

**FURANİL OKSAZOL VE FURANİL İZOKSAZOL
MOLEKÜLLERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK VE ÇİZGİSEL
OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ**

Özlem DAĞLI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AĞUSTOS 2008
ANKARA**

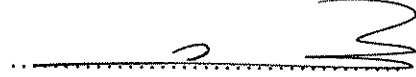
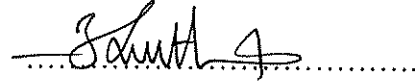
Özlem DAĞLI tarafından hazırlanan FURANİL OKSAZOL VE FURANİL İZOKSAZOL MOLEKÜLLERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK VE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Mehmet BAHAT
Tez Danışmanı, Fizik Anabilim Dalı



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

Prof. Dr. Bülent KUTLU
Fizik Anabilim Dalı Gazi Ü.
Doç. Dr. Celal BAYRAK
Fizik Eğitimi Anabilim Dalı Hacettepe Ü.
Yrd. Doç. Dr. Mehmet BAHAT
Fizik Anabilim Dalı Gazi Ü.



Tarih: 22/08/2008

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nermin ERTAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olamayan her türlü ifade ve bilginin kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Özlem DAĞLI

**FURANİL OKSAZOL VE FURANİL İZOKSAZOL MOLEKÜLLERİNİN
YAPISAL, ELEKTRONİK VE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK
ÖZELLİKLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Özlem DAĞLI

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Ağustos 2008**

ÖZET

Bu çalışmada furanil oksazol ve furanil izoksazol moleküllerinin 12 tane izomerinin yapısal, titreşimsel, elektronik ve çizgisel olmayan optik özellikleri hesaplanmıştır. Hesaplamalarda yoğunluk fonksiyonu teorisinin Becke üç parametrelili enerji fonksiyoneli (B3LYP) yaklaşımı 6-31++G(2d,p) temel seti ile kullanılmıştır. B3LYP/6-31++G(2d,p) modeli kullanılarak öncelikle moleküllerin geometrik optimizasyonları yapıldı ve optimize geometride moleküllerin elektronik enerjileri, dipol momentleri, moleküler orbital enerji farkları (HOMO-LUMO) ile polarizebiliteleri, anizotropik polarizebiliteleri ve hiperpolarizebiliteleri hesaplandı. Hesaplamalarda GAUSSIAN 03W paket programı kullanıldı.

Bilim Kodu : 202.1.008
Anahtar Kelime : Furanil oksazol , Furanil izoksazol
Sayfa Adedi : 60
Tez Yöneticisi : Yrd. Doç. Dr. Mehmet BAHAT

**THEORETICAL INVESTIGATION OF STRUCTURAL, ELECTRONIC
AND NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF FURANYL OXAZOLE
AND FURANYL ISOXAZOLE MOLECULES**

(M. Sc. Thesis)

Özlem DAĞLI

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

Agust 2008

ABSTRACT

In this study, 12 izomer of furanyl oxazole and furanyl isoxazole molecules structural, vibrational, electronic and nonlinear optical properties have been calculated using Becke three parameters energy functional theory (B3LYP). All of calculations have been used with the 6-311++G(2d,p) basis set for density functional theory. Geometry optimization of molecules have been used and their electronical energies, dipole moments, molecular orbital energy differences (HOMO-LUMO), static polarizabilities, anisotropic polarizabilities and static hyperpolarizabilities have been calculated. The calculations have been studied via the GAUSSIAN 03W.

**Science Code : 202.1.008
Key Words : Furanyl oxazole, Furanyl isoxazole
Page Number : 60
Adviser : Yrd. Doç. Dr. Mehmet BAHAT**

TEŞEKKÜR

Lisans eğitimime ve yüksek lisans eğitimime başladığımdan beri bana her konuda destek olan, bilgi birikimi ve tecrübeleri ile bana yol gösterip, kolaylık sağlayan ve ayrıca bu tezin teorik kısmındaki bilgiler için doktora tezindeki bilgilerin kullanımına izin veren değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mehmet BAHAT 'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca öğrenimim boyunca beni her zaman destekleyen, yardımlarını esirgemeyen, maddi manevi olarak daima yanımda olan aileme ve eşime teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
2. TEMEL BİLGİLER	3
2.1. Moleküler Modelleme ve Moleküler Modellemede Kullanılan Metodlar	3
2.1.1. Moleküler mekanik yöntemler	4
2.1.2. Elektronik yapı hesabına dayanan yöntemler: Ab initio ve yarı deneysel (semiempirical) yöntemler	5
2.2. Kuantum Mekanik Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi	7
2.2.1. Nükleer çekim fonksiyoneli	9
2.2.2. Coulomb fonksiyoneli	10
2.2.3. Hartree kinetik fonksiyoneli	10
2.2.4. Fock değiş tokuş fonksiyoneli	10
2.2.5. Thomas-Fermi kinetik fonksiyoneli	11
2.2.6. Dirac değiş tokuş fonksiyoneli	11
2.2.7. Vosko-Wilk-Nusair fonksiyoneli	13
2.2.8. Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyoneli	14

Sayfa

2.2.9. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi	15
2.3. Temel Setler ve 6-311++G(2d,p) Temel Seti.....	16
2.4. Geometrik Optimizasyon	20
2.5.Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinde Öz Uyumlu Alan Yöntemi (DFT SCF)	24
2.6. Çizgisel Olmayan Optik Özellikler.....	30
3. FURANİL OKSAZOL VE FURANİL İZOKSAZOL MOLEKÜLLERİNİN ELEKTRONİK VE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ	32
3.1. Materyal	32
3.2. Metod	35
3.3. Hesaplamalar.....	35
3.3.1. Elektronik enerjileri	36
3.3.2. Moleküler dipol moment.....	38
3.3.3. Çizgisel olmayan optik özellikler	40
3.3.4. Moleküler orbital enerji farkları (HOMO-LUMO).....	42
4. SONUÇ	47
KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ	52

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Enerjinin türevlerinden hesaplanabilen moleküler özellikler.....	3
Çizelge 3.1. Furanil izoksazol ve furanil izoksazol moleküllerinin B3LYP/ 6-311++G(2d,p) modeline göre elektronik enerjileri ve enerji farkları.....	37
Çizelge 3.2. Furanil izoksazol ve furanil izoksazol moleküllerinin B3LYP/ 6-311++G(2d,p) modeline göre dihedral açıları, bağ uzunlukları ve dipol momentleri	39
Çizelge 3.3. Furanil izoksazol ve furanil izoksazol moleküllerinin B3LYP/ 6-311++G(2d,p) modeline göre dipol momentleri, moleküler orbital enerji farkları (HOMO-LUMO), polarizebiliteleri, anizotropik polarizebiliteleri ve hiperpolarizebiliteleri.....	43
Çizelge 3.4. Oksazol, İzoksazol ve Furan moleküllerinin farklı metodlarla hesaplanmış sonuçları.....	44

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı.....	21
Şekil 2.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi.....	23
Şekil 2.3. SCF DFT metodu ile enerji hesabı ve geometrik optimizasyon iş akış diyagramı.....	29
Şekil 2.4. SCF yönteminde enerjinin yakınsaması.....	30
Şekil 3.1. Furanil izoksazol ve furanil oksazol moleküllerinin (a)cis ve (b)trans yapıları.....	33
Şekil 3.2. Furanil izoksazol ve furanil oksazol moleküllerinin 12 tane izomeri.....	34
Şekil 3.3. Moleküle eklenen A=akseptör (alıcı) ve D=donor (verici) grupları.....	40

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
B3LYP	3 parametrelili Becke, Lee, Yang, Parr fonksiyoneli
$C_{\mu i}$	Moleküler orbital açılım katsayısı
DFT	Yoğunluk fonksiyonu teorisi
ε_i	Tek elektron orbital enerjisi
$\vec{E}$	Elektrik alan
E	Molekölün toplam enerjisi
E^C	Korelasyon enerjisi
E_{B3LYP}	B3LYP enerjisi
E_e	Molekölün elektronik enerjisi
E_{B3LYP}^{XC}	B3LYP değiş tokuş ve korelasyon enerjisi
E_{LYP}^C	LYP korelasyon enerjisi
E_{VWN}^C	Vosko, Wilk ve Nussair korelasyon enerjisi
E^J	Coulomb enerjisi
E^T	Kinetik enerji
E_{D30}^X	Dirac değiş tokuş fonksiyoneli
E^X	Değiş tokuş enerjisi
$E_{Becke88}^X$	Becke 88 değiş tokuş enerjisi
E_{F30}^X	Fock değiş tokuş enerjisi
E_{H28}^T	Hartree kinetik enerjisi
E_{LDA}^X	Yerel (lokal) değiş tokuş enerjisi

Simgeler**Açıklama**

E_{TF}^T

Thomas-Fermi kinetik enerjisi

E^{XC}

Değiş tokuş ve korelasyon enerjisi

E^V

Nükleer çekim enerjisi

F_{ij}

Kuvvet sabiti

g

Gaussian fonksiyonlar, gradyent vektörü

G

Kuvvet sabiti matrisi, Hessian

GAUSSIAN 03W

Gaussian 03W paket programı

HF

Hartree-Fock metodu

MP_2

2. mertebeden Möller-Plesset teorisi

$\hat{H}$

Moleküler hamiltoniyen

V

Potansiyel enerji

ρ

Elektron yoğunluğu

ρ_α

 α spinli elektronların yoğunluğu

ρ_β

 β spinli elektronların yoğunluğu

μ

Dipol moment

ϕ_μ

Atomik orbital

ψ

Moleküler orbital, dalga fonksiyonu

α_{ort}

Ortalama polarizebilite

$\Delta\alpha$

Anizotropik polarizebilite

β

Hiperpolarizebilite

1.GİRİŞ

Bir çok molekül, moleküler elektronik teknolojide ve ilaç sanayisinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Özellikle önemli olan moleküller altı halkalı benzen, piridin, pirimidin, piridazin, vb molekülerdir. Beş halkalı moleküllerde ise tiyofen, furan, pirol gibi moleküller ve bu moleküllerin bir çok şekilde bağ yapmasından oluşan moleküllerdir. Bu çalışmada furanil oksazol ve furanil izoksazol moleküllerinin 12 tane izomerinin bir çok fiziksel özelliği teorik olarak incelenmiştir. Furanil oksazol ve furanil izoksazol molekülleri ve bazı türevleri yeni moleküllerin sentezlenmesinde kullanılmaktadır [1].

Furanil oksazol ve furanil izoksazol moleküllerinin geometrik optimizasyonları yapılarak elektronik enerjileri, dipol momentleri, moleküler orbital enerji farkları (HOMO-LUMO) ve statik polarizebilite, anizotropik polarizebilite ve statik hiperpolarizebiliteleri hesaplanmıştır. İncelenen bu fiziksel büyüklükler moleküler teknolojide kullanılmaktadır. Ayrıca ilaç tasarımında bu büyüklükler kuantum mekaniksel belirleyiciler (descriptor) olarak bilinmektedir.

Furanil oksazoller furan molekülünün ve oksazol molekülünün birbirlerine tek bağ ile bağlanmalarından oluşur. Bu tür moleküllerde molekülün denge durum geometrisi bir çok faktör tarafından belirlenir. Denge durumunu karakterize eden fiziksel büyüklük, tek bağ etrafındaki iki molekülün birbirine göre konumlarıdır. Bu, tek bağ etrafındaki burulma açısı ile belirlenir. Denge durumundaki burulma açısını belirleyen faktörler:

1. Furan ve oksazol molekülle arasında π elektronlarının delokalizasyonu molekülü düzlemsel tutmaya çalışır.
2. Tek bağ etrafındaki halkalardaki orto atomları arasındaki sterik etkileşme.

Bu çalışmada ise; furanil oksazol ve furanil izoksazol moleküllerin geometrik optimizasyonları yapılarak elektronik enerjileri, dipol momentleri, moleküler orbital

enerji farkları (HOMO-LUMO) ve statik polarizebilite, anizotropik polarizebilite ve statik hiperpolarizebiliteleri hesaplanmıştır.

