	26 r57	25 a57	7 d57
H	5 r58	4 a58	3 d58
H	11 r59	10 a59	9 d59

Variables:

r2= 1.3832

a3= 119.96

a4= 120.21

r5= 1.3848

r3= 1.3755

r4= 1.3733

d4= 358.34

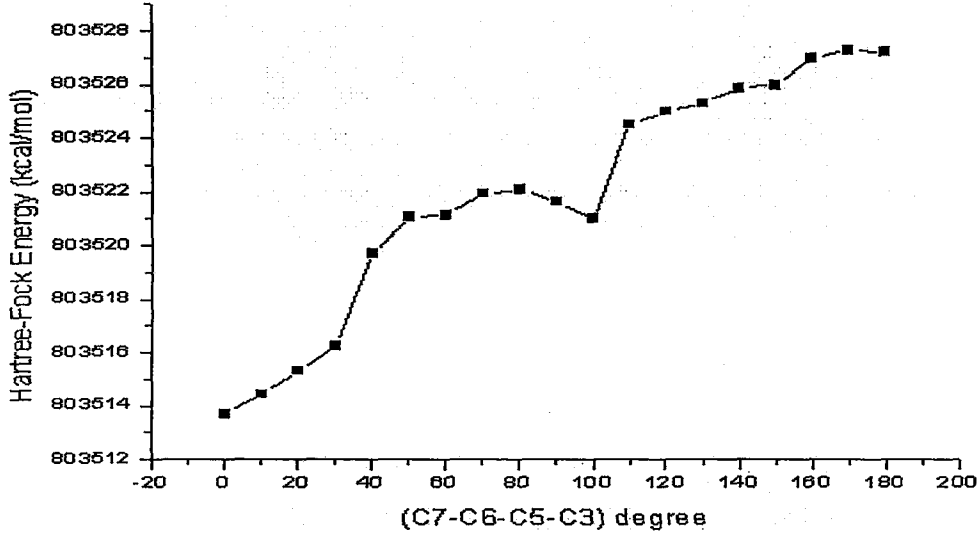
a5= 119.98

d5= 0.58	a22= 119.98	r39= 0.9595	d55= 121.87
r6= 1.3891	d22= 0.0	a39= 109.47	r56= 0.9595
a6= 120.70	r23= 1.3755	d39= 241.91	a56= 109.47
d6= 2.13	a23= 120.21	r40= 0.9294	d56= 59.77
r7= 1.4987	d23= 0.58	a40= 119.66	r57= 0.7989
a7= 119.50	r24= 1.3832	d40= 353.53	a57= 114.72
d7= 173.51	a24= 119.96	r41= 0.9699	d57= 69.84
r8= 1.4071	d24= 358.34	a41= 109.96	r58= 0.9294
a8= 118.56	r25= 1.2639	d41= 295.11	a58= 119.63
d8= 213.58	a25= 118.54	r42= 0.9697	d58= 182.11
r9= 1.3806	d25= 29.97	a42= 110.02	r59= 0.9697
a9= 123.92	r26= 2.8415	d42= 296.49	a59= 110.01
d9= 170.45	a26= 151.10	r43= 0.9697	d59= 54.40
r10= 1.3300	d26= 314.45	a43= 108.82	
a10= 120.89	r27= 2.7427	d43= 54.59	6 7 8 9 0.0 S
d10= 4.90	a27= 115.15	r44= 0.7989	18+10.0
r11= 1.4502	d27= 174.93	a44= 92.08	
a11= 127.60	r28= 1.2639	d44= 214.29	
d11= 183.41	a28= 122.79	r45= 0.9298	
r12= 1.5103	d28= 354.22	a45= 118.07	
a12= 108.47	r29= 1.5034	d45= 350.47	
d12= 174.78	a29= 118.22	r46= 0.8103	
r13= 1.5034	d29= 0.0	a46= 112.03	
a13= 120.85	r30= 0.9301	d46= 101.09	
d13= 187.10	a30= 119.73	r47= 0.9589	
r14= 1.5103	d30= 180.12	a47= 109.49	
a14= 114.01	r31= 0.9699	d47= 1.93	
d14= 176.11	a31= 110.00	r48= 0.9261	
r15= 1.4502	d31= 55.80	a48= 113.09	
a15= 108.47	r32= 0.9697	d48= 357.33	
d15= 176.11	a32= 108.71	r49= 0.9589	
r16= 1.3300	d32= 297.68	a49= 109.49	
a16= 127.60	r33= 0.9302	d49= 179.79	
d16= 174.78	a33= 120.03	r50= 0.9304	
r17= 1.3806	d33= 180.59	a50= 119.87	
a17= 120.89	r34= 0.9302	d50= 178.29	
d17= 183.41	a34= 119.99	r51= 0.9298	
r18= 1.4071	d34= 182.13	a51= 118.00	
a18= 123.92	r35= 0.9301	d51= 184.89	
d18= 4.90	a35= 119.73	r52= 0.9302	
r19= 1.4987	d35= 180.12	a52= 120.06	
a19= 118.56	r36= 0.9302	d52= 178.29	
d19= 170.45	a36= 119.98	r53= 0.9261	
r20= 1.3891	d36= 180.03	a53= 119.04	
a20= 119.50	r37= 0.9304	d53= 1.17	
d20= 213.58	a37= 119.92	r54= 0.8103	
r21= 1.3848	d37= 180.63	a54= 5.88	
a21= 120.70	r38= 0.9595	d54= 115.89	
d21= 173.51	a38= 109.44	r55= 0.9595	
r22= 1.3733	d38= 299.73	a55= 109.44	

