

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MAKSİMUM SERTLİK ve MİNİMUM POLARLIĞIN
BENT KURALI' NA UYGUNLUĞU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizikçi Seval ESEN

Anabilim Dalı: Fizik

Danışman: Prof. Dr. Meral HOŞCAN

KOCAELİ, 2006

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ*FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MAKSİMUM SERTLİK ve MİNİMUM POLARLIĞIN
BENT KURALI'NA UYGUNLUĞU**

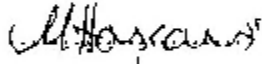
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizikçi Seval ESEN

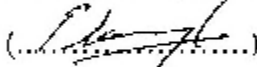
Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 28.08.2006

Tezin Savunulduğu Tarih : 01.11.2006

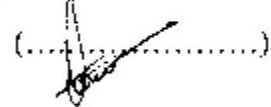
Tez Danışmanı
Prof. Dr. Meral HOŞCAN



Üye
Prof. Dr. Etem KIŞIOĞLU



Üye
Doç. Dr. Fatma KANDEMİRLİ



KOCAELİ, 2006

TEŞEKKÜR

Tez çalıŐmalarım sűresince, beni teŐvik eden, ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, deęerli hocalarıma; tez danıŐmanım Prof. Dr. Meral HoŐcan ve Kimya Bۆlűmű űęretim űyesi Doç. Dr. Fatma Kandemirli' ye ve ailelerine, çalıŐmalarımızdaki hesaplamaların yapılmasında yardımcı olan Dr. Tuncay Aslan' a, beni destekleyen annem Nebahat Esen' e, İngilizce űęretmeni ablam Neval Esen ve kardeŐim İç Mimar Őenay Esen' e çok teŐekkűr ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
TABLOLAR DİZİNİ.....	v
SİMGELER VE KISALTMALAR	vii
ÖZET.....	viii
İNGİLİZCE ÖZET	ix
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
BÖLÜM 2. MOLEKÜLER TEORİ	5
2.1. Değerlik Tabakası Elektron Çifti İtme Modeli (Vsepr).....	5
2.1.1. Elektron-grubu dağılımları için olasılıklar	7
2.2. Kimyasal Bağlanma Teorileri.....	9
2.2.1. Moleküler orbital teorisi.....	10
2.3. Kuantum Mekaniksel Hesaplamalar	11
2.3.1. Moleküler mekanik yöntemleri.....	11
2.3.2. Elektronik yapı metotları.....	12
2.3.2.1. Yarı-deneysel metotlar (Semiempirical Methods).....	13
2.3.2.2. Ab initio kuantum mekaniksel yöntemler(Non-Empirical Mechanical Methods).....	15
2.3.2.2.1. Hartree-Fock-Roothaan yaklaşımı	16
2.4. Hesaplamalarda Kullanılan Taban Kümeleri ve Etkileri	17
2.4.1. Minimal taban kümeler	18
2.4.2. Bölünmüş valans taban küme(bölünen “valance basis set”).....	18
2.4.3. Polarize taban küme	19
2.4.4. Difüz fonksiyonları	19
2.4.5. Yüksek açısız momentum taban kümeleri.....	20
BÖLÜM 3. BENT KURALI (ISOVALENT HYBRIDIZATION)	23
3.1. Bent Kuralı ve Hibritleşme Enerjileri	25
3.2. Sertlik	28
3.3. Polarlık	31
BÖLÜM 4. MATERYAL VE YÖNTEMLER	33
4.1. Geometri Optimizasyonu ve Enerji Hesabı.....	35
4.2. Ab İnitio Hesaplamasının Yapılması	36
BÖLÜM 5. ÇALIŞILAN MOLEKÜLLERİN KUANTUM MEKANİKSEL HESAPLANMASI	55
5.1. SF ₄ Molekülünün Kuantum Mekaniksel İncelenmesi	55
5.1.1. SF ₄ Molekülünün 1A izomerinin kuantum mekaniksel incelenmesi	55
5.1.2. SF ₄ Molekülünün 2A izomerinin kuantum mekaniksel incelenmesi.....	57

5.1.3. SF ₄ Molekülünün izomerlerinin Bent Kuralı'na uygunluğu	59
5.1.4. Doğal bağ orbital analizleri(Nboa)	62
5.1.4.1. SF ₄ Molekülünün 1A izomerinin NBO incelenmesi.....	65
5.2. SF ₄ O Molekülünün Kuantum Mekaniksel İncelenmesi.....	68
5.2.1. SF ₄ O Molekülünün 1B izomerinin kuantum mekaniksel incelenmesi	68
5.2.2. SF ₄ O Molekülünün 2B izomerinin kuantum mekaniksel incelenmesi	70
5.2.3. SF ₄ O Molekülünün izomerlerinin Bent Kuralı'na uygunluğu	71
5.2.4. SF ₄ O Molekülünün 1B izomerinin NBO incelenmesi.....	73
5.3. PCl ₄ F Molekülünün Kuantum Mekaniksel İncelenmesi.....	76
5.3.1. PCl ₄ F Molekülünün 1C izomerinin mekaniksel incelenmesi.....	77
5.3.2. PCl ₄ F Molekülünün 2C izomerinin kuantum mekaniksel incelenmesi	78
5.3.3. PCl ₄ F Molekülünün izomerlerinin Bent Kuralı'na uygunluğu.....	80
5.3.4. PCl ₄ F Molekülünün 1C izomerinin NBO incelenmesi	81
5.4. PCl ₃ F ₂ Molekülünün Kuantum Mekaniksel İncelenmesi	84
5.4.1. PCl ₃ F ₂ Molekülünün 1D izomerinin kuantum mekaniksel incelenmesi.....	86
5.4.2. PCl ₃ F ₂ Molekülünün 2D izomerinin kuantum mekaniksel incelenmesi.....	87
5.4.3. PCl ₃ F ₂ Molekülünün 3D izomerinin kuantum mekaniksel incelenmesi	89
5.4.4. PCl ₃ F ₂ Molekülünün izomerinin Bent Kuralı'na uygunluğu.....	91
5.4.5. PCl ₃ F ₂ Molekülünün 1D izomerinin NBO incelenmesi.....	92
5.5. PCl ₂ F ₃ Molekülünün Kuantum Mekaniksel İncelenmesi	95
5.5.1. PCl ₂ F ₃ Molekülünün 1E izomerinin kuantum mekaniksel incelenmesi	95
5.5.2. PCl ₂ F ₃ Molekülünün 2E izomerinin kuantum mekaniksel incelenmesi	96
5.5.3. PCl ₂ F ₃ Molekülünün 3E izomerinin kuantum mekaniksel incelenmesi	98
5.5.4. PCl ₂ F ₃ Molekülünün izomerlerinin Bent Kuralı'na uygunluğu	99
5.5.5. PCl ₂ F ₃ Molekülünün 1E izomerinin NBO incelenmesi.....	101
5.6. PClF ₄ Molekülünün Kuantum Mekaniksel İncelenmesi	104
5.6.1. PClF ₄ Molekülünün 1F izomerinin kuantum mekaniksel incelenmesi	104
5.6.2. PClF ₄ Molekülünün 2F izomerinin kuantum mekaniksel incelenmesi	106
5.6.3. PClF ₄ Molekülünün izomerlerinin Bent Kuralı'na uygunluğu	107
5.6.4. PClF ₄ Molekülünün 1F izomerinin NBO incelenmesi	108
SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	111
KAYNAKLAR.....	112
ÖZGEÇMİŞ	115

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. CH ₄ , NH ₃ ve H ₂ O'nun dört yüz lü elektron grubu geometrisine dayanan molekül biçimleri	9
Şekil 3.1. PCl ₃ F ₂ bileş iğ inde F atomlarının Bent Kuralı' na göre yerleş iminin ball-and-stick modeliyle gösterimi	24
Şekil 3.2. CH ₄ ve H ₂ O moleküllerinde atomlar arasındaki bağ açılarının hesaplanması ve su molekülünün hibritleş me yüzdeleri	24
Şekil 3.3. CH ₃ F molekülünde atomlar arasındaki bağ açıları ve hibritleş me yüzdeleri	25
Şekil 3.4. Silikonda sp ³ hibritleş mesi	25
Şekil 3.5. Atomun(veya molekül ya da iyonun) mutlak sertliğ i frontier orbitallerin ayrılmasının yarısı olarak tanımlanır	29
Şekil 3.6. Sınır orbitallerin (dolu en yüksek ve boş en düşük atomik orbitaller) enerjilerinden yararlanarak bir elementin elektronegatifliğ inin ve polarlanabilirliğ inin yorumu	32
Şekil 5.1. SF ₄ molekülünün 1A izomeri	56
Şekil 5.2. SF ₄ molekülünün 2A izomeri	58
Şekil 5.3. SF ₄ O molekülünün 1B izomeri	69
Şekil 5.4. SF ₄ O molekülünün 2B izomeri	70
Şekil 5.5. PCl ₄ F molekülünün 1C izomeri	77
Şekil 5.6. PCl ₄ F molekülünün 2C izomeri	78
Şekil 5.7. PCl ₃ F ₂ molekülünün 1D izomeri	86
Şekil 5.8. PCl ₃ F ₂ molekülünün 2D izomeri	88
Şekil 5.8. PCl ₃ F ₂ molekülünün 2D izomeri	89
Şekil 5.9. PCl ₃ F ₂ molekülünün 3D izomeri	90
Şekil 5.10. PCl ₂ F ₃ molekülünün 1E izomeri	95
Şekil 5.11. PCl ₂ F ₃ molekülünün 2E izomeri	97
Şekil 5.12. PCl ₂ F ₃ molekülünün 3E izomeri	99
Şekil 5.13. PClF ₄ molekülünün 1F izomeri	105
Şekil 5.14. PClF ₄ molekülünün 2F izomeri	106

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1. Molekül yapıları oluşum şeması.....	6
Tablo 2.2. Bazı yarı deneysel moleküler orbital yöntemleri (Dewar 1977)	13
Tablo 2.2.(Devam).Bazı yarı deneysel moleküler orbital yöntemleri (Dewar ,1977).	14
Tablo 2.3. Bazı tavsiye edilen standart taban kümeler	21
Tablo 2.3. (Devamı)Bazı tavsiye edilen standart taban kümeler	22
Tablo 3.1. Azot, fosfor ve arsenik bileşikleri için hesaplanan bağ açıları.....	26
Tablo 4.1.Çalışılan moleküllerin (SF_4 , SF_4O , PCl_4F) farklı izomerlerinin optimize geometrilerinin Ball and Stick model çizimi	34
Tablo 4.1.(Devamı). Çalışılan moleküllerin (PCl_3F_2 , PCl_2F_3 , $PClF_4$) farklı izomerlerinin optimize geometrilerinin Ball and Stick model çizimi	35
Tablo 4.2. Gaussian SF_4 geometri optimizasyonu için veriler	36
Tablo 4.3. Gaussian 03 Revision-B04 programı kullanılarak yapılan ab initio hesaplamaları.....	37
Tablo 5.1. SF_4 molekülünün 1A izomerinin MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G (d,p) metoduna göre elektronik ve geometrik özellikler	56
Tablo 5.1.(Devam) SF_4 molekülünün 1A izomerinin MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G(d,p) metoduna göre elektronik ve geometrik özellikleri..	57
Tablo 5.2. SF_4 molekülünün 2A izomerinin MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G (d,p) metoduna göre elektronik ve geometrik özellikleri.....	58
Tablo 5.2. (Devamı) SF_4 molekülünün 2A izomerinin MP2/6-31G (d) ve MP2/6- 311G (d,p) metoduna göre elektronik ve geometrik özellikleri.....	59
Tablo 5.3. SF_4 , SF_4O , PCl_4F moleküllerinin farklı izomerlerinin HOMO, LUMO enerjileri, elektronik ve sıfır nokta enerjileri, dipol momenti, polarlanabilirliği.....	61
Tablo 5.4. SF_4 molekülünün 1A izomerinin 6-31G (d) NBO incelenmesi.....	65
Tablo 5.5. SF_4 molekülünün 1A izomerinin 6-311G(d, p) NBO incelenmesi.....	67
Tablo 5.6. SF_4O molekülünün 1B izomerinin MP2/6-31G(d) ve MP2/6-311G(d,p) metoduna göre elektronik ve geometrik özellikleri	69
Tablo 5.7. SF_4O molekülünün 2B izomerinin MP2/6-31G(d) ve MP2/6-311G(d,p) metoduna göre elektronik ve geometrik özellikleri.....	71
Tablo 5.8. SF_4O molekülünün 1B izomerinin 6-31G(d) NBO incelenmesi	74
Tablo 5.9. SF_4O molekülünün 1B izomerinin 6-311G (d, p) NBO incelenmesi	75
Tablo 5.10. PCl_4F molekülünün 1C izomerinin MP2/6-31G(d) ve MP2/6-311G(d,p) metoduna göre elektronik ve geometrik özellikleri.....	78
Tablo 5.11. PCl_4F molekülünün 2C izomerinin MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G(d,p) metoduna göre elektronik ve geometrik özellikleri.....	79
Tablo.5.12. PCl_4F molekülünün 1C izomerinin 6-31G(d) NBO incelenmesi	81
Tablo.5.12. (Devamı) PCl_4F molekülünün 1C izomerinin 6-31G (d) NBO incelenmesi	82
Tablo 5.13. PCl_4F molekülünün 1C izomerinin 6-311G(d, p) NBO incelenmesi ..	83