Hesaplamaların tamamı Gaussian03W paket programında kodlanmış bulunan, yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) nin B3LYP/6-311++G(2d,p) metodu ile gerçekleştirilmiştir [2].

2. TEMEL BİLGİLER

2.1. Moleküler Modelleme ve Moleküler Modellemede Kullanılan Metotlar

Moleküler modelleme; bir molekülün fiziksel özelliklerinin fizik yasalarından hareketle bilgisayarla hesaplanmasıdır. Moleküler modelleme sonucunda hesaplanan fiziksel büyüklüklerin fizik, kimya, biyoloji, ilaç sanayisi, malzeme bilimi vb. alanlarda yoğun uygulaması vardır [2].

Moleküler modellemede bir çok hesaplama yöntemi vardır. Bu yöntemler iki ana grupta toplanır;

- a) Moleküler Mekanik Yöntemler
- b) Elektronik Yapı Hesabına dayanan yöntemler; ab initio yöntemler ve yarı deneysel (semiempirical) moleküler orbital yöntemleridir.

Çizelge 2.1. Enerjinin türevlerinden hesaplanabilen moleküler özellikler [3,4,7]

Türev	Hesaplanabilen parametreler
$\partial E_e / \partial R$	Atomlara etki eden kuvvetler,
$\partial^2 E_e / \partial R_i \partial R_j$	molekülerin geometrisi, kararlı noktalar
$\partial^2 E_e / \partial R_i \partial \epsilon_\alpha$	Kuvvet sabitleri, temel titreşim frekansları, İnfrared ve Raman spektrumları, titreşim genlikleri
$\partial^3 E_e / \partial R_i \partial \epsilon_\alpha \partial \epsilon_\beta$	Birincil hiperpolarizabilite, dipol momet türevleri, harmonik yaklaşımda İnfrared şiddeti
	Kutuplanabilirlik türevleri, harmonik yaklaşımda Raman şiddeti

Çizelge 2.1 de E_e toplam elektronik enerjiye, R atomik koordinatlara, ϵ elektrik alan bileşenine karşılık gelir [4,7].

2.1.1. Moleküler mekanik yöntemler

Moleküler mekanik (Kuvvet alanı metodu veya Force Field Metod); bir molekülün enerjisini ve yapısını belirlemek için kullanılan hesaplama metodudur. Bu metot da, molekülün toplam potansiyel enerjisini minimum yapan molekül yapısı bulunur. Moleküler mekanik metotlarında atomlar birer küre, bağlar ise yay olarak düşünülür, yani moleküler bağlar kütle-yay sistemi olarak kabul edilir. Atomlar arası elektronik etkileşimler ise Coulomb yasası ile göz önüne alınır [2].

1-Kimyasal bağlarla bağlanmış atomlar arası etkileşimler

- a) Gerilme titreşimi,
- b) Açık bükülme titreşimleri ,
- c) Burulma titreşimi,
- d) Düzlem dışı açı bükülmesi.

2-Kimyasal bağlarla birbirine bağlanmamış atomlar arası etkileşimler

- a) Van der Waals etkileşimleri,
- b) Elektrostatik etkileşimler.

olarak ifade edilebilir [5,6].

Bunlara ilaveten moleküldeki bağlar ve açılar birbirinden bağımsız olmadıklarından bir gerilme, bükülme veya burkulma hareketi komşu bağlara ve bağ açlarına da bağlıdır. Bu etkileşimler burkulma-bükülme, gerilme-bükülme, bükülme-bükülme gibi etkileşimlerdir.

Moleküler mekanik veya Kuvvet alanı yaklaşımında moleküler enerji;

$$E_{FF} = E_{str} + E_{bend} + E_{tors} + E_{vdw} + E_{el} + E_{cross} \quad (2.1)$$

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

Moleküler mekanik yöntemlerin kodlandığı AMBER, CHARMM gibi paket programlar vardır.

2.1.2. Elektronik yapı hesabına dayanan yöntemler: Ab initio ve Yarı deneysel (semiempirical) yöntemler

Elektronik yapı hesabına dayanan moleküler orbital yöntemleri kuantum mekaniksel temellere dayanır. Kuantum mekaniksel metotlar ve yarı deneysel metotlar bir molekülün enerjisi ve fiziksel büyüklükleri Schrödinger denklemini çözerek elde eder.

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.4)$$

Schrödinger denkleminin yalnızca hidrojene benzer iyonlar için tam olarak çözümü yapılabilir. Fakat ikiden fazla elektrona sahip atomlar için Schrödinger denkleminin tam olarak çözümü mümkün değildir. Birden fazla elektrona sahip kuantum mekaniksel sistemler için Schrödinger denklemini çözmek için Ab initio metodlar matematiksel yaklaşımlar kullanılır. Ab initio ilgilenilen molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fiziksel sabitler hariç deneysel değerler kullanmaz [6]. Ab initio hesaplama yöntemlerinden bazıları :

Hartree -Fock (HF) metodu, DFT metodunun bazı varyantları örneğin BLYP, İkinci mertebeden Möller- Plesset pertürbasyon teorisi (MP2) vb.. Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler ile hesaplama yapan GAUSSIAN 98W/03W, CADPAC, HONDO, Q-CHEM, HYPERCHEM, TURBOMOL gibi paket programlar vardır.

Ab initio moleküler orbital yöntemleri gibi yarı deneysel elektronik yapı yöntemleride kuantum mekaniksel esaslara dayanır. Bu yöntemlerde, moleküler özelliklerin deneysel değerlere yakın sonuçlar vereceği parametreler kullanılır. Etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplama süresi ab initio yöntemlerin hesaplama süresi ile karşılaştırılamayacak kadar azdır. Çok küçük sistemler için kullanılabileceği gibi büyük moleküler sistemler için de kullanılabilir.

Yarı deneysel elektronik yapı metodlarından bazıları Austin model1 (AM1), PM2, vb.

Bu metodlar GAUSSIAN03 MOPAC ve AMPAC gibi çeşitli paket programlarda kodlanmıştır.

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

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

- Sistem için bir hamiltoniyen (H) yazılır,
- Değişken parametreler içeren bir dalga fonksiyonu (Ψ) seçilir,
- Enerji minimumlaştırılır.

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

$$\Psi = \sum_v c_v \phi_v \quad (2.2)$$

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.3)$$

Schrödinger denklemi çözülür.

Moleküllerin kuvvet alanlarının ve titreşim spektrumlarının kuantum mekaniksel yöntemlerle hesaplanması P. Pulay' ın 1969'daki klasik çalışmasına dayanır. Bu çalışmada Pulay 'kuvvet' veya 'gradyent' metodu denilen metodu önermiştir. Metot çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi bir yaklaşımdır. Pulay' ın temel katkısı enerjinin nükleer koordinatlara göre birinci türevinin (atomlara etki eden kuvvetler, gradyent) ab initio metotlarda analitik olarak elde edilebileceğini göstermesi ve Hartree-Fock metodu için elde edilmiş olmasıdır. İkinci ve daha üst mertebeden analitik türevlerin elde edilmesi kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri için gerçek bir devrim olmuştur. Kuantum mekaniksel metotlardan Hartree-Fock (HF), yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT), için 1970-1980'li yıllarda enerji ifadesinin 1. ve 2. analitik türevleri alınarak spektroskopik büyüklüklerin hesabı için kullanmışlardır [3,4]. Birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon yapılır. İkinci türevler bize kuvvet sabitini dolayısıyla titreşim frekanslarını verir. IR şiddetleri ise dipol momentlerin türevinden bulunur.

2.2. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

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

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

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.7)$$

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

Moleküller kuantum mekaniksel olarak incelenirken moleküler hareket; çekirdeğin hareketi ve elektronların hareketi olmak üzere iki kısma ayrılır. Çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinden çok büyük olduğu için bu iki hareket ayrı incelenebilir. Bu yaklaşıma Born-Oppenheimer yaklaşımı adı verilir. Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak kapalı formda,

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{xc} \quad (2.8)$$

yazılabilir. Burada E^T elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, E^V çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisidir, E^J elektron-elektron itme terimi (elektron yoğunlunun Coulomb öz etkileşimi olarak da tanımlanır), $E^{xc} = E^x + E^c$ ise değiş tokuş (E^x) ve korelasyon (E^c) terimidir ve elektron-elektron etkileşimlerinin geri kalan kısmını kapsar. Daha doğrusu; değiş tokuş enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir. Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrikliğinden dolayı ortaya çıkar. Korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Bu enerjilerin büyüklükleri hakkında bir fikir edinmek için Ne atomunun enerjilerini verebiliriz. Atomik birimler cinsinden Ne atomunun hesaplanmış enerjileri: $E_e = -129.4$, $E^T = 129$, $E^V = -312$, $E^J = 66$, $E^x = -12$, $E^c = -0.4$ atomik birim (hartree) dir. (1 hartree (H) = -27,192 eV dir) [5,4,7].

Eğer enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu ψ' ye bağımlı ise bu Hartree-Fock (HF) modeli olarak bilinir. HF modeli korelasyon yani etkileşim enerjisini dikkate almaz. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu ρ' ya bağlı ise bu yoğunluk fonksiyonu modeli DFT olarak bilinir.

Yoğunluk fonksiyonu teorisinde sıkça kullanılan üç temel kavramın tanımını başlangıçta vermekte yarar var; (1) Elektron yoğunluğu $\rho = \rho(\vec{r})$, herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu. (2) Tekdüze elektron gazı modeli: bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış n tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealize edilmiş bir modeldir. Klasik DFT modellerinde enerji ifadeleri elde edilirken elektron dağılımının V hacimli bir küp içinde olduğu ve elektron yoğunluğunun $\rho = n/V$ ile verildiği ve sistemde $n, V \rightarrow \infty$ olduğu varsayımı yapılmıştır yani ρ sabit kabul edilmiştir.

(3) Fonksiyonel: bağımsız x değişkenine bağımlı değişkene fonksiyon denilir ve $f(x)$ ile gösterilir. Bir F fonksiyonu $f(x)$ ' e bağımlı ise bu bağımlılığa fonksiyonel denilir ve $F[f]$ ile gösterilir [5,8]. Fonksiyonel kavramı yerine fonksiyon kavramı tercih edilecek fakat sembol gösterimi olduğu gibi kullanılacaktır. Örneğin Coulomb fonksiyoneli yerine Coulomb fonksiyonu veya Coulomb enerjisi ifadeleri kullanılacaktır. $E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC}$ ile verilen enerji fonksiyonlarını (fonksiyonelleri) daha detaylı inceleyelim.

2.2.1. Nükleer çekim fonksiyoneli

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

$$E^V = -\sum_a^N Z_a \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} d\vec{r} \quad (2.9)$$

ile verilmektedir. Burada N toplam çekirdek sayısıdır. Bu ifade tam olduğu için bütün SCF metodları bu ifadeyi kullanır.

2.2.2. Coulomb fonksiyoneli

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

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

ifadesi ile verilir.

2.2.3. Hartree kinetik fonksiyoneli

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

$$E_{H28}^T = -\frac{1}{2} \sum_i^n \int \psi_i(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.11)$$

Tek elektronlu sistemler hariç bu yaklaşım bize tam doğru kinetik enerjiyi vermez. Çünkü gerçekte elektronlar birbirinden bağımsız olarak hareket etmezler. Bu nedenle $E_{H28}^T < E^T$ dir. Bununla birlikte H28 sürpriz bir şekilde iyi bir yaklaşıklıkır.

2.2.4. Fock değiş tokuş fonksiyoneli

1930'da Fock hartree dalga fonksiyonunun antisimetrik olmaması nedeni ile Pauli dışarlama ilkesini ihlal ettiğini ve bu eksikliğin dalga fonksiyonunun antisimetrikleştirilmesi ile ortadan kaldırılabileceğini gösterdi, bu durumda aynı spinli elektronlar birbirinden kaçınmaktadır. Buna fermi düzeltmesi veya değiş tokuş

denilmektedir. Fock bu düzeltme enerjisinin aşağıdaki değiş tokuş fonksiyoneli ile verilebileceğini gösterdi,

$$E_{F30}^X = -\frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n \iint \frac{\psi_i(\vec{r})\psi_j(\vec{r}')\psi_i(\vec{r})\psi_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.12)$$

Burada ψ_i antisimetrik dalga fonksiyonu olup birim dönüşümünde invaryanttır.