Yukarıdaki .gjf dosyasının Gaussian'de çalıştırılmasından sonra elde edilen enerji değerleri Çizelge 4.5 'de gösterilmiştir. Enerjinin θ_2 burulma açısına göre değişimi Şekil 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.5 θ_2 Burulma açısına göre molekülün Hartree-Fock enerjisi (Ab-initio)

Açı (°)	Hartree-Fock Enerjisi (kcal/mol)
0	803513.11
10	803512.74
20	803512.99
30	803513.43
40	803513.80
50	803513.87
60	803513.74
70	803513.68
80	803513.55
90	803513.74
100	803514.18
110	803514.87
120	803515.88
130	803516.94
140	803518.13
150	803519.20
160	803520.14
170	803520.77
180	803521.02



Şekil 4.4 : Hartree-Fock enerjisinin θ_2 burulma açısına göre değişimi (Ab-initio)

4.2.3 HOMO ve LUMO Enerjileri

Molekülün genel olarak Gaussian'de Ab-initio yöntemiyle optimizasyonundan sonra HOMO ve LUMO enerjileri elde edilmiştir. Molekül HOMO enerjisi -0.24733 eV ve LUMO enerjisi ise 0.20153eV olarak hesaplanmıştır. ΔE (LUMO-HOMO enerji farkı) ise 0.44886 eV olarak hesaplanmıştır. ΔE değeri molekülün kararlı olup olmadığının bir göstergesidir. ΔE değerini çok küçük olursa molekülün kararsız olduğu dengede olmadığı, uyarılmış durumda bulunduğunu, değer çok büyük olması da molekülün kararlı ve dengede olduğunu gösterir.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada 3,9-Dimetil-1,11-difenil-4,8-diaza-undekan-1,11-dion Dihidrat molekülünün şekillenim analizi yapılmıştır. Bilgisayar ortamında Gaussian03 programı kullanılarak yapılan teorik hesaplamalar sonucunda molekülün en uygun halinin düzlemsel olmadığı ortaya çıkmıştır. Schiff bazları moleküler yapının düzlemsel olup olmadığına bağlı olarak katı halde fotokromik ve termokromik özellik göstermektedirler. Schiff bazlarının yapılarında, amindeki N ve aldehitteki O atomları arasında molekül içi hidrojen bağları vardır. Bu özelliğinden dolayı Schiff bazları, ısı veya ışık ile uyarıldığında, O atomuna bağlı hidrojenin, N atomuna geçmesiyle termokromik ve fotokromik özellikler gösterirler. Fotokromik ve termokromik Schiff bazları üzerinde yapılan deneysel çalışmalarda, termokromik moleküllerin düzlemsel, fotokromik moleküllerinde düzlemsel olmadıkları görülmüştür.

Şekillenim analizi için Ab-initio moleküler orbital yöntemi kullanılmıştır. Bu işlem, molekülün oluşumunda etkili olan iki burulma açısı θ_1 (C3-N1-C2-C1) ve θ_2 (C7-C6-C5-C3) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Önce bu açılardan biri sabit tutulup 0° 'den 180° 'ye kadar $+10^\circ$ 'lik açılarla döndürülerek molekül için enerji hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Sonra aynı işlemler diğer burulma açısı içinde tekrarlanmıştır. Böylece şekillenim analizi bu açılar için tamamlanmıştır. Enerji hesaplamaları sonucu molekülün en kararlı halinin düzlemsel olmadığı görülmüştür.