Tablo 5.14. PCl_3F_2 , PCl_2F_3 , PClF_4 moleküllerinin farklı izomerlerinin HOMO, LUMO enerjileri, elektronik ve sıfır nokta enerjileri, dipol momenti, polarlanabilirliği	85
Tablo 5.15. PCl_3F_2 molekülünün 1D izomerinin MP2/6-31G(d) ve MP2/6-311G(d,p) metoduna göre elektronik ve geometrik özellikleri	87
Tablo 5.16. PCl_3F_2 molekülünün 2D izomerinin MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G (d,p) metoduna göre elektronik ve geometrik özellikleri.....	88
Tablo 5.17. PCl_3F_2 molekülünün 3D izomerinin MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G (d,p) metoduna göre elektronik ve geometrik özellikleri.....	90
Tablo 5.18. PCl_3F_2 molekülünün 1D izomerinin 6-31G (d) NBO incelenmesi.....	92
Tablo 5.18. (Devamı) PCl_3F_2 molekülünün 1D izomerinin 6-31G (d) NBO incelenmesi	93
Tablo 5.19. PCl_3F_2 molekülünün 1D izomerinin 6-311G (d, p) NBO incelenmesi	93
Tablo 5.19. (Devamı). PCl_3F_2 molekülünün 1D izomerinin 6-311G (d, p) NBO incelenmesi.	94
Tablo 5.20. PCl_2F_3 molekülünün 1E izomerinin MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G (d,p) metoduna göre elektronik ve geometrik özellikleri	96
Tablo 5.21. PCl_2F_3 molekülünün 2E izomerinin MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G (d,p) metoduna göre elektronik ve geometrik özellikleri	97
Tablo 5.22. PCl_2F_3 molekülünün 3E izomerinin MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G(d,p) metoduna göre elektronik ve geometrik özellikleri.....	99
Tablo 5.23. PCl_2F_3 molekülünün 1E izomerinin 6-31G (d) NBO incelenmesi	102
Tablo 5.24. PCl_2F_3 molekülünün 1E izomerinin 6-311G (d, p) NBO incelenmesi	103
Tablo 5.25. PClF_4 molekülünün 1F izomerinin MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G (d,p) metoduna göre elektronik ve geometrik özellikleri.....	105
Tablo 5.26. PClF_4 molekülünün 2F izomerinin MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G (d,p) metoduna göre elektronik ve geometrik özellikleri.....	106
Tablo 5.27. PCl_4F molekülünün 1F izomerinin 6-31G (d) NBO incelenmesi.....	108
Tablo 5.28. PCl_4F molekülünün 1F izomerinin 6-311G (d, p) NBO incelenmesi...	109
Tablo 5.28. (Devamı). PCl_4F molekülünün 1F izomerinin 6-311G (d, p) NBO incelenmesi	110

SİMGELER ve KISALTMALAR

E	: Enerji (au)
E_{ea}	: Elektron ilgisi (J)
F	: Hartree-Fock işlemcisi
H	: Hamiltonian (J)
N	: Elektron sayısı (1)
η	: Sertlik
α	: Polarlık ($10^{-41} \text{C}^2 \text{m}^2 \text{J}^{-1}$)
μ	: Kimyasal potansiyel (J mol^{-1})

Kısaltmalar

G	: Gaussian
B.E.Ç.	: Bağ yapan elektron çifti
DFT	: Yoğunluk fonksiyon teorisi
HF-SCF	: Hartree - Fock Self Consistent Field (kendi içinde uyumlu Hartree-Fock)
HOMO	: En yüksek dolu molekül orbitali
LUMO	: En düşük boş molekül orbitali
MHP	: Maksimum sertlik prensibi
MO	: Moleküler orbital teori
MP2	: Moller-Plesset metodu (2. dereceden)
MPP	: Minimum polarlık prensibi
NBOA	: Doğal bağ orbital analizi
O.E.Ç.	: Ortaklanmamış elektron çifti
SCF	: Kendi içinde uyumlu
SEMO	: Yarıdeneysel moleküler orbital
STO	: Slater tipi orbital
STO-3G	: Gaussian fonksiyonlu Slater orbitali
VSEPR	: Değerlik kabuğu elektron çifti itmesi

MAKSİMUM SERTLİK ve MİNİMUM POLARLIĞIN BENT KURALI' NA UYGUNLUĞU

Seval ESEN

Anahtar Kelimeler: Maksimum sertlik, minimum polarlık, Bent Kuralı, Møller-Plesset (MP2) metodu, taban küme, NBO analizleri.

Özet: SF₄, SF₄O, PCl₄F, PCl₃F₂, PCl₂F₃ ve PCIF₄ moleküllerinin farklı izomerlerinin enerjileri, sertlik değerleri ve polarlanabilirlikleri ikinci-mertebe Møller-Plesset (MP2) metoduyla 6-31G (d), 6-311G (d,p) taban kümeleri kullanılarak hesaplandı. HOMO, LUMO enerjileri, elektronik ve sıfır-nokta enerjileri, polarlanabilirlikleri, dipol momentleri, bağ uzunlukları, bağ açıları, Mulliken atom yükleri hesaplandı ve NBO analizleri de yapıldı. Bent Kuralı, tüm moleküller için ve tüm durumlarda, her bir molekülün daha elektronegatif atomunun eksen konumunu doldurduğu, maksimum sertliğe sahip olan izomerinin hesaplanan enerjilerinden elde edilen kararlılık dereceleriyle doğrulandı; bu nedenle Minimum Polarlık Prensibi (MPP) ve Maksimum Sertlik Prensibi Bent Kuralı' yla uyumludur.

**The MAXIMUM HARDNESS and MINIMUM POLARIZABILITY
PRINCIPLES in ACCORDANCE with the BENT RULE**

Seval ESEN

Keywords: Maximum Hardness, Minimum Polarizability, MP2 (Møller-Plesset) method, basis set, NBO analysis

Abstract: Energies, hardness values and polarizabilities for different isomers of SF₄, SF₄O, PCl₄F, PCl₃F₂, PCl₂F₃ and PClF₄ molecules are calculated at the second-order Møller-Plesset (MP2) method by using 6-31G(d), 6-311G(d,p) basis sets. HOMO, LUMO energies, electronic and zero-point energies, polarizabilities, dipole moment, bond lengths, bond angles, Mulliken atomic charges were calculated and NBO analysis were also done. For all molecules and in all cases the Bent rule is confirmed with the stability orders, which is obtained from the calculated energies for each molecule the isomer in which the more electronegative atom occupies the axial position has maximum hardness; so, the Minimum Polarizability Principle (MPP) and the Maximum Hardness Principle are the consistent with the Bent rule .

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Bilim adamları, 19. yüzyılın sonlarında yapılan üç ayrı gözlem ile (siyah-cisim radyasyonu, fotoelektrik olay ve atomik spektrumlar) Isaac Newton' un ortaya attığı klasik mekanik kanunlarının atom ve molekül yapılarını, elektron ve çekirdek gibi taneciklerin hareketlerini açıklamaya yetmediğini belirlemişlerdir. Bu gözlemlerin sonuçlarına dayanarak bu tür küçük taneciklerin hareketleri kuantum mekaniği prensipleri ile açıklanabilmektedir.

Hemen hemen tüm kimyasal olaylar ve özellikler ancak kuantum mekaniği prensipleri ile açıklanabildiğinden, kimyanın tüm ana bilim dallarının temelini oluşturmasının yanı sıra Teorik Fizik, Matematik ve Bilgisayar dallarını da kapsamaktadır.

Kuantum kimyasının ne çeşit problemleri incelediği ele alınırsa, öncelikle, kuantum kimyası spektroskopik metotlarla birlikte, maddenin yapısını inceler. Ayrıca, kimyasal reaksiyonların mekanizmasını, yeni malzemelerin yapılarını, yarı iletkenleri ve diğer moleküler yapıları inceler. Kuantum kimyasal metotların uygulanmasında; moleküllerde elektron yoğunluğunun durumu ve dağılımı, reaksiyonların potansiyel yüzey enerjisi, bariyerleri, geçiş ve ara durumları, farklı spektroskopik değerlerin parametreleri, titreşim, elektronik, röntgen ve optik spektrumları, NMR ve EPR spektrumlarının yorumu hakkında bilgiler elde edilir. Bugün kuantum kimyası moleküler ve elektronik yapıyı aydınlatan en ucuz ve evrensel ana bilim dallarından biridir.

Kuantum kimyasında, molekülün yapısını ve reaktivitesini açıklamak için, teorik kimya dahilinde, moleküler mekanik ve elektronik yapı teorisi olmak üzere, iki geniş alan vardır. Bu iki teori de aynı tip temel hesaplamaları yapar.

Kimyasal bağlanmanın gösteriminde kullanılan Lewis yapısındaki merkez atomu çevresindeki elektronların sayısı bilinirse molekül veya iyonun geometrisi hakkında yaklaşık bir tahminde bulunulabilir. Ancak bağların nasıl ve neden oluştuğunu, moleküllerin geometrisini (moleküldeki atomların üç boyutlu düzenlenmesi) açıklayamaz. Bu yaklaşımın temeli değerlik tabakasındaki (bağ yapan elektronların bulunduğu tabaka) elektronların birbirini itmesidir.

Bir moleküle ilişkin moleküler geometrinin, elektronların birbirini itmesini en aza indirdiği varsayılır. Bu yaklaşıma “değerlik tabakası elektron çifti itme modeli” denir. Bu model yardımıyla, moleküllerin (ve iyonların) geometrisi sistematik bir şekilde tahmin edilebilir.

Lewis teorisi “kovalent bağların nasıl oluştuğu” ve “elektronların atomlar arasında nasıl paylaşıldığını” açıklamakta yeterli değildir. Aynı şekilde VSEPR teorisi de moleküllerin geometrilerini tahmin etmekte “faydalı” ve kesin olmasına rağmen, “elektron çiftlerinin paylaşımını” açıklayamamaktadır.

Molekül yapılarını ve bağlanma düzenini belirlemede Lewis yapıları, VSEPR kuramı ve değerlik-bağ yöntemi yararlı bilgiler verir. Bu bizim için yeterlidir. Ancak, kimyacılar bazen molekül yapıları ve özelliklerini daha iyi anlayabilmek için çok daha fazlasına gerek duyarlar. Örneğin, moleküllerin spektroskopik özellikleri, oksijenin paramanyetikliği ve H_2^+ iyonunun kararlı olması gibi bazı gözlemler, yukarıda verilen kuram ve yöntemlerle açıklanamaz. Bu gözlemleri açıklamak için, kimyasal bağlanmayı başka bir açıdan ele almak gerekir.

Bunun için, molekül orbital kuramı denen ve basit moleküllerden yola çıkan, ama ayrıntıya inildikçe karmaşık bir durum alan yeni bir kuram geliştirilmiştir. Molekül orbital kuramı, moleküllerin de tıpkı atomlar gibi orbitalleri olduğunu ve moleküldeki elektronların bu orbitallerde bulduklarını kabul eden tam dalga fonksiyonuna yaklaşım için bir-elektronlu fonksiyonları kullanan bir kuantum mekanik yaklaşımıdır.

Kimyasal bağların orbital hibritleşmesiyle ilgili olan Bent Kuralı, 1961 yılında Amerikalı kimyacı Henry Bent tarafından oluşturulmuştur. Bu kurala göre, elektronegatif substituentler daha az s karakterine sahip hibrit orbitallerini tercih eder ve daha elektropozitif substituentler (daha iyi verici) daha çok s karakterine sahip hibrit orbitallerini tercih eder.