2.2.5. Thomas-Fermi kinetik fonksiyoneli

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

$$E_{TF27}^T = \frac{3}{10} (6\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.13)$$

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

2.2.6. Dirac değiş tokuş fonksiyoneli

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

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

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

Yoğunluk fonksiyonu teorisi DFT'nin bugünkü anlamda temelleri 1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından atılmıştır. Hohenberg ve Kohn yoğunluk ve enerjiyi tanımlayan tek bir fonksiyonelin varlığını gösterdiler, fakat bu teorem fonksiyonelin açık ifadesini vermemiştir [9,10].

DFT' de toplam enerji yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak verilmektedir.

$$E[\rho] = E^T[\rho] + E^V[\rho] + E^J[\rho] + E^{xc}[\rho] \quad (2.15)$$

Hohenberg ve Kohn gösterdi ki E^{xc} tamamen elektron yoğunluğuna bağlı olarak belirlenebilir. Pratikte, E^{xc} spin yoğunluğunu ve gradyentlerini içeren bir integral ile hesaplanır.

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

Burada ρ_α , α spin yoğunluğunu, ρ_β , β spin yoğunluğunu, ρ ise toplam elektron yoğunluğunu ($\rho_\alpha + \rho_\beta$) göstermektedir.

E^{xc} ise aynı spin etkileşimlerine karşılık gelen değiş tokuş ve karışık spin etkileşimlerine karşılık gelen korelasyon enerjileri olmak üzere iki kısma ayrılır.

$$\begin{aligned} E^{xc}[\rho] &= E^x[\rho] + E^c[\rho] \\ E^x[\rho] &= E_\alpha^x[\rho_\alpha] + E_\beta^x[\rho_\beta] \\ E^c[\rho] &= E_{\alpha\alpha}^c[\rho_\alpha] + E_{\beta\beta}^c[\rho_\beta] + E_{\alpha\beta}^c[\rho_\alpha, \rho_\beta] \end{aligned} \quad (2.17)$$

Her üç terimde yine elektron yoğunluğunun fonksiyoneli. Eşitliğin sağındaki ilk terim değiş tokuş fonksiyoneli, ikinci terim ise korelasyon fonksiyoneli adını alır. Her iki fonksiyonelde iki kısma ayrılır: yerel (lokal) fonksiyoneller sadece elektron

yoğunluğu ρ 'ya bağımlı, gradyent düzeltmeli fonksiyoneller ise hem ρ 'ya hem de gradyenti $\bar{\nabla}\rho$ 'ya bağımlıdır.

Şimdi değiş tokuş enerjisi ve korelasyon enerjisi ile ilgili ifadelere daha detaylı bakalım. Yerel değiş tokuş fonksiyoneli şöyle verilmektedir.

$$E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\bar{r}) d^3\bar{r} \quad (2.18)$$

Bu ifade tekdüze elektron gazı için değiş tokuş enerjisidir. Ancak bu ifade moleküler sistemleri tanımlamakta yetersizdir. Becke 1988 yılında LDA değiş tokuş fonksiyoneli göz önüne alarak gradyent düzeltmeli değiş tokuş fonksiyoneli aşağıdaki şekilde formüle etti,

$$E_{Becke88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3\bar{r} \quad (2.19)$$

burada $x = \rho^{-4/3} |\bar{\nabla}\rho|$, γ ise asal gaz atomlarının bilinen değiş tokuş enerjilerine fit edilerek seçilmiş bir parametredir ve Becke tarafından 0,0042 Hartree olarak bulunmuştur. Becke fonksiyoneli yerel (lokal) LDA değiş tokuş fonksiyoneline bir düzeltmedir ve LDA fonksiyonelinin eksikliklerinin çoğunu düzeltmektedir [10].

2.2.7. Vosko Wilk Nusair fonksiyoneli

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

$$\varepsilon_{VWN}^C(r_s) = A \left\{ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x-x_0)}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \right\} \quad (2.20)$$

ifadesi ile verilmektedir. Bu ifadede kullanılan kısaltmalar ise, $\frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{1}{\rho_r}$, $x = r_s^{1/2}$, $X(x) = x^2 + bx + c$, $Q = (4c - b^2)$ ifadeleri ile verilmektedir. Bu ifadedeki sabitlerin değerleri ise, $A = 0.0621814$, $x_0 = -0.409286$, $b = 13.0720$, $c = 42.7198$ olarak verilmektedir. Tüm sistemin VWN korelasyon enerjisi

$$E_{VWN}^C = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{VWN}^C d\vec{r} \quad (2.21)$$

ifadesi atom ve moleküllerde korelasyon enerjisini yaklaşık iki kat fazla vermektedir [11-14].

2.2.8. Lee Yang Parr korelasyon fonksiyoneli

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

$$E_C^{LYP} = -a \int \frac{4}{1 + g\rho^{-1/3}} \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{\rho} \left\{ \rho_\alpha \rho_\beta \left[2^{11/3} C_F (\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3}) + \left(\frac{47}{18} - \frac{7}{18} \delta \right) |\nabla \rho|^2 - \left(\frac{5}{2} - \frac{1}{18} \delta \right) (|\nabla \rho_\alpha|^2 + |\nabla \rho_\beta|^2) \right] \right. \\ \left. - ab \left[w - \frac{2}{3} \rho^2 |\nabla \rho|^2 + \left(\frac{2}{3} \rho^2 - \rho_\beta^2 \right) |\nabla \rho_\alpha|^2 \right] \left[-\frac{\delta - 11}{9} \left(\frac{\rho_\alpha}{\rho} |\nabla \rho_\alpha|^2 + \frac{\rho_\beta}{\rho} |\nabla \rho_\beta|^2 \right) \right] \right\} \quad (2.22)$$

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

$$a = 0.04918, b = 0.132, c = 0.2533, g = 0.349$$

ile verilmektedir. LYP korelasyon enerjisi He atomunun verilerinden türetilen 4 tane parametre içermektedir. Atom ve moleküllere uygulandığında korelasyon enerjisini LYP modeli VWN modelinden çok daha iyi vermektedir ancak hala tam olmaktan uzaktır [13,16].

2.2.9. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi

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

Literatürde sıkça kullanılan enerji fonksiyonellerinin birçoğu aşağıda verilmiştir.

Kinetik enerji fonksiyonelleri: H28, TF27 , ...

Değiş tokuş enerjisi fonksiyonelleri: F30, D30, B88 , ...

Korelasyon enerjisi fonksiyonelleri: LYP , VWN,

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

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (2.23)$$

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

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1\Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (2.24)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada C_0 , C_1 ve C_2 katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir ve değerleri sırası ile 0,2, 0,7, 0,8 dir. Dolayısı ile B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerjisi ifadesi,

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.25)$$

olarak elde edilir [7].

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

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

Bu kısımda hesaplamalarda kullanılan atomik setler ile ilgili temel bilgiler yer almaktadır.

Temel set tanımı orbital kavramının matematiksel ifadesi olarak açıklanabilir. Moleküler bir orbital, atomik orbitallerin çizgisel toplamı olarak yazılabilmektedir. Bu toplamı mümkün kılan iki durum ise; (i) moleküllerin atomlardan oluşması, (ii) aynı cins atomların farklı cins moleküllerde benzer özellik göstermeleri olarak açıklanabilir. ψ_i moleküler orbital ile ϕ_μ atomik orbitali arasındaki bağıntı;

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_\mu \quad (2.26)$$

eşitliği ile verilir. Bu eşitlikte $C_{\mu i}$ moleküler orbital katsayıları, ϕ_μ atomik orbitallerini ise temel fonksiyonlar olarak isimlendirilir. Temel fonksiyonlar;

$$g(\alpha, \vec{r}) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (2.27)$$

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

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

$$g_y(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} y e^{-\alpha^2}$$

$$g_{xy}(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3} \right)^{1/4} x y e^{-\alpha^2} \quad (2.28)$$

Bu ifadeler ilkel (primitive) gaussianlar olarak adlandırılmaktadırlar. Sınırlandırılmış (contracted) gaussianlar ise;

$$\phi_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (2.29)$$

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

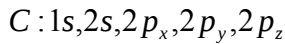
Bütün bunların sonucu olarak bir moleküler orbital;

$$\psi_i = \sum_\mu C_{\mu i} \phi_i = \sum_\mu c_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (2.30)$$

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

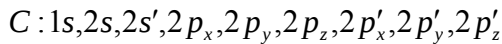
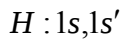
Bu bölümde atomik orbitaller için önerilen temel set kavramları açıklanmaya çalışılacaktır. Minimal temel setler herhangi bir atom için gerektiği sayıda temel fonksiyon içerir.

Örneğin;



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

Örneğin;



Burada üst indisli ve indissiz orbitallerin büyüklükleri farklıdır. 3-21G, 4-21G, 6-31G temel setleri minimal setlerdir. Split valans temel setleri orbitallerin büyüklüğünü değiştirir ancak şeklini değiştirmez.

Polarize temel setler ise bir atomun taban durumunu tanımlamak için gerekenden daha fazla açısal momentumu orbitallere ekleyerek orbitallerin şeklinin değişmesine neden olur. Polarize temel setler karbon atomları için d fonksiyonlarını da

(orbitallerini de) göz önüne alır. Örneğin; $4-21G^*(4-21G(d))$, $6-31G^*(6-31G(d))$ olduğu gibi. Hidrojen atomunda p orbitali de göz önüne alınmış ise bu durumda temel setler $6-31G^{**}(6-31G(d,p))$ olarak gösterilir.

Hesaplamalarda kullanılan temel setlerde $6-311++G(2d,p)$ de 6'nın anlamı, dolu (core) orbitaller için altı tane Gaussian tipi orbital kullanıldığını; 311 valans orbitallerinin üçe yarıldığını ve ++ ise H ve periyodik tablonun II. sıra elementleri için kullanılır. Ayrıca $(2d,p)$ ise $2d$ ve p orbitallerinin dikkate alındığını belirtir.

$6-31++G(d,p)$ de 6'nın anlamı, dolu (core) orbitaller için altı tane Gaussian tipi orbital kullanıldığını, 31 ise valans orbitallerinin ikiye yarıldığını ve iç kısmı 3 tane Gaussian tipi orbitalden, dış kısmı ise 1 tane Gaussian tipi orbitalden oluştuğunu belirtmektedir. (d,p) ise, d ve p orbitallerinin dikkate alındığını belirtir. Hesaplamalarımızda kullanılan $6-31G^{**}$ temel seti için ifadelerimiz ve sabitler aşağıda verilmiştir.

Hidrojen atomu için s orbitalleri,

$$\phi'_{1s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_k g_s(a'_k, \vec{r}) \quad \text{ve} \quad \phi''_{1s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d''_k g_s(a''_k, \vec{r}) \quad (2.31)$$

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

$$\begin{aligned} \phi'_{1s}(\vec{r}) &= \sum_{k=1}^6 d'_{1s,k} g_s(a'_{1k}, \vec{r}) \quad , \quad \phi'_{2s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_{2s,k} g_s(a'_{1k}, \vec{r}) \\ \phi'_{2px}(\vec{r}) &= \sum_{k=1}^3 d'_{2p,k} g_{px}(a'_{2k}, \vec{r}) \end{aligned} \quad (2.32)$$

$$\phi''_{2s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^6 d''_{2s,k} g_s(a''_{2k}, \vec{r}) \quad , \quad \phi''_{2px}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d''_{2p,k} g_{px}(a''_{2k}, \vec{r})$$

olarak yazılabilir. 5 tane d tipi gaussian fonksiyon vardır;

$$(3z^2 - r^2, xz, yz, x^2 - y^2) \exp(-a_d r^2) \quad (2.33)$$

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

$$\phi_d = g_d(\alpha_d) \quad (2.34)$$

ifadesi ile verilmektedir. ϕ' ve ϕ'' fonksiyonları valans kabuğunun iç ve dış kısımlarına karşılık gelir [2,5,7].