Ab-initio yöntemi kullanılarak yapılan hesaplamalarda θ_1 (C3-N1-C2-C1) burulma açısına göre Hartree-fock enerji grafiği incelendiğinde 180° 'de maksimum değer ve 10° 'de minimum değer görülmüştür. θ_2 (C7-C6-C5-C3) burulma açısına göre Hartree-fock enerji grafiği incelenirse 170° 'de maksimum değer ve 0° 'de minimum değer görülmüştür. Bu maksimum değerler atomların hidrojenlerinin siterik etkileşmelerden kaynaklandığına karar verilmiştir. Bu sonuçlar deneysel olarak elde edilen sonuçlarla aynıdır. Böylece molekül düzlemsel yapıya sahip olmadığından molekülün fotokromik özellik gösterdiği de söylenebilir.

düzlemsel yapıya sahip olmadığından molekülün fotokromik özellik gösterdiği de söylenebilir.

Molekülün genel olarak Ab-initio yöntemiyle optimizasyonundan sonra elde edilen HOMO ve LUMO enerjileri sırasıyla -0.24733 eV ve 0.20153eV olarak bulunmuştur. HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) en yüksek dolu orbitalin enerji seviyesini, LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) en düşük boş orbitalin enerji seviyesini gösterir. HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki fark ΔE (LUMO-HOMO enerji farkı) molekülün kararlılığını etkiler. Bu fark ne kadar küçükse molekülde o kadar kararsız durumdadır ve yine bu fark ne kadar büyükse molekülünde o kadar kararlı olduğu söylenebilir. Bu çalışmada kullanılan 3,9-Dimetil-1,11-difenil-4,8-diaza-undekan-1,11-dion Dihidrat molekülü için hesaplanan ΔE değeri 0.44886 eV olup bu değer oldukça küçük bir değerdir. Böylece tüm bu sonuçlara dayanarak molekülün kararlı bir yapı sergilediği söylenebilir.

6. KAYNAKLAR

- [1] Klemperer, W., Tao, M., "An Ab initio Study Of The HNCN Radical", Harvard University, Cambridge, (1993) 02138.
- [2] Baozong, L., Zhu, X., Zhang, Y., "Theoretical and Experimental Study Of The Conformational, Structural Analysis and Vibrational Spectra Of 1,2-bis (1,2,4-triazole-1-yl) ethane", Suzhou University, China, (2003) 691.
- [3] Calligaris, M., Randaccio, L., (Eds), "Comprehensive Coordination Chemistry", Vol.2, Pergamon, Oxford, (1987) 715.
- [4] Lozier, R., Bogomolni, R.A., Stoekenius, W., "Bacteriorhodopsin: a light-driven proton pump in Halobacterium halobium.", Biophys. J., 15, (1975) 955.
- [5] Mathias, R.A., Lin, S.W., Ames, J.B., Pollard, W.T., "From femtoseconds to biology: mechanism noisome of bacteriorhodopsin's light-driven proton pump.", Ann. Rev. Biophys. Chem., 20, (1991) 491.
- [6] Yıldız, T., "(C₁₄H₁₃NO₂) 3-Metoksifenil-Salisilaldimin Schiff Bazının Kristal [7] Yapısının ve Moleküler Şekillenim Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2002).
- [7] Çelik, İ., Akkurt, M., İde, S., Tutar, A., Çakmak, O., "C₇H₈Br₄ Molekülünün Konformasyon Analizi ve Kuantum Mekanik Yöntemle Optimizasyonu, Elde Edilen Elektronik ve Yapısal Parametrelerin X-Işınları Yapı Analiz Sonuçları ile Karşılaştırılması", G.Ü. Fen Bilimleri Dergisi, 16, (2003) 27.
- [8] Elerman, Y., Kabak, M., Kara, H., Güven, K., Nakipoğlu, C., "3,9-Dimethyl-1,11-Diphenyl-4,8-Diaza-Undecane-1,11-Dione Dihydrate", Acta Cryst., C55, (1999), 1508.

- [9] Dorsett, H., White, A., "Overview Of Molecular Modelling and Ab initio Molecular Orbital Methods Suitable For Use With Energetic Materials", DSTO-GD, (2003) 0253.
- [10] Frisch, E., Frisch, M., Trucks, W., Gaussian 03 User's Reference Gaussian, Inc., (2003).
- [11] Vektariene, A., Joudvirsis, A., Vectaris, G., "Substitution Effects on Reactivity Of N-acyl-2-amino-2-desoxy-glucopyranoses. Quantum Chemical Study", Molecules, 5, (2000) 1399.
- [12] Hess, J., help@gaussian.com, Technical Support.
- [13] Barbara, P.F., Rentzepir, H.M., Brus, L.E., "Photochemical Kinetics Of Salicylidenaniline", J. Am. Chem. Soc., 102, (1980) 2786
- [14] Yahşi, Y., "3,9-DİMETİL-1,11-DİFENİL-4,8-DİAZA-UNDECAN-1,11-DİON DİHİDRAT SCHIFF Baz Ligandının Kristal Yapısının ve Moleküler Şekillenim Özelliklerinin İncelenmesi", (2004).