Koopman'ın teorisine göre, iyonizasyon potansiyeli ise basitçe HOMO (highest occupied molecular orbital-üst dolu düzeyin enerjisini ifade eder) orbital enerjisidir. Spin -çifti moleküller için elektron ilgisi LUMO nun (lowest unoccupied molecular orbital- en düşük boş enerji düzeyini temsil eder) orbital enerjisinin negatif olduğu durumdur. Bu iki düzey arasındaki enerji aralığı çok küçük olursa molekülün kararsız olduğu, dengede olmadığı, uyarılmış durumda bulunduğu söylenir.

Bir molekülün MO larının genel bir şeması çizilirse, enerjilerinin bir fonksiyonu olarak, m (elektronik kimyasal potansiyel) HOMO ve LUMO ortasındaki dikey bir çizgidir. Sertlik sadece bu ikisi arasındaki enerji boşluğunun yarısıdır.

Yapılan bu çalışmada yukarıdaki veriler ışığında SF₄, SF₄O, PCl₄F, PCl₃F₂, PCl₂F₃, PCIF₄ moleküllerinin farklı izomerlerinin, Møller-Plesset (MP2) metodunda 6-31G(d),6-311G(d,p) taban kümeleri kullanılarak yapılan hesaplamalarla moleküllerin hesaplanan sertlik ve polarlık değerlerinin Bent Kuralı' na uygunlukları ifade edilmeye çalışılmıştır.

İlk bölümde konuyla ilgili kavramlar genel olarak açıklanmıştır.

İkinci bölümde, moleküler geometrinin belirlenmesinde deneysel çalışmaları desteklemek ya da deneysel çalışma yapmadan elde edilecek sonuçları önceden tahmin edebilmek amacıyla kullanılacak olan hesaplamalı yöntemler ele alınmıştır.

Üçüncü bölümde, Bent Kuralı, sertlik ve polarlık kavramları açıklanmış ve bu konuda daha önce yapılan çalışmaların sonuçları değerlendirilmiştir.

Dördüncü bölümde, Gaussian 03 Revision-B04 programı kullanılarak yapılan kuantum kimyasal hesaplamalar yapılırken kullanılan materyal ve yöntemler açıklanmıştır. Çalışılan bileşiklerin moleküllerin denge geometrileri için; ikinci-mertebe Møller-Plesset (MP2) metodunda 6-31G(d), 6-311G(d,p) taban kümeleri kullanılmıştır.

Beşinci bölümde çalışılan moleküllerin farklı izomerlerinin HOMO, LUMO enerjileri, elektronik ve sıfır nokta enerjileri, dipol momenti, polarlanabilirliği, bağ uzunlukları, bağ açıları, Mulliken atom yükleri, NBO analizlerinin kuantum mekaniksel metotlar ile hesaplamaları yapılmıştır. Hesaplama sonuçlarına göre moleküllerin izomerlerinin Bent Kuralı' na uygunlukları tartışılmış, NBO nun detaylı analizleri ile kor elektronlarının, valans elektronlarının ve difüz orbitallere yerleştirilmiş Rydberg elektronlarının sayısı elde edilmiştir.

Sonuç bölümünde ise yapılan çalışmalar değerlendirilmiştir.

BÖLÜM 2. MOLEKÜLER GEOMETRİ

2.1. Değerlik Tabakası Elektron Çifti İtme Modeli (VSEPR)

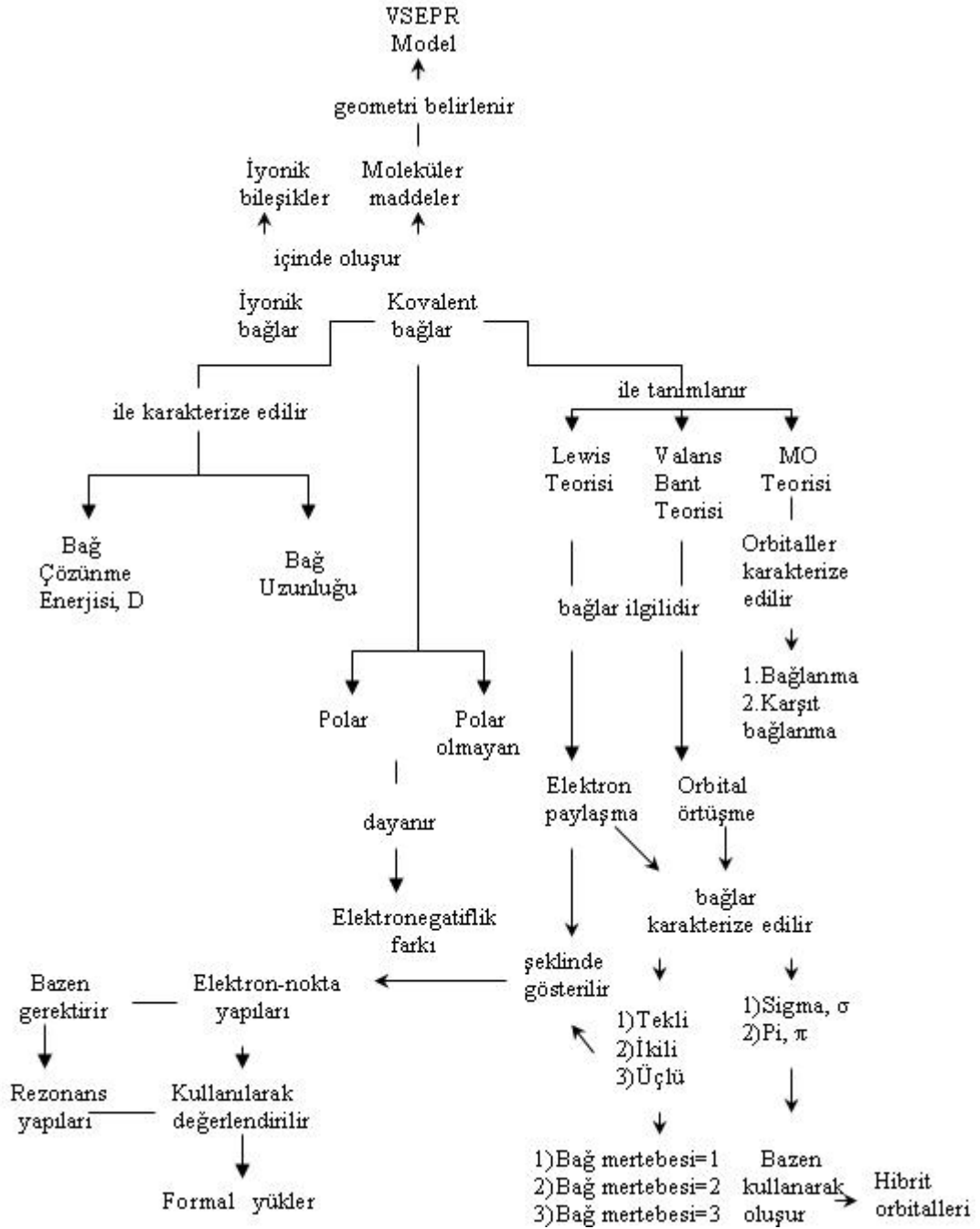
Bağlanma Lewis teorisi ışığında tanımlanabilir. Lewis teorisi, yararlı ve kolay uygulanır olmasına karşın, bağların nasıl ve neden oluştuğunu, moleküllerin geometrisini açıklayamaz.

Moleküler geometri, moleküldeki atomların üç boyutlu düzenlenmesidir. Bir molekülün geometrisi, onun fiziksel ve kimyasal özelliklerini (erime noktası, kaynama noktası, yoğunluk ve gireceği reaksiyonların türü vb.) etkiler. Tablo 2.1. de molekül yapıları oluşum şeması verilmiştir.

Genelde bağ uzunlukları ve bağ açıları deneylerle belirlenmelidir. Bununla Lewis yapısındaki merkez atomu çevresindeki elektronların sayısı bilinirse molekül veya iyonun geometrisi hakkında yaklaşık bir tahminde bulunulabilir. Bu yaklaşımın temeli değerlik tabakasındaki (bağ yapan elektronların bulunduğu tabaka) elektronların birbirini itmesidir.

Bir moleküle ilişkin moleküler geometrinin, elektronların birbirini itmesini en aza indirdiği varsayılır. Bu yaklaşıma “değerlik tabakası elektron çifti itme modeli (VSEPR)” denir. Bu kuram, Nevil Sidgwick ve Herbert Powell'in 1940'lı yıllara kadar yapmış oldukları önerilerden doğmuş, daha sonra geliştirilmiş ve Ronald Gillespie ile Ronald Nyholm tarafından daha modern bir şekle sokulmuştur (1957) (Atkins, 1999). Bu model yardımıyla, moleküllerin (ve iyonların) geometrisi sistematik bir şekilde tahmin edilebilir.

Tablo 2.1. Molekül yapıları oluşum şeması



VSEPR kuramına göre, bu moleküllerdeki elektron çiftleri merkez atom etrafında dörtyüzlü olarak yönlendirilmiştir. Buna karşın molekülün şekli, bu elektron çiftleri tarafından değil, atomların çekirdeklerinin buldukları yerlerle belirlenir. Karışıklığı önlemek için elektron çiftlerinin dağılım geometrisi elektron grubu geometrisi ve atom çekirdeklerinin oluşturduğu geometri de - ki molekülün gerçek geometrisidir – “molekül geometrisi” olarak adlandırılır.

H₂O molekülünde, dört elektron çiftinden ikisi bağlayıcı çift ve diğer ikisi de ortaklanmamış çifttir. İki H çekirdeğini O çekirdeğiyle doğru çizgilerle birleştirilerek molekül biçimi elde edilir. H₂O da elektron grubu geometrisi dörtyüzlü, molekül geometrisi "V" şeklinde yani açısaldır. Şekil 2.1.' de “uzay-dolgu” modelleriyle birlikte CH₄, NH₃, ve H₂O nun geometrik biçimleri görülmektedir. Top ve çubuk modelinden farklı olarak, "uzay-dolgu" modeli, atomların gerçek büyüklükleri ile orantılı ve birbiriyle temas eden toplarla gösteriliştir.

Şekil 2.1. de kullanılan VSEPR gösteriminde, A merkez atomu, X merkez atomuna bağlı uç atom ya da atom grupları, E ortaklanmamış elektron çiftidir. Örneğin, AX₂E₂ simgesi merkez atoma (A) bağlı iki atom ya da grubu (X) ve ortaklanmamış iki elektron çiftini (E) göstermektedir. H₂O, AX₂E₂ tipinde moleküllere bir örnektir.

Dörtyüzlü elektron grubu geometrisinde, bağ açılarının dörtyüzlü bağ açısı olarak bilinen 109,5° olması beklenir. CH₄ molekülünde bağ açıları, gerçekten 109,5° olarak ölçülmüştür. Bağ açıları NH₃ ve H₂O'da biraz daha küçüktür. H-N-H bağ açısı 107° ve H-O-H bağ açısı 104,5° tir. Dörtyüzlü bağ açısından daha küçük olan bu bağ açıları, ortaklanmamış elektron çiftlerinin yük bulutu etkisiyle açıklanabilir. Elektron bulutlarının birbirini itmesi nedeniyle bağ açıları, olması beklenenden daha küçük olacaktır.