2.4. Geometrik Optimizasyon

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

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

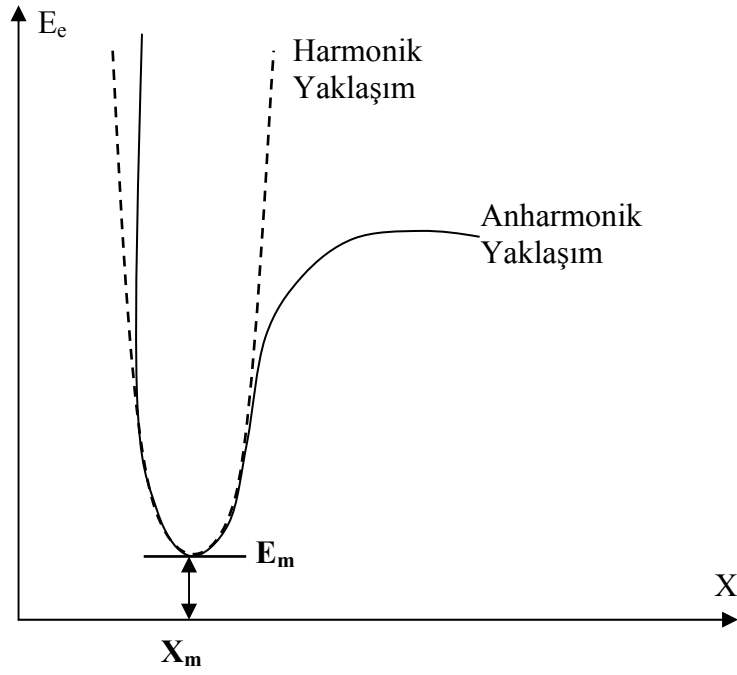
Bir molekül için potansiyel enerji eğrilerini veya yüzeyini bilirse denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilir. İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 2.2' deki gibi verilebilir. Şekilde minimum enerjili nokta E_m ve X_m ile gösterilmektedir. Potansiyelin harmonik kısmı Hooke yasası ile verilir.

$$E = E_m + \frac{1}{2} G(x - x_m)^2 \quad (2.35)$$

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

$$\frac{d^2 E}{dx^2} = G \equiv k \quad (2.36)$$

ifadesi ile verilir.



Şekil 2.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı [11].

Çok boyutlu problemler için genelleştirilmiş Hooke yasası;

$$E = E_m + \frac{1}{2} (\underline{x} - \underline{x}^m)^+ G (\underline{x} - \underline{x}^m) \quad (2.37)$$

veya

$$E = E_m + \frac{1}{2} \left(\begin{bmatrix} x_1 - x_1^m \\ x_2 - x_2^m \\ \vdots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots \\ G_{22} & \dots \\ \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 - x_1^m \\ x_2 - x_2^m \\ \vdots \end{bmatrix} \right) \quad (2.38)$$

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

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial x_2^2} & \dots & \dots \\ \cdot & \dots & \dots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots \\ & G_{22} & \dots \\ & & \dots \end{bmatrix} \quad (2.39)$$

Moleküler geometri optimizasyonu Eř. 2.38 ifadesindeki $x_1^m, x_2^m, \dots$ konumlarına karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak demektir. Bu ilk aşamada gradyent vektörü g' yi bulmayı gerektirir.

$$\langle g | \equiv g = \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right) \quad (2.40)$$

İkinci aşamada ise gradyent vektörünün sıfır olduğu noktaları bulmaktır.

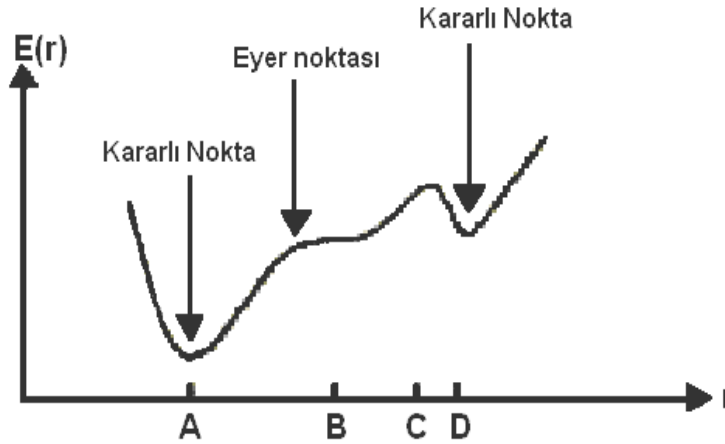
$$\langle g | = (0, 0, \dots) \quad (2.41)$$

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

Bir molekül için potansiyel enerji yüzeyinde bir çok maksimum ve minimumlar görülür (şekil 2.3). Maksimumların ve minimumların özellikleri ile anlamlarını inceleyelim.

Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar sistemin dengede olduğu yerdir. Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı konformasyonlara veya yapısal izomerlere karşılık gelir. Sırtlardaki düşük nokta bir yönde yerel minimum, diğer yönde bir

maksimumdur. Bu tür noktalara "eyer noktaları" adı verilir. Eyer noktaları iki denge yapısı arasındaki geçiş yapısına karşılık gelir.



Şekil 2.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi

Geometri optimizasyonları genellikle potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırır, bu nedenle moleküler sistemlerin denge yapılarını tahmin eder.

Bu çalışmada kullanılan optimizasyon yöntemi; potansiyel enerji yüzeyinin en düşük enerjili kararlı noktasını bulmayı hedefler.

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

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

Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Optimizasyon algoritmalarının çoğu kuvvet sabitleri matrisi olarak bilinen Hessiani da hesaplar

veya tahmin eder. Kuvvet sabitleri bu noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlar ki bir sonraki aşamanın belirlenmesinde ek bilgi verir. Optimizasyon yakınsadığında tamamlanmış olur. Yani hesaplanan geometride g vektörü sıfır ve bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir bir değerde ise optimizasyon tamamlanmış olur [3,7,11].

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

Bu bölümde Gaussian 03W paket programında bir molekülün spektroskopik büyüklüklerinin yoğunluk fonksiyoneli teorisi DFT çerçevesinde nasıl hesaplandığına bakacağız. Daha önceki bölümlerde kullandığımız ifadeleri tamamen tekrar veya modifiye ederek kullanacağız. Daha önce de belirtildiği gibi kuantum mekaniksel elektronik enerji ifadeleri şu temel kısımlara ayrılarak yazılabilir;

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.42)$$

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

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

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (2.43)$$

Toplam elektron yoğunluğu ise aşağıdaki şekilde verilir:

$$\rho = \sum_i^n |\psi_i|^2 \quad (2.44)$$

Eş. 2.43 ve Eş. 2.44 nin kombinasyonundan elektron yoğunluğunun temel setlere bağlı ifadesi,

$$\rho = \sum_{\mu}^N \sum_{\nu}^N \sum_i^N c_{\mu i} c_{\nu i} \phi_{\mu} \phi_{\nu} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_{\mu} \phi_{\nu} \quad (2.45)$$

olarak elde edilir. Burada

$$\rho_{\mu\nu} = \sum_i c_{\mu i} c_{\nu i} \quad (2.46)$$

ile verilmekte olup yoğunluk matrisi olarak bilinir. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi ise Eş.2.47 in elektron yoğunluğuna ve elektron yoğunluğunun gradyentine bağlı olarak,

$$E^{XC} = \int f(p(\vec{r}), \vec{\nabla} p(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.47)$$

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

$$v^{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E^{XC}(\vec{r})}{\delta p(\vec{r})} \quad (2.48)$$

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

$$v^{XC} = \frac{\partial f}{\partial p} - \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial p^x} - \frac{d}{dy} \frac{\partial f}{\partial p^y} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial p^z} \quad (2.49)$$

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

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

$$\hat{F}_{KS}\psi_i = \varepsilon_{i,KS}\psi_i \quad (2.50)$$

Burada Kohn-Sham operatörü $\hat{F}_{KS}$ olarak bilinir. Eş.2.41 daki her bir enerji, yerine yazılıp $c_{\mu i}$ bilinmeyen katsayılarına göre minimize edilip düzenlendiğinde aşağıdaki denklem seti elde edilir.

$$\sum_v^N (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{vi} = 0 \quad (2.51)$$

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

$$S_{\mu i} = \int \phi_\mu(\vec{r}) \phi_\nu(r) d\vec{r} \quad (2.52)$$

Kohn-Sham operatörü, Fock tipi bir matris olarak,

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + J_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}^{XC} \quad (2.53)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada,

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(\vec{r}) \left(-1/2 \nabla^2 - \sum_a \frac{Z_a}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} \right) \phi_\nu(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.54)$$

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

$$J = \sum_{\lambda\sigma}^N P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \phi_{\mu}(\vec{r})\phi_{\nu}(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_{\lambda}(\vec{r}')\phi_{\sigma}(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.55)$$

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

$$F_{\mu\nu}^{XC\alpha} = \int \left[\frac{\partial f}{\partial \rho_{\alpha}} \phi_{\mu} \phi_{\nu} + \left(2 \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\alpha}} \cdot \nabla \rho_{\alpha} + \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\beta}} \cdot \nabla \rho_{\beta} \right) \cdot \nabla (\phi_{\mu} \phi_{\nu}) \right] d\vec{r} \quad (2.56)$$

ifadesi ile verilir. Benzer şekilde $F_{\mu\nu}^{XC\beta}$ de yazılabilir. Bu matris elemanları ile Eş. 2.48 daki ν^{XC} potansiyel ifadesi özdeşdir.

Bu ifadeler aşağıda verilen iteratif (ardıl) öz uyumlu alan yöntemi ile çözülür. Sonuçta Eş. 2.42 den Kohn-Sham elektronik enerji ifadesi,

$$E = \sum_{\mu\nu}^N P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{core} + \frac{1}{2} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) + E^{XC} \quad (2.57)$$

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

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

Yaklaşık bir moleküler orbital ifadesi giriş değeri olarak tahmin edilir. Bu tahmin atomik orbitallerin çizgisel kombinasyonuna dayanır Eş. 2.43. Atomik orbital olarak 6-31++G** temel seti kullanılır.

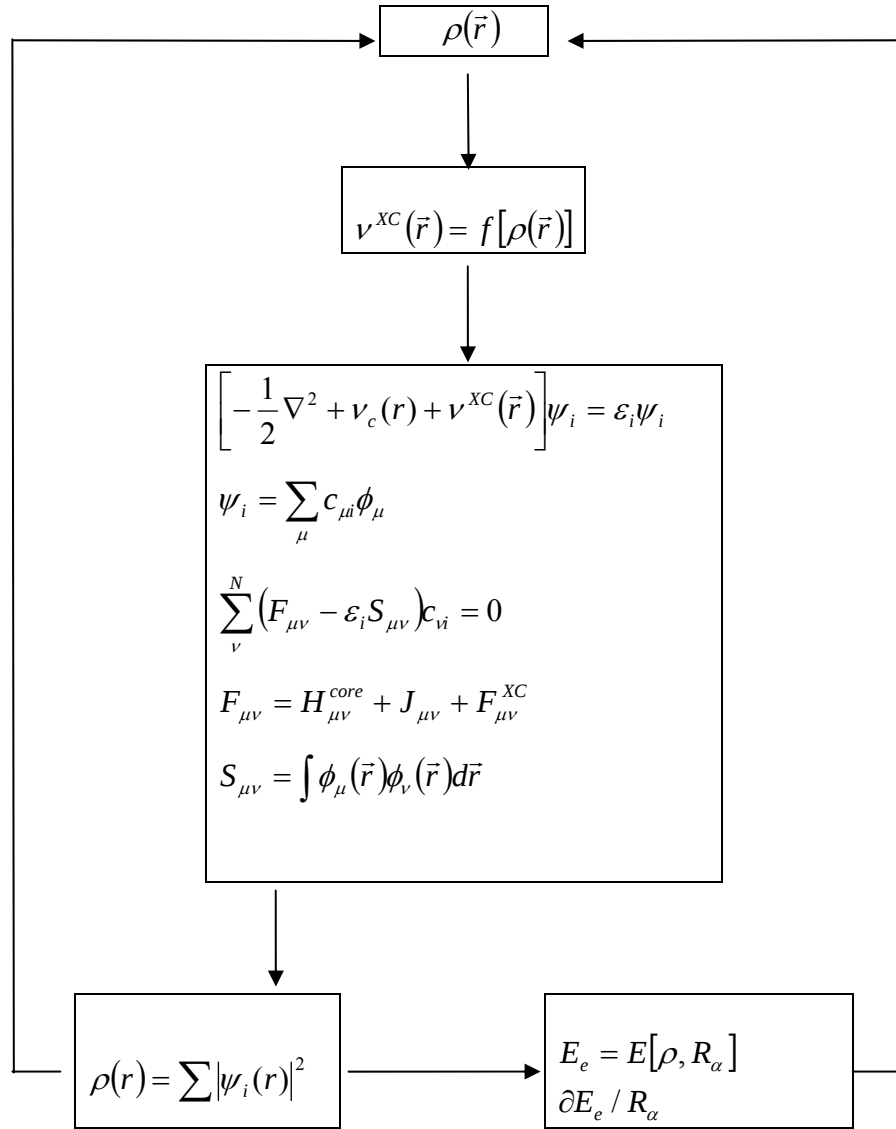
Elektron yoğunluğu bu tahmini moleküler orbitalden hesaplanır ve giriş değeri olarak kabul edilir. Eş. 2.44

Tahmini enerji ifadesi hesaplanır Eş. 2.57

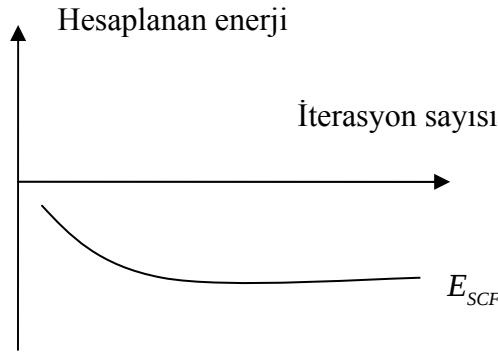
$S_{\mu\nu}, H_{\mu\nu}^{core}, J_{\mu\nu}, F_{\mu\nu}^{XC}$ hesaplandıktan sonra $F_{\mu\nu}$ hesaplanır Eş. 2.51 ve Eş. 2.56.

Eş. 2.50 daki karakteristik denklemden ε_i ve $c_{\mu i}$ hesaplanır. En önemli aşamalardan biri budur.

Hesaplanan $c_{\mu i}$ lerden ψ_i ler tekrar hesaplanır. Bu başlangıç değeri hesaplamalarından sonra SCF çevrimi tekrar başlar. Yani elektron yoğunluğu $\rho, S_{\mu\nu}, H_{\mu\nu}^{core}, J_{\mu\nu}, F_{\mu\nu}^{XC}, \varepsilon_i, c_{\mu i}, E_e, \partial E_e / \partial R$ hesaplanır. Bu işlem, hesaplanan bu büyüklüklerin bir önceki değeri ile hesaplanan değeri arasındaki fark kabul edilir bir seviyeye inene kadar devam ettirilir. Bu işlemin iş akış diyagramı Şekil 2.3' te ana hatları ile verilmiştir. Örnek olarak enerjinin yakınsamasını göz önüne alalım; hesaplanan enerji değerleri arasındaki fark kabul edilebilir bir toleransta birbirine yakın ise hesaplama işlemi yani SCF iterasyonu durdurulur. Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki Şekil 2.4' te verilmiştir [7].



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



Şekil 2.4. SCF yönteminde enerjinin yakınsaması

2.6. Çizgisel Olmayan Optik Özellikler

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

Bir malzemeye dış elektrik alan ($\vec{E}$) uygulandığında doğrusal olmayan optik özellikleri ortaya çıkar. Uygulanan dış $\vec{E}$ alanı altında molekülün polarizebilitesi aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$P_i = P_{i0} + \alpha_{ij} E_j + \beta_{ijk} E_j E_k + \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots \quad i, j, k, l = x, y, z \quad (2.58)$$

Burada, α_{ij} polarizebilite tensörü, β_{ijk} ikinci mertebeden polarizebilite ya da birinci mertebeden hiperpolarizebilite tensörü, γ_{ijkl} ikinci hiperpolarizebilite tensörü olarak adlandırılır. Ayrıca β ve γ ikinci ve üçüncü mertebeden doğrusal olmayan optik etkileşiminin moleküler kaynağını meydana getirir [12,13].

Polarizebilite, bir atom veya moleküldeki çekirdek ve elektronların kararlı durumlarından yer değiştirmelerinin kolaylığı ile ilgili olup; bir atom veya molekülde en kolay yer değiştiren elektronlar çekirdekten en uzakta bulunan valans elektronlarıdır. Dolayısıyla valans elektronlarının polarizebiliteye katkısı çok büyüktür. Zayıf elektrik alanlar için çizgisel α polarizebilite özelliği baskındır. Büyük elektrik alanlar için çizgisel olmayan etkiler önemlidir ve materyaller β çizgisel olmayan optik özellikleri ile karakterize edilirler. β ve γ gibi yüksek terimleri hesaba katan durumlar mikroskopik çizgisel olmayan optik etkileşimleri açıklar ve aynı şekilde molekülün elektronik yapısını hassas ve anlaşılır olarak açıklar. Ayrıca elektromanyetik dalga gibi yön değiştiren alanlar için çizgisel olmayan optik özellikler frekansa bağlıdır ve dinamik özellikler olarak bilinir [12].

Çizgisel olmayan optik özellikler hesaplanırken; ortalama statik polarizebilite için

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{ii} + \alpha_{jj} + \alpha_{kk}) \quad (2.59)$$

ifadesi kullanılır. Anizotropik polarizebilite için

$$\Delta\alpha = \frac{1}{2}[(\alpha_{ii} - \alpha_{jj})^2 + (\alpha_{ii} - \alpha_{kk})^2 + (\alpha_{jj} - \alpha_{kk})^2]^{1/2} \quad (2.60)$$

ifadesi kullanılır. Toplam statik hiperpolarizebilite için ise

$$\beta_{top} = [(\beta_{iii} + \beta_{ijj} + \beta_{ikk})^2 + (\beta_{jjj} + \beta_{jkk} + \beta_{jii})^2 + (\beta_{kkk} + \beta_{kii} + \beta_{kjj})^2]^{1/2} \quad (2.61)$$

ifadesi kullanılmıştır.

3. FURANİL OKSAZOL VE FURANİL İZOKSAZOL MOLEKÜLLERİNİN ELEKTRONİK VE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ

3.1. Materyal

Bu çalışmada furan molekülü ile oksazol ve izoksazol moleküllerinin birbirlerine tek bağ ile bağlanmaları sonucu oluşan furanil oksazol ve furanil izoksazol moleküllerin 12 tane izomerinin bir çok fiziksel özelliği teorik olarak incelenmiştir. Furanil oksazol ve furanil izoksazol molekülleri ve bazı türevleri yeni moleküllerin sentezlenmesinde kullanılmaktadır. Bu tür moleküllerde molekülün denge durum geometrisi bir çok faktör tarafından belirlenir. Denge durumunu karakterize eden fiziksel büyüklük tek bağ etrafındaki iki molekülün birbirine göre nasıl durduğunu belirleyen tek bağ etrafındaki burulma açısıdır. Denge durumundaki burulma açısını belirleyen faktörler;

- a) Furan ve oksazol molekülleri arasında π elektronlarının delokalizasyonu molekülü düzlemsel tutmaya çalışır.
- b) Tek bağ etrafındaki halkalarda bulunan orto atomları arasındaki sterik etkileşme moleküldeki düzlemselliği bozar.

Furanil oksazol ve furanil izoksazol moleküllerini oluşturan moleküller furan (C_4H_4O), oksazol (C_3H_4NO) ve izoksazol (C_3H_4NO) molekülleridir. Bu moleküller beş halkalı moleküllerdir. Oksazol ve izoksazol molekülleri azol grubu molekülleri olarak bilinir.

Furanın türevleri hayvansal organizmada bulunmaz, bitkilerde ise çok az rastlanır. Bu türevler, mantar ve zararlı organizmalar için bakteri gelişimini yavaşlatmaktadır.

Furan ve türevleri klorlu organik bileşiklerin ve plastik ürünlerinin üretimi ve atıklarının yakılması sırasında ortaya çıkmaktadır. Petrokimya, demir-çelik ve gemi söküm tesislerinde kullanılmaktadır [1].

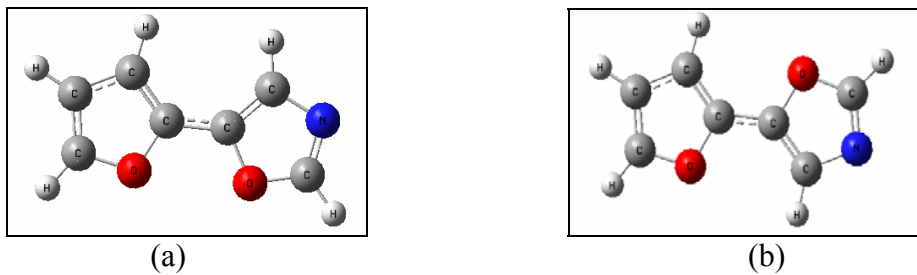
Furanil oksazol ve furanil izoksazol moleküllerinin geometrik optimizasyonları yapılarak elektronik enerjileri, dipol momentleri, moleküler orbital enerji farkları (HOMO-LUMO) ve statik polarizebilite, anizotropik polarizebilite ve statik hiperpolarizebiliteleri hesaplanmıştır. İncelenen bu fiziksel büyüklükler moleküler teknolojide kullanılmaktadır. Ayrıca ilaç tasarımı bu büyüklükler kuantum mekaniksel belirleyiciler (descriptor) olarak bilinmektedir.

Oksazol-izoksazol molekülü ve türevleri, ilaç sanayisi ve tarım sanayisi için önemli bir bileşiktir [20].

Heterosiklik bileşikler aromatik ve aromatik olmayanlar olarak ikiye ayrılır. Bunların en önemli olanları ise heteroaromatik sistemlerdir ve bu sistemler beş üyeli sistemlerdir. Son zamanlarda deneysel ölçümlerde gösterildiği gibi, organik bileşikler içeren heteroaromatik sistemler; çizgisel olmayan optiksel özelliklerin davranışlarını ve fotonik teknoloji içerisinde önemli bir role sahiptir [12,13].

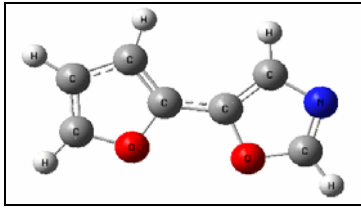
Aromatik bileşiklerle ilgili birçok araştırılma yapılmasına rağmen, bunların polarizebiliteleri hakkında çok az bilgi vardır. Yeni cihaz ve metaryallerin tasarımı önemli olduğu için, çizgisel olmayan optik özellikler çalışmalarda özel bir ilgiye sahiptir.

Herhangi bir sistemde azollerin polarizebilitelerinin ve 2. hiperpolarizebilitelerinin araştırılması yeni bilgiler sağlar ve bu da sistemin özelliklerinin çok daha iyi anlaşılmasına olanak sağlar.