2.1.1. Elektron- grubu dağılımları için olasılıklar

Genellikle merkez atomlarının etrafında 2, 3, 4, 5 ya da 6 elektron çiftinin olduğu durumlarla karşılaşılır. Bu durumların geometrik yönelimleri ya da elektron grubu geometrileri şu şekilde olabilir:

Elektron-grup geometrileri

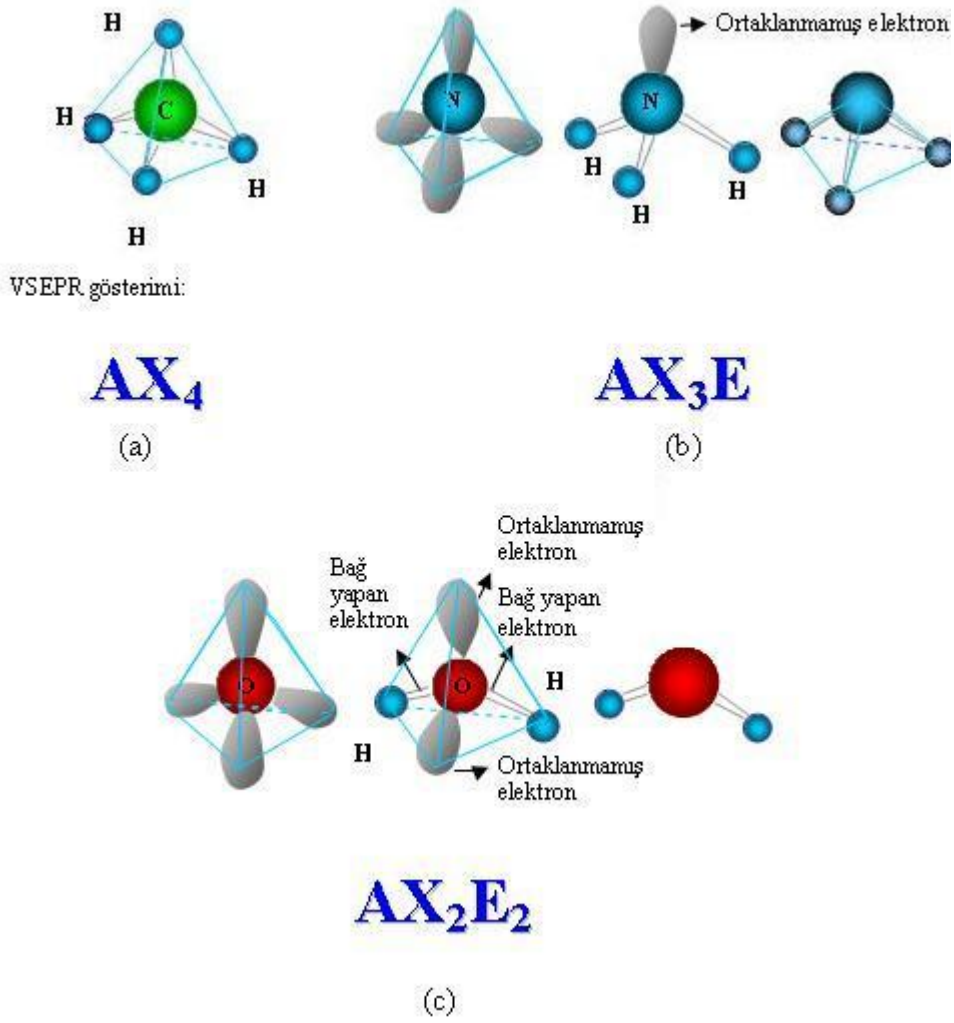
- ✚ 2 elektron grubu: doğrusal
- ✚ 3 elektron grubu: üçgen piramit
- ✚ 4 elektron grubu: dörtyüzlü
- ✚ 5 elektron grubu: üçgen bipiramit
- ✚ 6 elektron grubu: sekizyüzlü

Molekül geometrisi, sadece bütün elektron çiftleri bağlayıcı ise elektron grubu geometrisi ile aynıdır. Bu durum VSEPR gösteriminde AX_n şeklindedir (Örneğin, AX_2 , AX_3 , AX_4 ...). Eğer bir veya daha fazla elektron çifti ortaklanmamış elektron çifti ise, molekül geometrisi, her ne kadar ondan türemişse de, elektron-grubu geometrisinden farklıdır. Bütün durumları anlayabilmek için iki kavrama daha gereksinim vardır.

- ✚ İki elektron çiftinin birbirine yaklaşmaya zorlanması, aralarındaki itmeyi artırır. İki elektron çifti arasındaki itme 90° lik açıda, 120° ya da 180° ye göre daha fazladır.

- ✚ Ortaklanmamış elektron çiftleri bağlayıcı elektron çiftlerine göre daha çok yer kaplar. Bunun sonucunda bağa girmeyen iki elektron çifti arasındaki itme, iki bağlayıcı çift arasındakine göre, daha büyüktür. Bu itme kuvvetlerinin sıralamasını kuvvetliden zayıfa doğru şu şekilde yazabiliriz.

Ortaklanmamış elektron çifti- ortaklanmamış elektron çifti > ortaklanmamış elektron çifti- bağlayıcı elektron çifti > bağlayıcı elektron çifti- bağlayıcı elektron çifti (Petrucci, 2002).



Şekil 2.1. CH_4 , NH_3 ve H_2O 'nun dört yüzlü elektron grubu geometrisine dayanan molekül biçimleri. Molekül biçimleri mavi çizgilerle gösterilmiştir.

(a) Merkez atom etrafındaki bütün elektron çiftleri bağlayıcı çifttir. Molekülün şeklini belirleyen mavi çizgiler, C ve H arasındaki bağları gösteren gri çizgilerden ayrıdır.

(b) Ortaklanmamış elektron çifti (lp) dört yüzlülüğün “görülmeyen” köşesine yönelmiştir. N-H bağları üçgen piramidin üç kenarını oluşturur.

(c) H_2O molekülü iki O-H bağıyla oluşturulan açısaldır.

2.2. Kimyasal Bağlanma Teorileri

Lewis teorisi “kovalent bağların nasıl oluştuğu” ve “elektronların atomlar arasında nasıl paylaşıldığı” konusunu açıklamada yeterli değildir. Aynı şekilde VSEPR teorisi de “moleküllerin geometrilerini tahmin etmekte “ faydalı” ve kesin olmasına rağmen, “elektron çiftlerinin paylaşımını” açıklayamamaktadır.

Kovalent bağların oluşumunu ve moleküllerin elektronik yapılarını daha iyi açıklayabilmek için geliştirilmiş iki önemli teori vardır:

a- Değerlik- Bağ Teorisi (Valans-Bağ): Basit moleküller için kullanılan elektron nokta gösterimi ve melez orbital yöntemlerinin geliştirilmiş halidir, bağlanmayı melez orbitalleri ve elektron çiftlerini kullanarak açıklar (Atkins, 1999). Bu teori iki atom arasındaki kovalent bağın, spinleri zıt bir elektron çiftinin birbiriyle örtüşen (iki atomik orbitalin aynı yeri ortaklaşa paylaşması) iki atomik orbital tarafından paylaşılmasıyla oluştuğunu kabul eder.

b- Molekül Orbital Teorisi: Bu teori moleküllerin de atomlar gibi orbitalleri olduğunu ve moleküldeki elektronların bu orbitallerde bulduklarını kabul eder. (Petrucci, 2002)

2.2.1. Moleküler orbital teorisi

Molekül yapılarını ve bağlanma düzenini belirlemede Lewis yapıları, VSEPR kuramı ve değerlik-bağ yöntemi yararlı bilgiler verir. Bu bizim için yeterlidir. Ancak, kimyacılar bazen molekül yapıları ve özelliklerini daha iyi anlayabilmek için çok daha fazlasına gerek duyarlar. Örneğin, moleküllerin spektroskopik özellikleri, oksijenin paramanyetikliği ve H_2^+ iyonunun kararlı olması gibi bazı gözlemler, yukarıda verilen kuram ve yöntemlerle açıklanamaz. Bu gözlemleri açıklamak için, kimyasal bağlanmayı başka bir açıdan ele almak gerekir (Pütün, 2006).

Bunun için, molekül orbital kuramı denen ve basit moleküllerden yola çıkan, ama ayrıntıya inildikçe karmaşık bir durum alan yeni bir kuram geliştirilmiştir. Bu kuram, moleküllerin de tıpkı atomlar gibi orbitalleri olduğunu ve moleküldeki elektronların bu orbitallerde bulduklarını kabul eden tam dalga fonksiyonuna yaklaşım için bir-elektronlu fonksiyonları kullanan bir kuantum mekanik yaklaşımıdır.

(<http://www.iupac.org/reports/1999/7110minkin/m.html>).

Molekül orbitalleri de tıpkı atom orbitalleri gibi birer matematiksel fonksiyon olmakla birlikte, bunlar, moleküldeki elektronların bulunma olasılığı büyük olan bölgeler olarak düşünülebilir. Bu orbitaller de atom orbitallerinde olduğu gibi, ters spinli iki elektron alabilirler.

2.3. Kuantum Mekaniksel Hesaplamalar

Teorik Kimya, kimyayı matematiksel yöntemlerle tanımlar. Kimyasal yapıları ve tepkimeleri temel fizik kanunlarına dayanarak açıklamaya çalışır. Hesaplamalı Kimya ise teorik kimyacılar tarafından geliştirilmiş matematiksel yöntemleri uygular ve elde edilen sonuçları yorumlar, böylece deneysel kimya ile teorik kimya arasında bir köprü kurar. Hesaplamalı kimya ile sadece kararlı molekülleri değil, aynı zamanda kısa-ömürlü, kararsız ara ürünler ve geçiş hallerini de çalışmak mümkün olur. Bu şekilde, gözlem yolu ile elde edilmesi mümkün olmayan moleküller ve tepkimeler hakkında bilgi sahibi olunabilir. Bu hesaplamalar ile elde edilen nitel veya nicel sonuçlar, kimyacıların çok faydalı öngörülerde bulunmasını sağlar.

Deneysel çalışmalarını desteklemek ya da deneysel çalışma yapmadan elde edilecek sonuçları önceden tahmin edebilmek amacıyla hesaplamalı yöntemleri kullanacak olan araştırmacılar için üç farklı seçenek vardır: Moleküler mekanik yöntemi (MM), ab initio yöntemi ve yarı-denel (semiampirik) yöntem.

2.3.1. Moleküler mekanik yöntemleri

Moleküler Mekanik Metodu bir molekülün enerjisini ve yapısını belirlemek için kullanılan hesaplama metodudur. Bu metotta, molekülün toplam potansiyel enerjisini minimum yapan molekül yapısı bulunur. Moleküler mekanik hesaplamalarında elektronlar dikkate alınmazlar. Bir molekül yaylarla birbirine bağlanmış ağırlıklardan oluşan bir sisteme benzer tarzda harmonik kuvvetlerle birbirleriyle etkileşen kütleler topluluğu olarak ele alınır. Burada kütleler elektronların etrafında küresel olarak dağıldığı atom çekirdeklerini, yaylar ise atomlar arası kimyasal bağları temsil eder.

Atomlar arası etkileşimler iki kısma ayrılır;

1- Kimyasal bağlarla bağlanmış atomlar arası etkileşimler:

a- Gerilme, b- Düzlemde bükülme, c- Burkulma, d- Düzlem dışı bükülme.

2- Kimyasal bağlarla birbirine bağlanmamış atomlar arası etkileşimler:

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

Bunların dışında moleküldeki bağlar ve açılar birbirlerinden bağımsız olmadıklarından verilen bir gerilme, bükülme veya burkulma hareketi komşu bağlara ve bağ açılara da bağlıdır. Bu tür çiftleşme ile oluşan etkileşimlerin enerjisi genelde saf etkileşimlerden daha küçüktür. Bu etkileşimler burkulma-bükülme, gerilme-bükülme gibi etkileşimlerdir.

Atomlar arası etkileşimlerin her biri potansiyel enerji ile tanımlanır. Molekülün toplam potansiyel enerjisi bu etkileşimlere karşılık gelen potansiyel enerjilerin toplamıdır.

$$E_{\text{toplam}} = E_b + E_\theta + E_\tau + E_\chi + E_{nb} + E_{bb'} + E_{b\theta} + \dots \quad (2.1)$$

Burada E_b : gerilme enerjisi, E_θ : düzlemde bükülme enerjisi, E_τ : burkulma (torsiyon) enerjisi, E_χ : düzlem dışı bükülme enerjisi, E_{nb} : Van der Waals ve elektrostatik enerji, $E_{bb'}$: gerilme-gerilme enerjisi, $E_{b\theta}$: gerilme düzlem dışı bükülme enerjisidir.

Moleküler mekanik yöntemleri bir kimyasal sistemde, atomlar arasındaki etkileşimleri klasik mekanik kuralları ile tanımlar. AMBER, CHARM ve HYPERCHEM moleküler mekanik programlarından bazılarıdır. Bu yöntem oldukça hızlıdır ve temel haldeki sistemin enerjisini tam olarak hesaplayabilir. Enzimler gibi büyük yapıları sistemler için bile tepkime ısı ve konformasyon kararlılıkları gibi nicelikler hesaplanabilir. Ancak, bu yöntemle elektronik yapıya bağlı olan özellikler elde edilemez.

2.3.2. Elektronik yapı metotları

Elektronik yapı metotları, hesaplamalar için temel olarak klasik fizikten daha fazla kuantum mekanik kanunlarını kullanır. Bir molekülün enerji ve diğer ilgili özellikleri kuantum mekaniğinde Schrödinger eşitliği çözülerek elde edilir:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

Burada

$$\Psi = \sum c_v \phi_v \quad \text{dir.} \quad (2.3)$$

Herhangi bir en küçük sistem için, Schrödinger eşitliğinin gerçek çözümü, matematiksel işlem olarak, pratik değildir. Schrödinger eşitliğinin çözümü için, elektronik yapı metotları, değişik yaklaşımlarla karakterize edilir. Elektronik yapı metotları başlıca iki gruba ayrılır: a) Yarı-Deneysel Metotlar (Semiempirical Methods), b) Ab initio metotlarıdır.