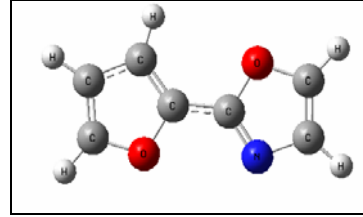


Şekil 3.1. Furanil izoksazol ve furanil oksazol moleküllerinin (a)cis ve(b)trans yapıları

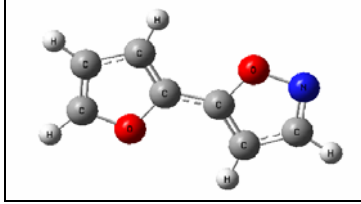
1. 5-(2-furanil) oksazol



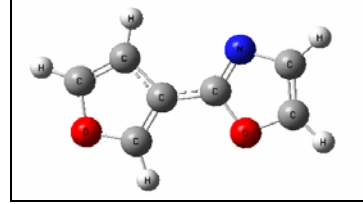
2. 2-(2-furanil) oksazol



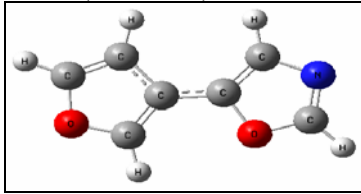
3. 5-(2-furanil) izoksazol



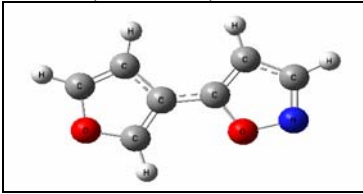
4. 2-(3-furanil) oksazol



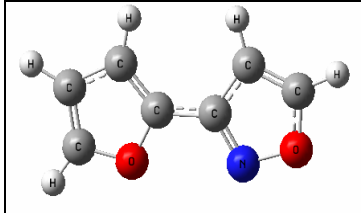
5. 5-(3-furanil) oksazol



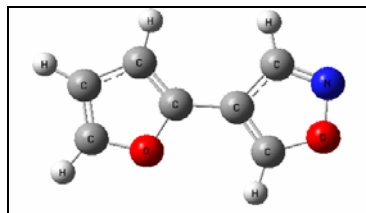
6. 5-(3-furanil) izoksazol



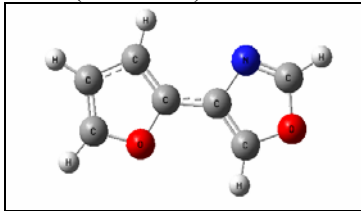
7. 3-(2-furanil) izoksazol



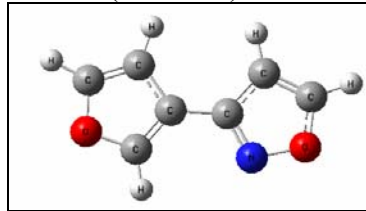
8. 4-(2-furanil) izoksazol



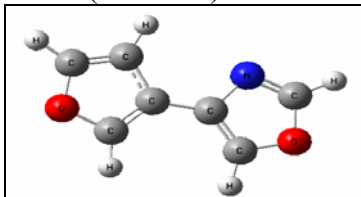
9. 4-(2-furanil) oksazol



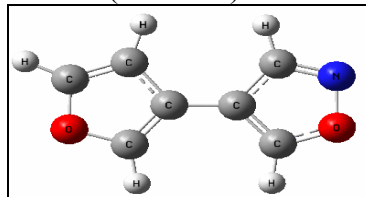
10. 3-(3-furanil) izoksazol



11. 4-(3-furanil) oksazol



12. 4-(3-furanil) izoksazol



Şekil 3.2. Furanil izoksazol ve furanil oksazol moleküllerinin 12 tane izomeri

3.2. Metod

Furanil oksazol ve furanil izoksazol moleküllerinin fiziksel özellikleri yani yapısal, elektronik, titreşim ve çizgisel olmayan optik özellikleri Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) nin B3LYP/6-311++G(2d,p) metodu ile gerçekleştirilmiştir.

Hesaplamaların tamamı; Windows XP işletim sistemiyle çalışan kişisel bir bilgisayarda GAUSSIAN 03W paket programının çalıştırılması ile yapılmıştır [14].

3.3. Hesaplamalar

Furanil oksazol ve furanil izoksazol moleküllerinin geometri optimizasyonları yapılarak moleküllere ait;

Elektronik büyüklükler:

- i. Elektronik enerji
- ii. Dipol moment
- iii. Moleküler orbital enerjileri farkı (HOMO-LUMO)
- iv. Mullikan yükleri (O atomu için)

Titreşimsel özellikler:

- i. Titreşimsel frekansı ve sıfır nokta enerji

Çizgisel olmayan optik özellikler:

- i. Polarizebilite
- ii. Anizotropik polarizebilite
- iii. Hiperpolarizebilite

hesaplanmıştır.

3.3.1. Elektronik enerjileri

Furanil oksazol ve furanil izoksazol moleküllerinin B3LYP/6-311++G(2d,p) metodu ile geometrik optimizasyonları yapılmıştır. Elde edilen değerlerden moleküllerin enerjileri ve enerji farkları hesaplanmıştır. Bu değerler Çizelge 3.1 de verilmiştir.

Furanil oksazol ve furanil izoksazol moleküllerinin trans ve cis konformasyonları vardır. Aynı moleküle ait trans ve cis conformasyonlarının enerji farklarını kaeşılaştırdığımızda, bu farkın 0,3 kcal/mol – 2,7 kcal/mol aralığında küçük değerlerde olduğu görülür. Sıfır nokta enejsisi bu farkları genellikle 0,1 kcal/mol'e düşürmüştür.

Çizelge 3.1. Furanil oksazol ve furanil izoksazol moleküllerinin B3LYP/6-31++G(2d,p) modeline göre elektronik enerjileri ve enerji farkları.

Molekülün adı	Elektronik Enerji (a.u)	ΔE_{ee}	ZPE	Elektronik+ZPE (a.u)	ΔE_{ee+zpe}
Cis-5-(2-furanil)oksazol	-475,051093	1,5	68,20	-474,942415	1,4
5-(2-furanil)oksazol 90	-475,043804				
Trans-5-(2-furanil)oksazol	-475,048686		68,09	-474,940176	
Trans-2-(2-furanil)oksazol	-475,049995		68,14	-474,941406	
Cis-2-(2-furanil)oksazol	-475,050700	0,4	68,15	-474,942109	0,5
2-(2-furanil)oksazol 90	-475,004117				
Trans-2-(3-furanil)oksazol	-475,051247	0,3	68,24	-474,942495	0,3
2-(3-furanil)oksazol 90	-475,041798				
Cis-2-(3-furanil)oksazol	-475,050768		68,23	-474,94204	
Cis-5-(3-furanil)oksazol	-475,049039	0,7	68,27	-474,940238	0,7
5-(3-furanil)oksazol 90	-475,043114				
Trans-5-(3-furanil)oksazol	-475,047848		68,22	-474,939139	
Cis-5-(3-furanil)izoksazol	-475,013592	0,5	67,89	-474,905397	0,4
5-(3-furanil)izoksazol 90	-475,006960				
Trans-5-(3-furanil)izoksazol	-475,012862		67,88	-474,904687	
Cis-5-(2-furanil)izoksazol	-475,015776	1,8	67,82	-474,907698	1,7
5-(2-furanil)izoksazol 90	-475,006424				
Trans-5-(2-furanil)izoksazol	-475,012957		67,75	-474,904995	
Cis-3-(2-furanil)izoksazol	-475,010992		67,79	-474,902965	
Trans-3-(2-furanil)izoksazol	-475,013288	1,4	60,73	-474,905189	1,4
3-(2-furanil)izoksazol 90	-475,004717				
Cis-3-(3-furanil)izoksazol	-475,010119		67,84	-474,902005	
Trans-3-(3-furanil)izoksazol	-475,011174	0,7	67,92	-474,902942	0,6
3-(3-furanil)izoksazol 90	-475,005032				
Cis-4-(3-furanil)oksazol	-475,046385		68,19	-474,937719	
Trans-4-(3-furanil)oksazol	-475,047855	0,9	68,26	-474,93908	0,8
4-(3-furanil)oksazol 90	-475,041361				
Cis-4-(3-furanil)izoksazol	-475,006704		67,84	-474,898601	
Trans-4-(3-furanil)izoksazol	-475,007678	0,6	67,87	-474,899516	0,6
4-(3-furanil)izoksazol 90	-475,004831				
Cis-4-(2-furanil)izoksazol	-475,012052	0,5	67,79	-474,904024	
Trans-4-(2-furanil)izoksazol	-475,011171		67,73	-474,903237	0,5
4-(2-furanil)izoksazol 90	-475,500618				
Cis-4-(2-furanil)oksazol	-475,051081	2,7	68,21	-474,942383	2,6
4-(2-furanil)oksazol 90	-475,042111				
Tran-4-(2-furanil)oksazol	-475,046672		68,08	-474,938179	

ΔE_{ee} : Sistemdeki elektronik enerjili, cis ve trans yapıdaki moleküller arasındaki enerji farkı (Kcal/mol)

ZPE : Sıfır nokta enerjisi (Kcal/mol)

ΔE_{ee+zpe} : Sistemdeki elektronik ve sıfır nokta enerjili, cis ve trans yapıdaki moleküller arasındaki enerji farkı (Kcal/mol)

3.3.2. Moleküler dipol moment

Dipol moment, $\mu = e \times d$ olarak ifade edilir; burada e, elektrostatik birim olarak yük, d ise yükler arası uzaklıktır ($\text{\AA}^0$). Bağ dipol momentleri Debye birimi (D) cinsinden verilir. Bağ momentleri, H-H gibi polar olmayan bağ için sıfırdır. Belirli bir bağın bağ momentleri, bileşikten bileşiğe bağl olarak sabittir.

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

Polar bir bağ, bir elektriksel alanla temas ettirilirse, bağ belli bir ölçüde bir ‘döndürme kuvveti’ etkisinde kalır. Polarlığı çok olan bağa, polarlığı az olana göre daha çok kuvvet etki eder. Bağın polarlığın bir ölçüsü olan, dipol moment, bağa etkiyen kuvvetin değerinden hesaplanabilir.

Bu çalışmada incelediğimiz moleküllerinin tamamı için dipol moment değerleri Çizelge 3.2’ de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Furanil oksazol ve izoksazol moleküllerinin B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre dihedral açıları, bağ uzunlukları ve dipol momentleri.

Molekülün Adı	$\Theta(^{\circ})$	R (Å)	μ (D)
Cis-5-(2-furanil)oksazol	0	1,4332	2,4286
5-(2-furanil)oksazol 90			2,2331
Trans-5-(2-furanil)oksazol	180	1,4362	2,1900
Trans-2-(2-furanil)oksazol	180	1,4382	1,9569
Cis-2-(2-furanil)oksazol	179,98	1,4383	0,7889
2-(2-furanil)oksazol 90			1,7134
Trans-2-(3-furanil)oksazol	180,00	1,4423	0,9459
2-(3-furanil)oksazol 90			1,6751
Cis-2-(3-furanil)oksazol	179,98	1,4436	1,6871
Cis-5-(3-furanil)oksazol	179,96	1,4402	1,4911
5-(3-furanil)oksazol 90			1,6807
Trans-5-(3-furanil)oksazol	179,96	1,4433	1,7714
Cis-5-(3-furanil)izoksazol	180,00	1,4437	3,4826
5-(3-furanil)izoksazol 90			3,3188
Trans-5-(3-furanil)izoksazol	179,99	1,4454	2,7599
Cis-5-(2-furanil)izoksazol	179,99	1,4356	3,1878
5-(2-furanil)izoksazol 90			3,6232
Trans-5-(2-furanil)izoksazol	179,98	1,4384	4,0933
Cis-3-(2-furanil)izoksazol	180,00	1,4465	3,6739
Trans-3-(2-furanil)izoksazol	179,96	1,4462	2,5751
3-(2-furanil)izoksazol 90			3,2861
Cis-3-(3-furanil)izoksazol	180,00	1,4565	3,2592
Trans-3-(3-furanil)izoksazol	179,99	1,4539	2,4534
3-(3-furanil)izoksazol 90			3,1957
Cis-4-(3-furanil)oksazol	180,00	1,4531	1,0158
Trans-4-(3-furanil)oksazol	180,00	1,4494	1,7181
4-(3-furanil)oksazol 90			1,7560
Cis-4-(3-furanil)izoksazol	179,99	1,4554	2,7636
Trans-4-(3-furanil)izoksazol	170,19	1,4533	2,9783
4-(3-furanil)izoksazol 90			2,8430
Cis-4-(2-furanil)izoksazol	180,00	1,4559	3,4417
Trans-4-(2-furanil)izoksazol	179,99	1,4431	3,6434
4-(2-furanil)izoksazol 90			3,3865
Cis-4-(2-furanil)oksazol	180,00	1,4404	0,7071
4-(2-furanil)oksazol 90			1,8132
Trans-4-(2-furanil)oksazol	165,90	1,4561	1,8517

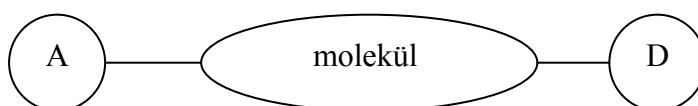
Furanil oksazol ve furanil izoksazol moleküllerinin 5-(2-furanil)izoksazol (trans) molekülünde dipol moment 4,0933 D ile maksimum değeri, 4-(2-furanil)oksazol molekülünde dipol moment 0,7071 D minimum değeri hesaplanmıştır.