2.3.2.1. Yarı-deneysel metotlar (Semiempirical methods)

Yarı-deneysel metotlar, Schrödinger eşitliğinde yaklaşımı basitleştirmek için, deneysel verilerden türetilen parametreler kullanılarak, karakterize edilir. Böylece, görelî olarak pahalı değildir ve çok büyük moleküllere pratik olarak uygulanabilir. Yarı-deneysel metotların birçok çeşidi vardır. AM1, PM3 ve MNDO en iyi bilinen yarı-deneysel metotlardandır. Yarı-deneysel metotlar, aşağıda Tablo 2.2. de belirtilenler de dâhil olmak üzere, birçok modelleme için uygundur.

- Çok büyük sistemler için pratiktir.
- Çok büyük sistemler için, örneğin, Hartree-Fock (HF) veya Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT, Density Functional Theory) metodu ile yapılan optimizasyonda bir başlangıç yapısı elde etmek için yarı-deneysel metotlar kullanılmalıdır.

Tablo 2.2. Bazı yarı deneysel moleküler orbital yöntemleri (Dewar 1977)

Kısaltma	Tanım
CNDO	Complete Neglect of Differential Overlap
INDO	Intermediate Neglect of Differential Overlap Özellikle singlet ve triplet yarılımlarında iyi sonuçlar verir
MINDO/3	Modifiye edilmiş INDO Oluşum ısılarında doğruya yakın sonuçlar verir.

Tablo 2.2.(Devam) Bazı yarı deneysel moleküler orbital yöntemleri (Dewar 1977)

NDDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap Farklı atomlar üzerindeki orbitaller arasındaki örtüşmeyi ihmal eder.
MNDO	Modified Neglect of Diatomic Overlap NDDO yaklaşımına benzer. Özellikle oluşum ısıları ve diğer moleküler özellikler hakkında iyi sonuçlar verir.
AM1	Austin Model 1. MNDO yönteminin çekirdek-çekirdek itme fonksiyonlarında küçük bir değişiklikle oluşturuldu.
PM3	MNDO yönteminin üçüncü parametrizasyonudur. En son geliştirilen semiempirical moleküler orbital yöntemlerindendir.

- Temel durumdaki moleküler sistemler için yarı-deneysel metotlar iyi bir şekilde parametrize edilmiştir. Genelde yarı-deneysel metotlar organik moleküller için geliştirilmiştir.
- Moleküler orbitaller, atomik yük, titreşim modu gibi bir molekül hakkında kalitatif bilgi elde etmek için kullanılır. Bazı durumlarda ise yarı-deneysel metotlar kalitatif veya yarı kantitatif şekilde alternatif konformasyon ve substituent etkisinden kaynaklanan enerji eğilimini yorumlamak için başarılı bir şekilde kullanılır.

Yarı-Deneysel Metotların Sınırları: Yarı-deneysel metotlar bütün komponent atomları içine alan parametrelerin geliştirildiği sistemler için kullanılabilir. Buna ilave olarak yarı deneysel metotların iyi bilinen sınırlamaları vardır. İyi bir şekilde parametrize edilmemiş moleküller için, hidrojen bağları ve geçiş yapıları hesaplamalar sırasında problem oluşturur.

AM1, MNDO/3 ve PM3 gibi yarı-deneysel metotlarla hesaplamayı basitleştirmek için, deneysel verilerden çıkarılan parametreler kullanır. İnceleme altındaki kimyasal sistemler için uygun mevcut parametrelere bağlı olarak Schrödinger eşitliğinin yaklaşık bir şekli çözülür. Farklı yarı-deneysel metotlar, büyük bir ölçüde, farklı parametre gruplarıyla karakterize edilmiştir.

2.3.2.2. Ab initio kuantum mekaniksel yöntemler(non-empirical mechanical methods)

Ab initio metotları moleküler orbital teorisini, atomik ve moleküler sistemlerin özelliklerini yorumlamayla ilgilidir. Ab initio latince “başlangıçtan itibaren” anlamına gelir. Bu yöntem MM ve yarıdenel yöntemlerden farklıdır, deneysel parametre kullanmaz. Ab initio metodu, kuantum mekaniğinin temel kanunlarına dayanır ve temel eşitlikleri çözmek için yaklaşık teknikleri ve matematiksel yaklaşımın bir değişimini kullanır. Moleküler mekanik veya yarı deneysel metotlara benzemeyen ab initio metotları hesaplamalarında deneysel parametre kullanılmaz. Bunun yerine ab initio hesaplamaları, kuantum mekanik kavramlarına ve fiziksel sabitlerin küçük bir sayı değerine bağlıdır:

- Işık hızı,
- Elektronların ve çekirdeğin yükü ve kütlesi,
- Planck sabiti.

Ab initio metotları, zor matematiksel hesaplamaların bir serisini kullanarak, Schrödinger eşitliğinin çözümünü arar. Yarı deneysel ve ab initio metotları hesaplama fiyatı ve sonucun hassasiyeti arasında birbirinden ayrılır. Yarı-deneysel hesaplama oldukça ucuz ve moleküler sistemin uygun kalitatif tanımlarını sağlar ve iyi parametreler kullanıldığı zaman sistemin yapısı ve enerjinin kantitatif yorumu hassas olur. Tersine, ab initio hesaplamaları, geniş aralıktaki sistem için yüksek kaliteli kantitatif yorumlar sağlar ve herhangi bir spesifik sistemle sınırlandırılmamıştır.

Ab initio hesaplamalarında iki farklı matematiksel yaklaşım kullanılır; Hartree - Fock Self Consistent Field (HF-SCF) ve Density Functional Theory (DFT). HF modelinde, elektron-elektron etkileşimleri için ortalama bir potansiyel temel alınır. Bu yaklaşım, molekül frekanslarının hesaplanması ve molekül geometrisinin tayini için uygundur. DFT modelinde, molekül dalga fonksiyonları yerine, elektron ihtimaliyet yoğunluğu (ρ) hesaplanır, molekül özelliklerinin tayininde çok daha doğru sonuçlar verir.

2.3.2.2.1 Hartree-Fock-Roothaan yaklaşımı

SCF yöntemi serbest tanecik yöntemini esas alır. Her elektronun, diğer elektronların ve çekirdeğin yarattığı bir elektrostatik alan içinde hareket ettiğini kabul eder. Genelde bir moleküler sistem için tam bir Hamiltonian kullanılmaz. Tam Hamiltonian, çekirdek ve elektron kinetik enerji operatörlerini, tüm yüklü parçacıklar arasındaki elektrostatik etkileşimleri, çekirdek ve elektronların orbital ve spin hareketinden oluşan manyetik momentler arasındaki etkileşimleri içerir. Sonuç olarak tam Hamiltonian, çalışılan Hamiltonian' dan daha karışıktır.

Bu eşitlikte F, Hartree-Fock işlemcisidir. (2.3) nolu eşitlik (2.2) no'lu eşitlikte yerine konarak ve gerekli düzenlemeler yapılarak aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\sum_{\nu} c_{\nu} (F_{m\nu} - ES_{m\nu}) = 0 \quad (2.4)$$

$$|F_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu}| = 0 \quad (2.5)$$

$$F_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu} F \phi_{\nu} dV \quad (2.6)$$

H ' dan farklı olarak F işlemcisi tam Hamiltonian ile tarif edilir. F ' nin matris elemanları Lennard-Jones, Hall ve Roothaan tarafından türetilen bir ifade ile şu şekilde verilir:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^c + \sum_p \sum_s P_{p\sigma} [(\mu\nu|p\sigma) - 1/2(\mu p|\nu\sigma)] \quad (2.7)$$

H^c, tek elektron için core (iç) Hamiltonianıdır. Bu terim tek elektron kinetik enerji işlemcisi ve moleküldeki tüm atomik çekirdekler ile tek elektron arasındaki potansiyel enerjiden oluşmaktadır.

$$H^c = -(\hbar^2/2m)\nabla^2 + \sum_A V_A \quad (2.8)$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2.9)$$

V_A , çekirdek-elektron potansiyel enerjisidir ve $-Z_A e^2 / r_A$ 'ya eşittir. (2.7) nolu eşitlikteki $P_{p\sigma}$ bağ derecesidir.

$$P_{p\sigma} = 2 \sum_k c_{kp} c_{k\sigma} \quad (2.10)$$

(2.7) nolu eşitlikteki son terim ise uzayda $\phi_\mu \phi_\nu$ ve $\phi_p \phi_\sigma$ dağılımına sahip iki elektron arasındaki itmeyi fiziksel olarak ifade eder.

$$(\mu\nu|p\sigma) = \iint \phi_\mu(1) \phi_\nu(1) (e^2 / r_{12}) \phi_p(2) \phi_\sigma(2) dV_1 dV_2 \quad (2.11)$$

(2.7) nolu eşitlik sadece kapalı kabuk (closed shell) elektron konfigürasyonuna sahip sistemler için yani tüm dolu moleküler orbitallerinde iki elektron içeren sistemler için uygulanır. Radikaller ve uyarılmış elektronik durumlar için daha farklı eşitlikler kullanılır. SCF de $F_{\mu\nu}$ elemanları ile $S_{\mu\nu}$ çakışma integralleri kolaylıkla hesaplanır. Başlangıçta c katsayılarının kaba bir tahmini yapılır. Bu katsayılar ile $F_{\mu\nu}$ integralleri bulunur. Her seferinde enerji hesaplanır. Bulunan enerji değerleri birbirine eşit olduğu zaman hesaplama tamamlanır.

2.4. Hesaplamalarda Kullanılan Taban Kümeleri ve Etkileri

Taban küme, teorik hesaplamalar oluşturmak için kullanılan bir sistem içindeki orbitallerin matematiksel tanımıdır. Büyük taban kümeler, uzaydaki elektronların yerleşmesinde birkaç sınırlamayı kullanarak orbitalleri daha hassas bir şekilde tahmin eder. Doğru kuantum mekaniksel resimde, elektronların uzayda herhangi bir yerde bulunma olasılığı vardır. Elektronik yapı hesaplamaları için standart taban kümeler, orbitalleri oluşturmak için Gaussian fonksiyonunun lineer bileşimini kullanır.

2.4.1. Minimal taban kümeler

Minimal taban kümeler örnekteki gibi her bir atom için ihtiyaç duyulan temel fonksiyonun minimum sayısını içerir.



Minimal taban küme, 6 atomik orbitali kullanır.

STO-3G taban kümesi minimum taban kümedir.(En küçük mümkün taban küme olmamasına rağmen), her taban fonksiyonu için üç ilkel Gaussian fonksiyonu kullanır.

3G: Gaussian

STO:Slater tipi orbital

STO-3G: Gaussian fonksiyonlu Slater orbitali.

Minimal taban kümenin apaçık iki eksikliği vardır. Birincisi bütün taban fonksiyonlarının ya tek başına küresel (s fonksiyonu) ya da toplamının (p fonksiyonları) küresel olmasıdır. Sonuç olarak küresel çevresi olan veya küresel çevreye yakın olan atomlardan oluşan moleküller, küresel çevresi olmayan atomlardan oluşan moleküllerden daha iyi tanımlanacaktır.

İkinci eksikliği taban fonksiyonların atom merkezli olmasından kaynaklanmaktadır. Oysa bu kesinlikle gerekli değildir. Taban fonksiyonlar için başka açık yerleştirme yoktur. Bununla beraber taban fonksiyonlar için atom merkezli yerleşmelerin seçimi bağlar arasında elektron dağılımını tanımlamak için onların esnekliğini sınırlar.

2.4.2. Bölünmüş valans taban küme (Bölünen “Valance Basis Set”)

Minimum taban kümenin birinci eksikliği, valans taban fonksiyonları için iki küme oluşturarak giderilebilir. Valans taban kümenin bölünmesinde iç kabuk atomik orbitalleri bir fonksiyon, valans atomik orbitalleri iki fonksiyon ile gösterilir. Taban

kümesini daha büyük yapmanın birinci yolu, atomlar için temel fonksiyon sayısını artırmaktır. 3-21G ve 6-31G gibi bölünen valans taban kümelerin her bir valans orbitali için iki veya daha fazla taban fonksiyonu vardır. Örneğin hidrojen ve karbon aşağıdaki gibi gösterilir:

H:1s,1s'

C:1s2s2s'2P_x2P_y2P_z2P_x'2P_y'2P_z'

Birinci veya birinci olmayan (prime, unprime) farklı boyuttadır.

Dunning-Huzinaga taban kümesi gibi çift zeta (double zeta) taban kümelerini her bir atomun iki boyutlu lineer fonksiyonundan bütün moleküler orbitalleri oluşturur. Benzer şekilde 6-311G gibi üçlü bölünen valans taban kümeleri her bir orbital tipinin sıkıştırılmış (contracted) fonksiyonlarının üç boyutunu kullanır.

2.4.3. Polarize taban küme

Minimum taban kümenin ikinci eksikliği, ana grup ağır atomlarına d tipi fonksiyonu, hidrojene ise p tipi fonksiyonu ilave ederek giderilir. Bölünen valans taban kümeleri, orbitalin boyutunun değişmesine izin verir. Fakat şekli değişmez. Polarize taban kümeleri; her bir atomun tanımına, temel durum için gerekli olan açısal momentumu olan orbitalleri ilave ederek sınırlamayı kaldırır. Örneğin, polarize taban küme; karbon atomuna d fonksiyonlarını ve geçiş metallerine, f fonksiyonlarını ve hidrojen atomlarına, p fonksiyonlarını ilave eder.

31G(d) taban kümesinde, ağır atomlara d fonksiyon taban kümesi ilave edilmektedir. Bu taban küme, orta boyutlu sistemleri içeren hesaplamalar için çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu taban küme 6-31G olarak da bilinir. Başka bir popüler polarize taban küme 6-31G(d,p) 6-31G** olarak bilinir. 6-31G(d,p), 6-31G** taban kümelerinde, p fonksiyonları H atomuna, d fonksiyonları ağır atomlara ilave edilir.

2.4.4. Difüz fonksiyonları

Difüz fonksiyonları *s* ve *p* tipi fonksiyonların büyük boyut versiyonlarıdır. Orbitallerin uzayın daha büyük bölgesinde bulunmasına izin verir. Difüz fonksiyonlu

taban kümeleri elektronların görelî olarak çekirdekten uzak oldukları sistemler için önemlidir. Örneğin ortaklanmamış elektronu olan moleküller, önemli negatif yükü olan diğêr sistemler, uyarılmış durumdaki sistemler, düşük iyonizasyon potansiyeli olan sistemler, kesin asitliğin tanımları vs.

6-31+G(d) taban kümesi: Ağır atomlara ilave edilen difüz fonksiyonlu 6-31G(d) taban kümeleridir. Çift + versiyonu olan 6-31++G(d) hidrojen atomlarına da difüz fonksiyonlarını ilave eder. Hidrojen atomlarındaki difüz fonksiyonları hassasiyette nadiren önemli bir azalma yapar.

2.4.5. Yüksek açısâl momentum taban kümeleri

Daha büyük taban kümeler bile şimdi çoğu sistemler için pratiktir. Böyle taban kümeler üçlü zeta taban küme için polarizasyon fonksiyonlarını her atoma ilave eder. Örneğin 6-31G(2d) taban kümesi iki d fonksiyonunu bir atom yerine her bir ağır atoma ilave eder, oysa 6-311++G(3df,3pd) taban kümesi, valans bölge fonksiyonunun üç kümesini ihtiva eder. Bunlar:

- Ağır atomlar ve hidrojenlerdeki difüz fonksiyonları
- Çoklu polarizasyon fonksiyonları
- Ağır atomlardaki 3d fonksiyonları ve 1f fonksiyonu, hidrojen atomlarındaki 3p fonksiyonları ve 1d fonksiyonu

Böyle taban kümeleri, elektron korelasyon metotlarındaki, elektronlar arası etkileşimi tanımlamak için faydalıdır. Hartree-Fock hesaplamaları için genellikle ihtiyaç duyulur.

Bazı büyük taban kümeler buldukları periyodik tablonun sırasına bağılı olarak ağır atomlar için polarizasyon fonksiyonlarının farklı kümelerini belirtir. Örneğin 6-311+(3df,2df,p) taban kümeleri; periyodik tablonun ikinci ve daha yüksek sıralarındaki ağır atomlara 3d fonksiyonlarını ve 1f fonksiyonlarını, 1. sıra ağır atomlarına 2d fonksiyonları ile 1f fonksiyonlarını ve hidrojen atomuna ise 1p fonksiyonunu yerleştirir. Bazı tavsiye edilen standart taban kümeleri Tablo 2.3.de verilmiştir.

Yakın zamanlarda, elektronik yapı metotlarının üçüncüsü olan, DFT metodu geniş bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. DFT çoğu şekilde ab initio metoduna benzer. DFT hesaplamaları, HF gibi hesaplama kaynağının aynı niceliklerini gerektirir, ama en azından ab initio metodundan daha ucuzdur. DFT metotları çekicidir, çünkü modelde elektron korelasyonunun etkisini içerir. Bir moleküler sistemdeki elektronlar diğerinin hareketini etkiler. HF hesaplamaları bu etkiyi ortalama bir etki olarak düşünür ve her bir elektronu göz önüne alır ve ortalama elektron yoğunluğu kabul edilir. Oysa elektron korelasyonunu içeren metotlar, zıt spinli elektron çiftlerinin ani etkileşimlerini hesap eder. Bu yaklaşım, bazı sistemler için HF dan daha az hassas sonuç vermesine sebep olur (Dimoglo ve Kandemirli, 2005).

Tablo 2.3. Bazı tavsiye edilen standart taban kümeler

Taban Küme [Uygulanabilir atomlar]	Tanımı	Taban Fonksiyonları		İhmal edilen fonksiyon tipleri
		1. sıra atomları	hidrojen atomları	
STO-3G [H-Xe]	Minimal taban küme: 3-21G ye bile güç yetmediği zaman daha kalitatif sonuçlar için kullanılır.	5	1	6D
3-21G [H-Xe]	Bölünen valans: Valans bölgesindeki fonksiyonların iki kümesi orbitallerin daha hassas gösterimini sağlar. 6-31G(d) çok pahalı olduğundan çok büyük moleküller için kullanılır.	9	2	6D
6-31G(d) 6-31G* [H-Cl]	Ağır atomlara polarizasyon fonksiyonlarını ilave eder: Orta ve büyük boyuttaki sistemlerle çalışmada kullanılır. [Bu taban küme 6-komponent tipi d fonksiyonları kullanır.	15	2	6D
6-31G(d,p) 6-31G** [H-Cl]	Polarizasyon fonksiyonlarını hidrojene de ilave eder. Hidrojenler etkili olduğu zaman (örneğin, bağ enerjileri) ve hassas sonuç enerji hesaplamaları için kullanılır.	15	2	6D 7F
6-31G+(d) [H-Cl]	Difüz fonksiyonlarını ilave eder. Ortaklanmamış elektronu olan sistemler, anyonlar ve uvarılmış durumlar için kullanılır.	19	2	6D 7F
6-31G+(d,p) [H-Cl]	Hidrojene de difüz fonksiyonlarını ilave eder. 6-31G(d,p)kullanıldığında ve difüz fonksiyonlarına ihtiyaç duyulduğunda kullanılır.	19	5	6D 7F

Tablo 2.3.(Devam) Bazı tavsiye edilen standart taban kümeler

6-311G+(d,p) [H-Br]	Üçlü zeta: 6-31G(d) ye ekstra valans fonksiyonlarını ilave eder. (s ve fonksiyonlarının 3 boyutu). Difüz fonksiyonları hidrojen atomlarına ikinci + vasıtasıyla ilave edilebilir.	22	6	5D 7F
6-311G+(d,p) [H-Br]	Ağır atomlara 2 d fonksiyonlarını (artı difüz fonksiyonlarını) ve hidrojen atomlarına 1p fonksiyonlarını ilave eder.	27	6	5D 7F
6-311G+(2d, 2p) [H-Br]	Ağır atomlara 2d fonksiyonlarını ve 1f fonksiyonlarını (artı difüz fonksiyonlarını) ve hidrojen atomlarına 2p fonksiyonlarını ilave eder	34	9	5D 7F

BÖLÜM 3. BENT KURALI (ISOVALENT HYBRIDIZATION)

Kimyasal bağların orbital hibritleşmesiyle ilgili olan Bent Kuralı, 1961 yılında Amerikalı kimyacı Henry Bent tarafından oluşturulmuştur ve bu kural aşağıdaki gibi ifade edilir:

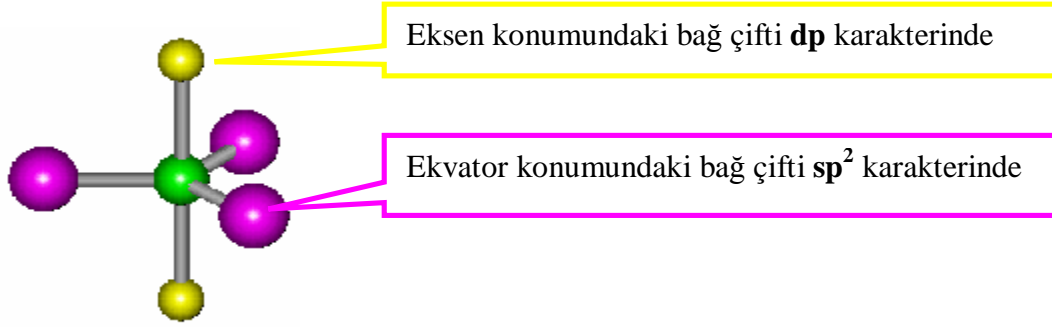
- Atomik s karakterinin elektropozitif substitüentlere doğru yönelen orbitallerde yoğunlaşma eğilimi vardır. Diğer bir deyişle, hibritleşmiş bağların p-karakteriyile daha anlaşılabilir (Elektronegatif substitüentler daha az s karakterine sahip orbitallerini tercih ederler).
- Merkez atomunun daha elektronegatif substitüentlere doğru daha çok p karakterli hibritlere yönelme eğilimi vardır(daha elektronegatif substitüente yöneldiğinde bir bağın daha yüksek p-karakterine sahip olma eğilimi vardır- elektropozitif substitüentler (daha iyi verici) daha çok s karakterine sahip orbitalleri tercih eder).

Bir başka deyişle, Bent Kuralı şunu ifade eder: Bir molekülde, ligandların bağlandığı merkez atomunun büyük p karakterli hibrit orbitallerine daha elektronegatif substitüentlerine doğru, doğrudan bağlanma eğilimi olduğu için küçük bağ açıları elektronegatif ligandlar arasında oluşur (Bent (1961)).

<http://www.iupac.org/reports/1999/7110minkin/b.html>

Şekil 3.1. de PCl_3F_2 bileşiğinde daha az “s” karakterine sahip eksen konumunu tercih eden elektronegatif F atomlarının yerleşimi gösterilmiştir. Şekil 3.2. de CH_4 ve H_2O moleküllerinde atomlar arasındaki bağ açılarının hesaplanması ve su molekülünün hibritleşme yüzdeleri ve Şekil 3.3. de de bir başka örnek CH_3F molekülünde atomlar arasındaki bağ açıları ve hibritleşme yüzdeleri verilmiştir.