Çizelge 3.2 de görüldüğü gibi 4-(3-furanil) izoksazol (cis) ve 4-(3-furanil) oksazol (trans) hariç diğerleri düzlemseldir. Bu moleküllerin düzlemsellikten sapma değeri yaklaşık 10° - 15° dir.

3.3.3. Çizgisel olmayan optik özellikler

Optik özellik ve elektro-optik özellik gösteren moleküller son yıllarda bilgi teknolojisinde, yani data kaydetme, telekomünikasyon, optik hesaplamada ve çeşitli fotonik teknolojideki potansiyel uygulamalarında yoğun olarak kullanılmaktadır. Teknolojik kullanımın büyük bir kısmı hiperpolarizebiliteye sahip organik moleküller üzerine yoğunlaşmıştır.

Karbon atomunun elektron yük yoğunluğunun delokalizasyonu göz önüne alındığında iki tür bağ yapabildiği görülmüştür. Karbon atomu ile diğer elementler arasındaki bağlar sigma σ ve π -bağı olmak üzere iki çeşittir. Moleküler sistemlerin çizgisel olmayan optik özellikleri π -bağındaki elektronların polarizebilitesine bağlıdır. Moleküllerin çizgisel olmayan optik özelliklerinin artırmanın yolu konjuge π bağları ile molekülün uzunluğunu arttırmak veya molekülün uçlarına donör-akseptör grubu bağlamaktır. Moleküllerin çizgisel olmayan optik özellikleri Şekil 3.5' deki gibi donör-akseptör grupları bağlanılarak arttırılmaktadır.



Şekil 3.3. Moleküle eklenen A=akseptör (alıcı) ve D=donor (verici) grupları

Delokalizasyon nedeni ile π bağlarının elektron yoğunluğu bir σ bağının yoğunluğundan daha hareketlidir. Elektron dağılımı katkı atomları ile de değiştirilebilir. Yük dağılımı dipol momentle ölçülür (yükün yeniden dağılımının kolaylığı). Uygulanan bir dış elektrik alan etkisinde yük dağılımının yeniden düzenlenmesi hiperpolarizebilite ile ölçülür [12,13].

Furanil oksazol ve furanil izoksazol moleküllerinin 12 tane izomerinin ve trans, cis konformasyonlarının çizgisel olmayan optik özellikleri B3LYP/6-311++G(2d,p) metodu ile hesaplanmıştır.

Furanil oksazol ve furanil izoksazol moleküllerinde polarizebilite, anizotropik polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri Çizelge 3.3' de verilmiştir.

Furanil oksazol ve furanil izoksazol moleküllerinde polarizebilite, maksimum değere 2-(2-furanil)oksazol(cis) molekülünde 00,11 a.u. olarak , minimum değere ise 5-(2-furanil)oksazol (trans) molekülünde 60,15 a.u. olarak hesaplanmıştır.

Furanil oksazol ve furanil izoksazol moleküllerinde anizotropik polarizebilite, maksimum değere 5-(2-furanil)oksazol (trans) molekülünde 74,8 a.u., minimum değere 4-(3-furanil)izoksazol 90 27,48 a.u. olarak hesaplanmıştır.

Furanil oksazol ve furanil izoksazol moleküllerinde hiperpolarizebilite, maksimum değere 5-(2-furanil)izoksazol (trans) 308,29 a.u., minimum değere 4-(2-furanil)oksazol 25,07 a.u. olarak hesaplanmıştır.

3.3.4. Moleküler orbital enerji farkları (HOMO-LUMO)

Moleküllerin teknolojik kullanımında HOMO-LUMO enerji farkı önemlidir. Atomda en yüksek son dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük ilk boş moleküler orbitale (LUMO) sahiptirler. HOMO-LUMO moleküler orbital enerji farkları Çizelge 3.3' de verilmiştir.

Furanil oksazol ve furanil izoksazol moleküllerinde maksimum HOMO-LUMO değeri 7,57eV ile 4-(3-furanil)izoksazol molekülünde, minimum değeri ise 4,64 eV ile 5-(2-furanil)izoksazol molekülünde gözlenmiştir.

Furanil oksazol ve furanil izoksazol moleküllerine bakıldığında polarizebilite ve anizotropik polarizebilite ile HOMO-LUMO arasında bir uyum gözlenmemiştir.

Oysa daha önce furan ve halofuran moleküllerinde yapılan hesaplamalarda Homo- Lumo enerjileri ile polarizebilite ve anizotropik polarizebilite değerleri arasında bir korelasyon gözlenmiştir[25].

Çizelge 3.3 Furanil oksazol ve furanil izoksazol moleküllerinin B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre dipol momentleri, moleküler orbital enerjileri farkları (HOMO-LUMO), polarizebiliteleri, anizotropik polarizebiliteleri ve hiperpolarizebiliteleridir.

Molekülün Adı	H (eV)	L (eV)	H-L (eV)	λ (Å°)	α (a.u)	$\Delta\alpha$ (a.u)	β (a.u)
Cis-5-(2-furanil)oksazol	-6,05	-1,39	4,66	2660,94	99,43	37,5	185,41
5-(2-furanil)oksazol 90	-6,76	-0,72	6,05	2049,58	91,7	29,47	75,87
Trans-5-(2-furanil)oksazol	-6,02	-1,39	4,60	2695,65	60,15	74,8	183,2
Trans-2-(2-furanil)oksazol	-6,13	-1,44	4,69	2643,92	90,95	49,71	79,42
Cis-2-(2-furanil)oksazol	-6,10	-1,43	4,67	2655,25	100,11	40,87	45,1
2-(2-furanil)oksazol 90	-6,72	-0,77	5,71	2171,63	91,55	32,92	45,91
Trans-2-(3-furanil)oksazol	-6,33	-1,18	5,15	2407,77	94,47	34,97	100,87
2-(3-furanil)oksazol 90	-6,82	-0,53	6,29	1971,38	89,86	30,79	139,04
Cis-2-(3-furanil)oksazol	-6,29	-1,15	5,14	2412,45	94,55	45,59	149,2
Cis-5-(3-furanil)oksazol	-6,33	-1,18	5,15	2407,77	94,11	32,2	169,11
5-(3-furanil)oksazol 90	-6,86	-0,58	6,28	1974,52	89,77	31,76	110,04
Trans-5-(3-furanil)oksazol	-6,29	-1,15	5,14	2412,45	93,93	43,11	230,69
Cis-5-(3-furanil)izoksazol	-6,56	-1,43	5,13	2417,15	94,29	30,21	235,42
5-(3-furanil)İzoksazol 90	-6,93	-0,90	5,71	2171,63	90,45	40,37	126,6
Trans-5-(3-furanil)izoksazol	-6,53	-1,42	5,11	2426,61	94,24	44,44	269,67
Cis-5-(2-furanil)izoksazol	-6,32	-1,68	4,64	2672,41	99,58	37,43	303,16
5-(2-furanil)izoksazol 90	-6,82	-1,11	5,71	2171,63	92,19	36,78	81,23
Trans-5-(2-furanil)izoksazol	-6,32	-1,68	4,64	2672,41	99,77	42,84	308,29
Cis-3-(2-furanil)izoksazol	-6,44	-1,39	5,04	2460,32	61,91	76,11	201,7
Trans-3-(2-furanil)izoksazol	-6,40	-1,41	4,99	2484,97	95,38	41,36	159,6
3-(2-furanil)izoksazol 90	-6,64	-1,07	5,56	2230,22	90,86	33,82	138,2
Cis-3-(3-furanil)izoksazol	-6,57	-1,29	5,28	2348,49	91,26	40,87	179,52
Trans-3-(3-furanil)izoksazol	-6,65	-1,10	5,55	2234,23	91,68	35,16	170,05
3-(3-furanil)izoksazol 90	-6,74	-0,97	5,78	2145,33	89,42	34,7	117,16
Cis-4-(3-furanil)oksazol	-6,21	-1,00	5,20	2384,62	90,99	39,48	121,09
trans4-(3-furanil)oksazol	-6,23	-0,74	5,50	2254,55	91,55	30,61	117,13
4-(3-furanil)oksazol 90	-6,62	-0,68	5,94	2087,54	88,79	27,63	65,67
Cis-4-(3-furanil)izoksazol	-8,53	-0,96	7,57	1638,04	85,16	36,31	93,57
Trans-4-(3-furanil)izoksazol	-6,50	-1,04	5,46	2271,06	91,1	29,9	48,51
4-(3-furanil)izoksazol 90	-6,82	-1,04	5,79	2141,62	88,85	27,48	63,71
Cis-4-(2-furanil)izoksazol	-6,23	-1,27	4,91	2525,46	95,01	46,59	75,93
Trans-4-(2-furanil)izoksazol	-6,21	-1,31	4,91	2525,46	94,95	37,75	80,2
4-(2-furanil)izoksazol 90	-6,68	-1,06	5,62	2206,41	90,36	32,2	245,14
Cis-4-(2-furanil)oksazol	-6,01	-1,05	4,96	2500,00	95,46	39,97	25,07
4-(2-furanil)oksazol 90	-6,51	-0,72	5,79	2141,62	90,26	32,33	115,46
Trans-4-(2-furanil)oksazol	-6,02	-1,06	4,95	2505,05	95,21	37,68	237,53

Çizelge 3.4. Oksazol, İzoksazol ve Furan moleküllerinin farklı metodlarla hesaplanmış sonuçları.

Fiziksel Büyüklük	Molekülün Adı	DFT	MSINDO	MP2	UCHF	CHF	Deneyysel	B3LYP*
$\mu(D)$	Oksazol	1,636	1,580	1,63	-	-	1,50	1,551
	İzoksazol	3,05	3,130	3,00	-	-	2,90	3,09
	Furan			-	-	-	0,661	0,713
α (a.u.)	Oksazol	44,49	44,78	41,67	39,61	40,78	-	42,03
	İzoksazol	44,62	45,10	42,06	40,61	40,90	-	42,47
	Furan	49,70	49,55				49,1	47,17
$\Delta \alpha$ (a.u.)	Oksazol	21,55	21,45	19,28	15,03	18,60	-	13,91
	İzoksazol	21,35	21,70	19,44	16,43	18,75	-	14,28
	Furan	22,70					15,3	14,53
$\beta(a.u.)$	Oksazol	-5,26	0,93					32,19
	İzoksazol	-51,76	-54,79					78,92
	Furan							57,81

* Bu çalışmadaki sonuçlar B3LYP/6-311++G(2d,p)

Furan molekülü için 1963 de A. L. McClellan tarafından yapılan deneyssel çalışmada dipol moment 0,661 D olarak hesaplanmıştır [15]. Polarizebilite ve anizotropik polarizebilite için deneyssel çalışmaları G. R. Dennis ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Furan molekülü için yapılan deneyssel çalışmada polarizebilite değeri $49,1 \pm 2.2$ a.u. olarak hesaplanmıştır [16]. Furan molekülü için yapılan deneyssel çalışmada anizotropik polarizebilite $15,30 \pm 4.4$ a.u. P. Calaminici tarafından yapılan çalışmada furan molekülü için anizotropik polarizebilite DFT metodu ile 22,70 a.u. olarak hesaplanmıştır [18]. M. H. Cononan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise $22,0 \pm 3.2$ a.u. olarak hesaplanmıştır [19].