Şekil 3.2. de H_2O molekülünde Bent Kuralı’ na dayanarak ortaklanmamış çift, elektronegatif oksijen atomlarından daha çok s karakteri çekmelidir (Huheey,1981)



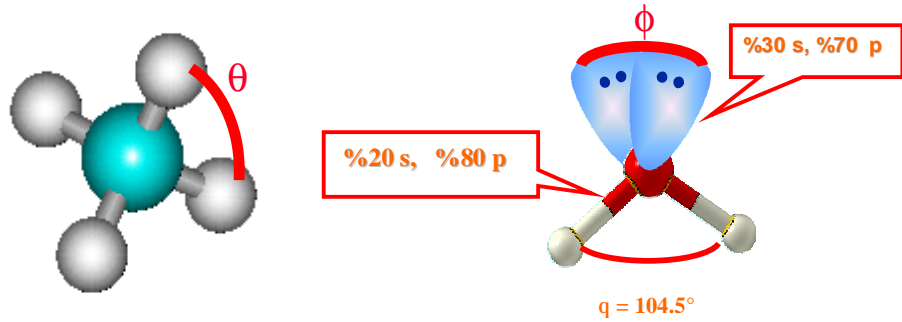
Şekil 3.1. PCl_3F_2 bileşiğinde F atomlarının Bent Kuralı na göre yerleşiminin ball-and-stick modeliyle gösterimi

$$\cos q = \frac{S}{S-1} = \frac{P-1}{P} \quad (3.1)$$

S: hibritteki s karakteri,

P: hibritteki p karakteri,

$\cos q$: bağ açısı



$$\cos q = \frac{0.25}{0.25-1} = -0.333$$

$$\theta = 109.5$$

θ : HCH bağ açısı

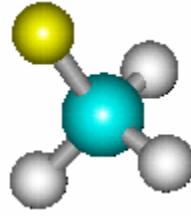


$$\cos f = \frac{P-1}{P} = \frac{0.70-1.00}{0.70} = -0.429$$

$$\phi = 115.5$$

ϕ : yalın çiftler arasındaki açı

Şekil 3.2. CH_4 ve H_2O moleküllerinde atomlar arasındaki bağ açılarının hesaplanması ve su molekülünün hibritleşme yüzdeleri



CH₃F

	H-C-H	F-C-F
CH ₃ F	110-112°	—
CH ₂ F ₂	111.9° ± 0.4°	108.3 ± 0.1°
CHF ₃	—	108.8 ± 0.75°

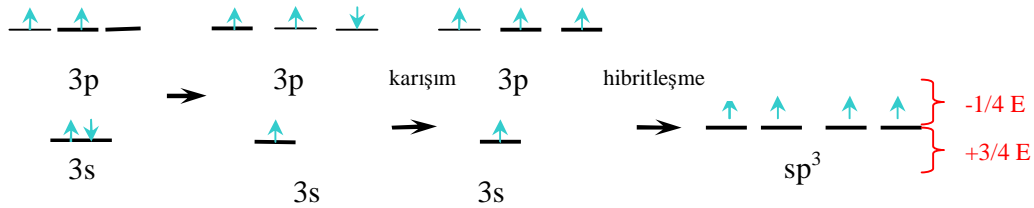
C-F bağındaki s karakteri < % 25
p “ > % 75

C-H bağındaki s karakteri > % 25
p “ < % 75

Şekil 3.3. CH₃F molekülünde atomlar arasındaki bağ açıları ve hibritleşme yüzdeleri

3.1. Bent Kuralı ve Hibritleşme Enerjileri

Hibritleşme ve VB teorisini çalışılırken, PR₃ nin genellikle hibritleşmediğini, ama SiR₄ nin her zaman hibritleştiğini söyleyebiliriz . Neden böyle olduğu aşağıdaki şekilde açıklanabilir. Öncelikle bir atomun nasıl hibritleştiğini hatırlayalım (örneğin, silikon kullanarak).



Şekil 3.4. Silikonda sp³ hibritleşmesi

Şekil 3.4.’ ten görüldüğü gibi, karbonda olduğu gibi silikon da 4 bağ şeklini oluşturmak için hibritleşmelidir. Fosfor için durum farklıdır. Hem azot hem de fosfor daha önceden p orbitallerinde bağlanma için uygun üç eşlenmemiş elektrona sahiptir. Hibritleşmiş orbitallerin enerjisi s orbitallerinkinden daha büyük olduğu için, enerji sistemi o seviyeye 1 net elektron yükseltmelidir(üç p elektronu stabil olmayan s elektronu kadar miktar ile kabaca stabil edilir.Böylece, s elektronlarından birini hibrit

orbitallerine yükseltmek için gereken enerji kabaca denkleştirilir). Hibrit orbitallerini oluşturarak 2 şey yapılır:

Daha iyi örtüşen orbitaller oluşturulur ve daha az kalabalık olan bir çevre sağlanır (109.5° vs. 90° bağ açıları).

Daha geniş P atomu için sıkışıklık(genellikle)bir etken değildir ve geniş orbitaller streokimyasal aktif olmayan s orbitalindeki hibritleşmeden kazanç sağlamaz (geometriyi etkilemez).Sonuç X-P-X açılarının azot trihalid bileşiklerinde karşılık gelen açılardan daha çok 90° ye daha çok yaklaşmasıdır. Etki, arsenik bileşikleri serileri için bile daha büyüktür (Tablo 3.1.).

Tablo 3.1. Azot fosfor ve arsenik bileşikleri için hesaplanan bağ açıları (Galy, J.; Enjalbert, R. J. Solid State Chem. 1982, 44, 1.'den işaret edilen hariç. * Atanosov, M.; Reinen tarafından hesaplanan, D. J. Phys. Chem. A 2001, 105, 5450)

X	NX ₃ (açı,°)	PX ₃ (açı,°)	AsX ₃ (açı,°)
F	102.2	97.8	93.9
Cl	106.8	100.3	97.7
Br	108.1*	101	97.7
I	110.9*	102	99.7

Substituent karışımı ve hibritleşmiş orbitaller içeren bileşiklerde gözlemlenen eğilim Bent Kuralı olarak adlandırılmıştır. Daha elektronegatif substituentlerin daha az s karakterli hibrit orbitallerine bağlanma eğilimi olduğunu ifade eder. Neden? s orbitalleri daha girişkendir ve elektron yoğunluğu bağlanma için daha az uygundur. Çünkü böylece, daha elektronegatif atomlar s orbitallerinden daha çok p orbitallerinden elektron yoğunluğunu geri çekebileceklerdir.

Bent Kuralı, organik ve inorganik bileşiklerin yapısal kimyasını birçok yönden açıklamada kullanışlı olduğunu daha çok yapılan teorik çalışmalarda ispatlamıştır.

Bent Kuralı'yla ilgili, James E. Huheey in yaptığı çalışmalardan birinde bazı ilginç sonuçlar çeşitli nonmetal flüorürlerle (örneğin, XPF₃ serisi (x=LP, BH₃,S,.....)) gösterilmiştir. Gillispie'nin VSEPR Kuralı'yla birlikte Bent Kuralı'nın uygulanması bu moleküllerin yapısını detaylı olarak anlamayı sağlar.

Grim ve çalışma grubu ve buna ve diğer düşüncelere dayanarak Bent Kuralı için açık bir istisna rapor etmiştir, bu kural enerji eşleştirmesi ve overlap ile modifiye edilir: “p karakterinin zayıf kovalent bağı ile orbitallerde yoğunlaşma eğilimi vardır (ya elektronegatiflik veya üst üste binmelerinden) ve s karakterinin orbitallerde kuvvetli kovalent bağla yoğunlaşma eğilimi vardır (elektronegatifliklere uygun ve overlap ile uyumludur). Mevcut bilgi bu bakış açısının genişletilmesi ve kuvvetlenmesini önerir, önceki çalışmaların bakışıyla uyumsuzluk olmamasına rağmen, elektronegatifliği yüksek moleküllerde Bent Kuralı uygulaması için basit bir durum sağlar, eşleşmemiş s (LP) çekimi, enerjiler ve Bent Kuralı’ yla açıklanmasını sağlar ve bunun ötesinde bazı nonmetal flüorürlerin yapılarını oluşturmaya yardım eder.

Gillispie, eşleşmemiş çift tek çekirdek tamamen kontrol altında olduğu için etkin sıfır elektronegatif ‘substituent’ olarak düşünülebildiğini önermiştir.

Diğer ilginç moleküller son yıllarda Christie ve Oberhammer tarafından araştırılmıştır. Diğer bazı nonmetal formüllerde, π bağlarından direkt VSEPR etkileri için bağ açılarına dayanan inandırıcı çalışmalar yaptılar. Genel anlamda iki metal olmasına rağmen VSEPR’ deki Pauli kuvvetlerinden kaynaklanan uzaklaştırıcı etkilerin Bent kuralındaki kesin hibritleşme enerjileriyle uyuma zorunluluğu yoktur. Bir yere kadar “kehanet”i kolaylaştıracağı konusunda aynı fikirdeydiler, “kehanet”in şaşırabileceği fakat “açıklama”nın aydınlayacağı konusunda ayrılıyorlardı.

Basit bir anlaşmazlık örneği, Christie ve Oberhammer’in çalıştığı moleküllerde moleküler yapı iki şekilde incelenirken görülebilir: FPF açısı PF_3 ’te $97,8^\circ$ fakat OPF_3 te $101,2^\circ$ ’dir. Bu, PF_3 ’teki ortaklanmamış çift tarafından uzaklaştırmanın OPF_3 ’teki çoklu-bağlı oksijen tarafından uzaklaştırmadan daha fazla olacağı veya bağı olmayan elektron çiftinin s karakterini çekeceği anlamına gelebilir.

Nihai denemeyi Christie ve Oberhammer yaptı. $OXeF_4$ ’te, oksijen atomundan uzaklaşma ortaklanmamış çiftin ona geçişinden daha büyüktür ve ekvatorial flor atomları $OXeF$ ile oksijenin uzaklaşma açısı $91,8^\circ$ ’dir. Benzer bir karşılaştırma, OIF_5 ’e karşı IF_5 arasındadır. Aynı doğrultuda olmalarına rağmen,

beklenmedik şekilde inandırıcıdır-bağ açıları hemen hemen aynı olduğu için (98,0°-97,9°).

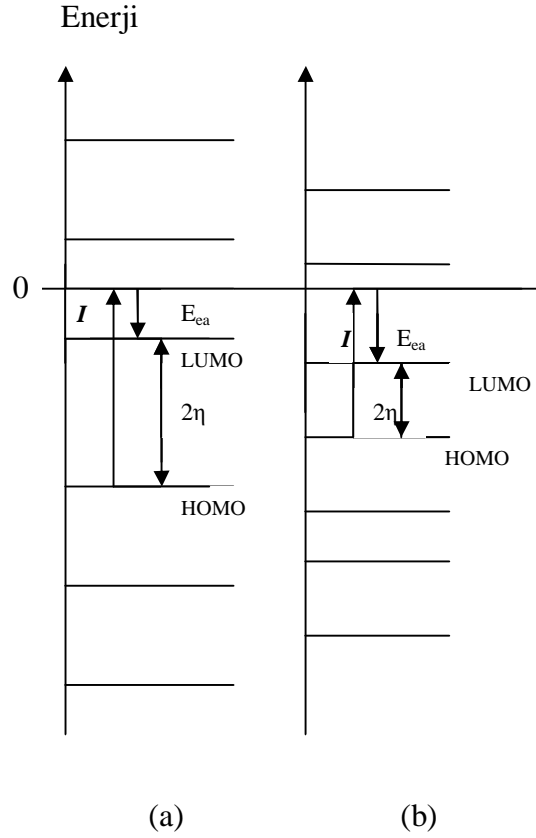
Özet olarak, X-Y-Z sistemlerinin izovalent hibritleşmesi için, X-Z eşleşmesinin elektronegatiflikleri daha çok yakın, her iki bağa kovalent katkı daha önemli olacak, Y atomu üzerindeki iki hibrit orbitalinin s karakteri daha yaklaşık eşit olacaktır. X'ten daha elektronegatif Z için, s karakteri X doğrultulu orbitalde bulunmaya eğilimi olacak ve kolayca iyonlaşan p karakteri daha iyonik X-Z bağına yönelecektir. Bundan başka, merkezi atomla periferel(çevresel) atomlar arasındaki elektronegatiflik farkı sonraki mutlak elektronegatiflikten muhtemelen daha önemlidir(Huheey,1981).

3.2. Sertlik

Kimyasal sertlik kavramı ve onun karşılığı yumuşaklık, geleneksel olarak periyodik tabloda kesin eğilimleri rasyonelleştirme için kullanılan polarlığın tümleme rolüdür. Elementlerin büyüme tanımı genellikle iki sınıfa ayrılır. Birinde (özellikle 'A sınıfı', daha hatırlatıcı olan 'sert' elementler sınıfı), halojenler için bağlanma gerilimi $F > Cl > Br > I$ sırasıyla azalır. İkinci sınıf (B sınıfı, 'yumuşak' elementler) bağların gerilimi $F < Cl < Br < I$ sırasıyla artar.

“Yumuşak” ve küçük olan bir I atomu gibi polarlanabilir bir atom ve küçük polarlaşmayan “sert” olan F atomu düşünürsek sert elementi sert elementle güçlü bağ oluşturan element olarak yumuşak elementi yumuşak elementle güçlü bağ yapan element olarak tanımlayabiliriz. Yumuşak-yumuşak kombinasyonlarının kovalent bağ yapma sert-sert kombinasyonlarının iyonik bağ yapma eğilimi vardır.