Oksazol molekülü için yapılan deneyssel çalışmada dipol moment 1,5 D olarak hesaplanmıştır. Polarizebilite değeri Jug ve Calaminici tarafından DFT metodu ile 44,49 a.u., MSINDO metodu ile 44,78 a.u. olarak hesaplanmıştır. Anizotropik

polarizebilite değeri ise DFT ile 21.55a.u., buna karşılık MSINDO ile 21,45 a.u. olarak hesaplanmıştır [20].

İzoksazol molekülü için yapılan deneysel çalışmada dipol moment 2,90 D olarak hesaplanmıştır. Polarizebilite değeri Jug ve Calaminici tarafından DFT metodu ile 44,62 a.u. MSINDO metodu ile 45,10a.u. olarak hesaplanmıştır. Anizotropik polarizebilite değeri ise DFT ile 21,35 a.u. MSINDO ile 21,70 a.u. olarak hesaplanmıştır [20]. Bu değerlerin tamamı Çizelge 3.4 te gösterilmiştir.

MP2/ 6-31G ile yapılan teorik sonuçlarda ise izoksazol için polarizebilite değeri 48,51a.u., oksazol için ise 43,84 a.u. dir.

LDA/TZVP metodu ile hesaplanan sonuçlar ise;

Polarizebilite değerleri: furan 49,70 a.u., oksazol 44,49 a.u., izoksazol 44,62a.u.

Hiperpolarizebilite değerleri: furan 22,77 a.u., oksazol 21,55 a.u., izoksazol 21,35 a.u. dir.

Calaminici ve arkadaşları tarafından furan, oksazol, izoksazol moleküllerinin elektronik ve titreşimsel polarizebiliteleri ve hiperpolarizebilitelerini LDA/TZVP metodu ile hesaplamışlardır [20].

Nandi ve arkadaşları furan ve oksazol molekülü için heterosiklik hiperpolarizebilite hesabını ve dipol momentini HF/ 6-31G(d,p) metodu ile hesaplamışlardır [21].

Mandal ve arkadaşları 3-21G temel seti TDHF metodunu kullanarak çizgisel olmayan polarizebilite hesabını teorik olarak çalışmışlardır [22].

Obukhov ve Belenk'i 2-(2-furanil)oksazol molekülünün temel durum ve uyarılmış durumlarının elektronik ve titreşimsel yapılarının cis ve trans yapıları üzerindeki etkilerini PPP/S metodu ile hesaplamışlardır [23].

Kassimi ve arkadaşları, oksazol moleküllerinin polarizebilitesini MP2/6-31G ile hesaplamışlardır [24].

4. SONUÇ

Bu çalışmada furan ile oksazol ve izoksazol moleküllerinin tek bağ ile birleşerek oluşturdukları furanil oksazol ve furanil izoksazol moleküllerinin 12 tane izomerinin cis ve trans konformasyonlarının yapısal, titreşimsel, elektronik ve çizgisel olmayan optik özellikleri yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) nin B3LYP/6-311++G(2d,p) metodu ile hesaplanmıştır.

Literatürde sadece furan, oksazol ve izoksazol molekülleri ile ilgili yapısal bilgiler ile elektronik ve çizgisel olmayan optik özelliklerden; dipol moment, polarizebilite, anizotropik polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri vardır. Bu değerler Çizelge 3.4 te verilmiştir.

Bu çalışmada furanil oksazol ve furanil izoksazol moleküllerinin B3LYP/6-311++G(2d,p) metodu ile yapılan hesaplamalar sonucu bulunan değerler deneysel değerler ile uyum halindedir.

Furanil oksazol ve furanil izoksazol moleküllerinin yapısal, titreşimsel ve çizgisel olmayan özellikleri ile ilgili literatürde modern hesaplamalar yöntemleri ile ilgili olarak herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Dolayısıyla furanil oksazol ve furanil izoksazol moleküllerinin yapısal, titreşimsel ve çizgisel olmayan özellikleri B3LYP/6-311++G(2d,p) metodu ile ilk defa bu çalışmada incelenmiştir.

Yapılan hesaplamalarda elde ettiğimiz en yüksek polarizebilite değeri 99,77 a.u. ile 5-(2-furanil)izoksazol molekülünde., en düşük polarizebilite değeri ise 60,15 a.u ile 5-(2-furanil)oksazol molekülünde gözlenmiştir. En yüksek anizotropik polarizebilite değeri 76,11 a.u. ile 3-(2-furanil)izoksazol molekülünde, en düşük anizotropik polarizebilite değeri 30,21 a.u. ile 5-(3-furanil)İzoksazol molekülünde gözlenmiştir. En yüksek hiperpolarizebilite değeri 308,29 a.u. ile 5-(2-furanil)izoksazol molekülünde, en düşük hiperpolarizebilite değeri 25,07 a.u. ile 4-(2-furanil)izoksazol molekülünde gözlenmiştir [18].

Furan molekülü için hesapladığımız dipol moment değeri ile P. Calaminici tarafından hesaplanan değer arasındaki fark 0,1 D, deneysel değerle ise 0,05 D dir [25].

Yapılan hesaplamalar sonucunda furan molekülü için elde ettiğimiz elektronik enerji değerleri daha önce A. Alparone tarafından hesaplanan elektronik enerji değerlerine çok yakındır.

Furan molekülü için hesapladığımız dipol moment değeri ile P. Calaminici tarafından hesaplanan değer arasındaki fark 0,1 D, deneysel değerle ise 0,05 D dir. Bunun sonucunda bizim hesapladığımız dipol moment değeri P. Calaminici tarafından hesaplanan değerden daha iyi sonuç verdiği deneysel değerlerle karşılaştırıldığında görülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Masuda, Y., Health effect of polychlorinated biphenyls and related compounds, *Journal of Health Science*, 49:333-336(2003).
2. Höltje H. D., Sippl W. , Rognan D. , Folkers G., “Molecular Modelling”, 2nd ed., **Wiley-VCH**, New York, 18-78 ,(2003).
3. Pople, J. A. , Krishnan, R., Schlegel, H. B. , Binkley J. S., “Derivative studies in Hartree-Fock and Möller-Plesset theories”, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* , 13:225-233 (1979).
4. Pulay, P., “Analytical derivative methods in quantum chemistry, Ab initio Methods in Quantum Chemistry-II”, Ed. By K. P. Lawley, **John Wiley & Sons Ltd.** , New York, 43-78 (1987).
5. Leach, R.A., “Molecular modelling”, 2. Baskı. Prentice Hill., 165-200 (2001).
6. Jensen, F., “Introduction to Computational Chemistry”, **John Wiley & Sons Ltd.**, New York, 26-38 (1999).
7. Bahat, M., “Kinazolin molekülünün kuvvet alanının DFT B3LYP/6-31G* tabanlı SQM metodu ile hesabı ve bazı Hoffman-tipi komplekslerin titreşimsel spektroskopisi ile incelenmesi”, Doktora tezi. **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 20-50 (2000).
8. Gill, P. M., W., “DFT, HF and self consistent field”, Enc. of Comp. Chemistry, **Wiley & Sons Ltd.** , 65-87(1996).
9. Hohenberg, P., Kohn W., “Inhomogeneous electron gas”, *Phys. Rev.*, 136(3b), 864-875 (1964).
10. Kohn, W., Sham, L. J., “Self consistent equations including Exchange and correlation effects”, *Phys. Rev. A*, 140: 1133-1138 (1965).
11. Csizmadia, G. L., “Computational Adv. in Organic Chem., Molecular Str. and Reactivity”, Ed. By Öğretir C. , Csizmadia G. L. , NATO ASI series, **Kluwer Academic Publishers.**, 125 (1990).
12. Bosshard, C., Sutter, K., Pretre, P., Flörsheimer, M., Kaatz, P., and Günter, P., “Organic Nonlinear Optical Materials”, **Gordon and Breach Publishers**, Switzerland, 1-18 (1990).
13. Prasad, P.N., Williams, D. S., “ Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers ” **John Wiley & Sons**, New York, 66-77 (1991).

14. Frisch, M. J., Trucks G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery, J. A., Jr., Vreven, T., Kudin, K. N., Burant, J. N., Millam, J. M., Iyengar, S. S. , Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara M. Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J, Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., Cross, J. B., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cui, Q., Baboul, A. G., Clifford, S., Cioslowski, J. ,Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., 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., Gonzale, C., and Pople, J. A., "Gaussian 03, Revision C.02 " **Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004**
15. McClellan, A. L., " Tables of Experimentel Dipole Moments " **W. H. Freeman:** San Francisco, CA, (1963).
16. Dennis, G. R., Gentle, I. R., Ritchie, G. L. D., Andrieu, C. G., **Journal of Chem. Soc. Faraday Trans. 2**, 79, 539 (1983).
17. Kamada, K., Ueda, M., Nagao, H., Tawa, K., Sugeno, T., Shmiru, Y., Ohta, K., **Journal Phys. Chem. A**, 104, 4723 (2000).
18. P. Calaminici " Electronic and vibrational polarizabilities and hyperpolarizabilities of azoles: A comparative study of the structure-polarization relationship " **J. Chem. Phys. A**, 107, 4172-4183. (2003).
19. Coonan, M. H., Craven, I. E., Hesting, M. R., **Journal Phys. Chem.** 96-7301 (1992)
20. Jug, K. , Chioda, S., Calaminici, P. " Electronic and vibrational polarizabilities and hyperpolarizabilities of azoles :A comparative study of the structure – polarization relationship" , **J. Phys. Chem. A** , 107 , 4172-4183, (2003).
21. Nandi, P.K., Panja, N., Kar T. "Hyperpolarizabilities of hetero-cycle based chromophores: A semi quantitative SOS scheme", **Chem. Phys. L** 444, 366-374 , (2007).
22. Mandal, K., Kar T., Nandi, P. K. , Bhattacharyya, S.P. , " Theoretical study of the nonlinear polarizabilities in H₂N and NO₂ substituted chromophores containin two hetero aromatic rings ", **Chem. Phys. Lett.** , 376 , 116-124, (2003).

23. Obukhov, A.E., Belen'kii, L.I., "Localization of electronic excitation and change in the direction of electrophilic substitution reactions in some phenylazoles, 2-Furylazoles, and 2-Thienylazole", ***Chemistry of Heterocyclic Compounds***, 34, 1011-1022 (1998).
24. Kassimi, N.E.B., Lin, Z., "Aza-substituted thiophene derivatives: structures, dipole moment, and polarizabilities", ***J. Phys. Chem.***, 102, 9906-9911, (1998).
25. Dalgıç, S., "Halofuran Moleküllerinin Elektronik ve Çizgisel Olmayan Optik Özelliklerinin Teorik İncelenmesi", Yüksek lisans tezi. ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 41,44,50,(2007).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : DAĞLI Özlem
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 15.01.1984 Ankara
 Medeni hali : Evli
 e-mail : ozlem_15184@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Tezsiz Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi/ Eğitim Bilimleri Enstitüsü Fizik Öğretmenliği Anabilim Dalı	2008
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Fizik Bölümü	2005
Lise	Kocatepe Mimar Kemal Lisesi	2000

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2006-2008	Gazi Üniversitesi	Sözleşmeli Asistan

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Voleybol, Sinema, Müzik