Elektronegatifliği motive eden, sertliğin niteliksel tanımı şu şekilde önerilmiştir; elementleri sertlik sıralamasına koyabiliriz ve böylece onların kimyasal özellikleri hakkında güvenilir belirlemeler yapmaya başlayabiliriz. Mutlak sertliğin h , “frontier orbitallerin ayrılmasının yarısı” olduğu tanımlaması Amerikalı kimyacı R.G. Pearson tarafından önerilmiştir(Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Atomun (veya molekül ya da iyonun) mutlak sertliği frontier orbitallerin (HOMO ve LUMO enerji aralığı) ayrılmasının yarısı olarak tanımlanır.(a) Sert sistem; (b) yumuşak sistem.

HOMO enerjisi molekülün I iyonlaşma enerjisini ve LUMO enerjisi elektron ilgisini belirlediği için E_{ea} , mutlak sertliği aşağıdaki gibi ifade edebiliriz:

$$h = \frac{1}{2}(I - E_{ea}) \quad (3.2)$$

Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) çerçevesinde, kimyasal reaktivlikle ilgili birçok global ve lokal nicelikler kolayca görüldü ve basit matematiksel ifadelerle açıklandı (Parr, 1989). Global özellikler reaktivliği açıklar, seçiciliği anlamak için lokal nicelikler kullanılır. Bu global niceliklerden biri, aşağıda ifade edilen sertliktir, η ,

$$h = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right]_n = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial m}{\partial N} \right]_n \quad (3.3)$$

E:enerji

N:elektron sayısı

μ :kimyasal potansiyel

v:sistemin dış potansiyeli

Kimyasal potansiyel, elektronların kopma eğilimini karakterize eder ve sertlik, elektron geçişine direnç olarak görülebilir (Iczkowski,1961). E' ye karşı N eğrisindeki süreksizlikten dolayı, Parr ve Pearson (Parr,1978),sınırlı fark yaklaşımını kullanarak aşağıdaki işlemsel sertlik tanımlamasını önermişlerdir:

$$h = \frac{1}{2}(IE - IA) \quad (3.4)$$

IE : 1. dikey iyonlaşma enerjisi

IA : elektron çekimi

Aşağıda Koopman' ın teoreminde bu parametre HOMO ve LUMO moleküler orbitallerinin enerjileriyle ifade edilebilir(Koopmans, 1933):

$$h = \frac{1}{2}(E_{LUMO} - E_{HOMO}) \quad (3.5)$$

HOMO-LUMO aralığı ile sertlik arasındaki ilişki fiziksel olarak açıktır. Daha kararlı yapının en geniş HOMO-LUMO enerji aralığına sahip olduğu açıktır (Pearson ve diğerleri, 1987).Bu nedenle daha geniş HOMO-LUMO aralığı olan bir elektronik sistem daha küçük aralığı olandan daha az reaktif olmalıdır. Bu, doğanın bir kanunu olarak moleküllerin mümkün olduğunca kendilerini düzenlediklerini ifade eden Maksimum Sertlik Prensibinin temelidir (Pearson ve diğerleri, 1988). Kimyasal reaktifliğin elektronik yapı prensibi en çok kabul edilenler arasındadır ve bu prensibin resmi ispatı Parr ve Chattaraj tarafından yapılmıştır (Chattaraj, 1991). Sonraki özel problem çalışmaları (Zhou ve diğerleri, 1990) bu prensibi destekler ve geçerliliğinin olması için sabit sıcaklık ve kimyasal potansiyel koşullarının gerektiğini ifade eder.(Noorizadeh,2004).

3.3. Polarlık

Bir atoma veya moleküle elektrik alan uygulandığında elektron dağılımı modifiye edilir ve moleküler geometri bozulur. Bir atomun polarlanabilirliği (α), bir elektrik alan (komşu iyon gibi) etkisinde çarpılma yeteneğidir. Atom ve moleküller, sentroidlerin pozitif ve negatif yükleri değişerek, bir elektrik dipol momenti (birine ek olarak çoktan sahipler) kazanarak elektrik alanlara karşılık verirler. Polarlık, a , indüklenmiş dipol momenti m' , ile elektrik alan gerilimi, E arasındaki orantı sabitidir: $m' = aE$.

Bir atom ya da iyonun (genellikle anyon) elektron dağılımı kolaylıkla çarpılabiliyorsa çok iyi polarlanabilir. Dolmamış atom orbitalleri en yüksek enerjili dolu orbitallere yakınsa bu durum geçerlidir. Başka bir deyişle, sınır orbitaller arasındaki uzaklık büyükse (Şekil 3.6) polarlanabilirlik düşüktür. Birbirine yakın sınır orbitalleri, özellikle ağır alkali metalleri ve ağır halojenler gibi büyük ve ağır atom ve iyonlarda bulunur. Dolayısıyla böylesi atomlar ve iyonlar en çok polarlanır. Flora yakın atom ve iyonlarda olduğu gibi, küçük ve hafif atomlar genellikle geniş enerji aralıklarına sahiptir. Dolayısıyla, bu tür atom ve iyonlar en az düzeyde polarlanabilir.

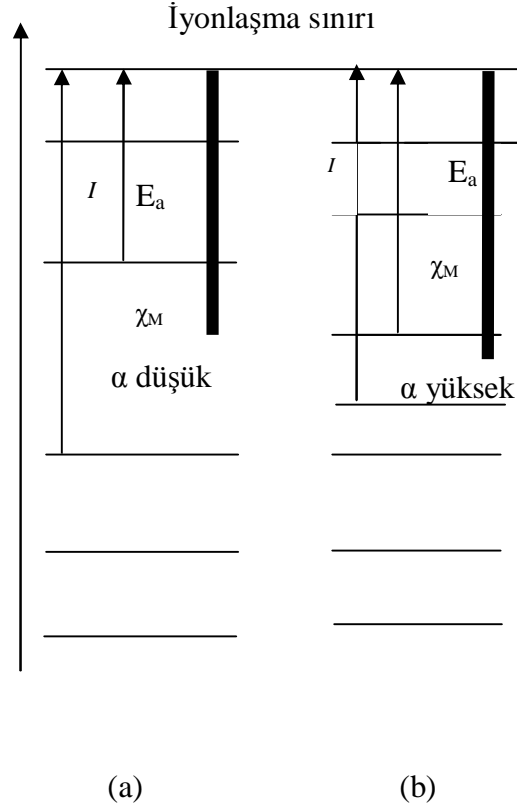
Polarlanabilir bir atom veya iyonun sınır orbitalleri enerji yönüyle birbirine çok yakındır; büyük ve ağır atomların ve iyonların polarlanabilirlik eğilimleri çok yüksektir.

Son derecede küçük elektrik alanın varlığında, F , elektron yoğunluğunun birinci dereceden tepkisinin bir ölçümü olan ve enerjide ikinci-dereceden değişimi gösteren, α ya elektrik dipol polarlığı denir:

$$a = - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial F_a \partial F_b} \right) \quad a,b=x,y,z \quad (3.6)$$

Gözlemlenebilir nicelik, bunun ortalama değeridir:

$$a = \frac{1}{3}(a_{xx} + a_{yy} + a_{zz}) \quad (3.7)$$



Şekil 3.6. Sınır orbitallerin (dolu en yüksek ve boş en düşük atomik orbitaller) enerjilerinden yararlanarak bir elementin elektronegatifliğinin ve polarlanabilirliğinin yorumu. Sınır orbitalleri düşük enerjili ise elektronegatiflik yüksektir. Sınır orbitaller birbirine yakınsa polarlanabilirlik yüksektir.(a) Düşük c , düşük a ; (b) Daha yüksek c , daha yüksek a .

Sertlik kararlılığı ve polarlık reaktifliği ölçer (Chattaraj, 2001). Bazı yıllarda sertliğin elektrik dipol polarlıkla ters orantılı olduğu ileri sürülmüştür. Sonraları, polarlığın sertlik değerlerinin 3. kuvvetiyle ters orantılı olduğu bulunmuştur (Ghanty ve diğerleri, 1993). Bu zıt ilişkiye dayanarak, 'herhangi bir sistemin doğal genişleme doğrultusunun minimum polarlık seviyesine doğru olmasını bekleyen' Minimum Polarlık Prensibi (MPP) (Chattaraj, 1996) şart koyuldu. Bu gibi prensiplerin teorik ispatı olmadığı için farklı kimyasal sistemlerde ve durumlarda sayısal olarak test edilmesi önemlidir (Hohm, 2000).

BÖLÜM 4. MATERYAL VE YÖNTEMLER

Yapılan bu çalışmada SF₄, SF₄O, PCl₄F, PCl₃F₂, PCl₂F₃, PClF₄ moleküllerinin farklı izomerlerinin kuantum kimyasal hesaplamaları, Gaussian 03 Revision-B04 programı kullanılarak yapılmıştır. Çalışılan bileşiklerin moleküllerin denge geometrileri için; ikinci-mertebe Møller-Plesset (MP2) metodunda 6-31G(d), 6-311G(d,p) taban kümeleri kullanılmıştır. MP2/6-31G(d) ve MP2/6-311G(d,p) ile yapılan hesaplamalar:

- HOMO, LUMO enerjileri
- Elektronik ve sıfır nokta enerjileri
- Dipol momenti
- Polarlanabilirliği
- Bağ uzunlukları
- Bağ açıları
- Mulliken atom yükleri
- NBO analizi

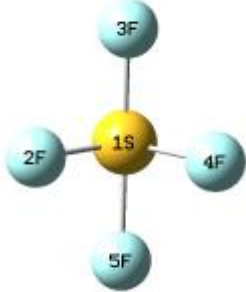
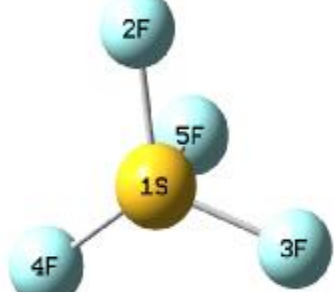
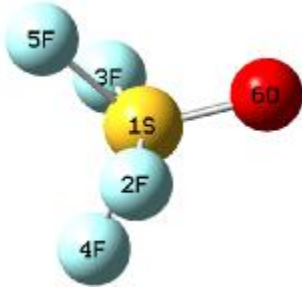
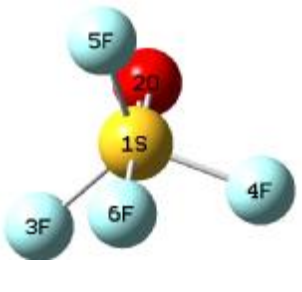
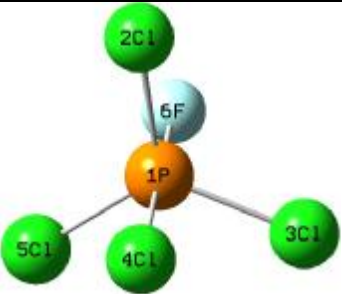
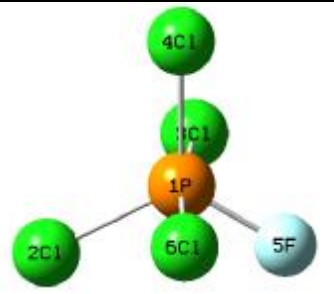
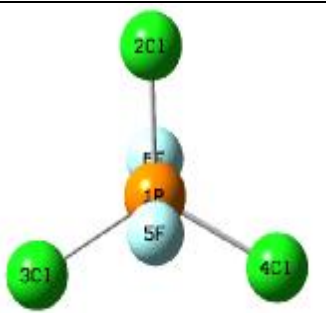
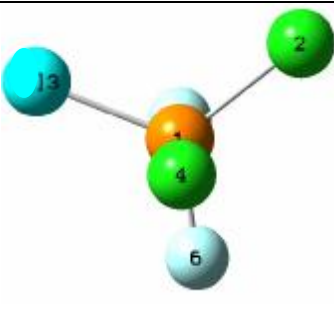
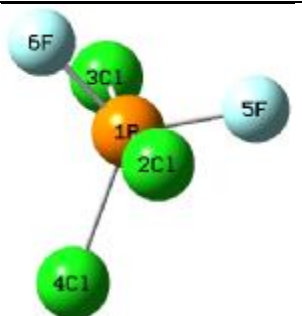
Çalışılan moleküllerin farklı izomerlerinin optimize geometrilerinin Ball and Stick model çizimi (GAUSSIAN 03W paket programı (Frisch, 1998)) Tablo 4.1.' de verilmiştir.

Elektronik ve sıfır nokta enerjilerine göre hangi izomerlerin (aynı molekül formülü ile gösterilebilen iki ya da daha fazla sayıda farklı bileşiklere izomerler adı verilir) kararlı olduğu yapılan çalışmada bulunmuş ve Bent kuralına uygunluğu açıklanmıştır.

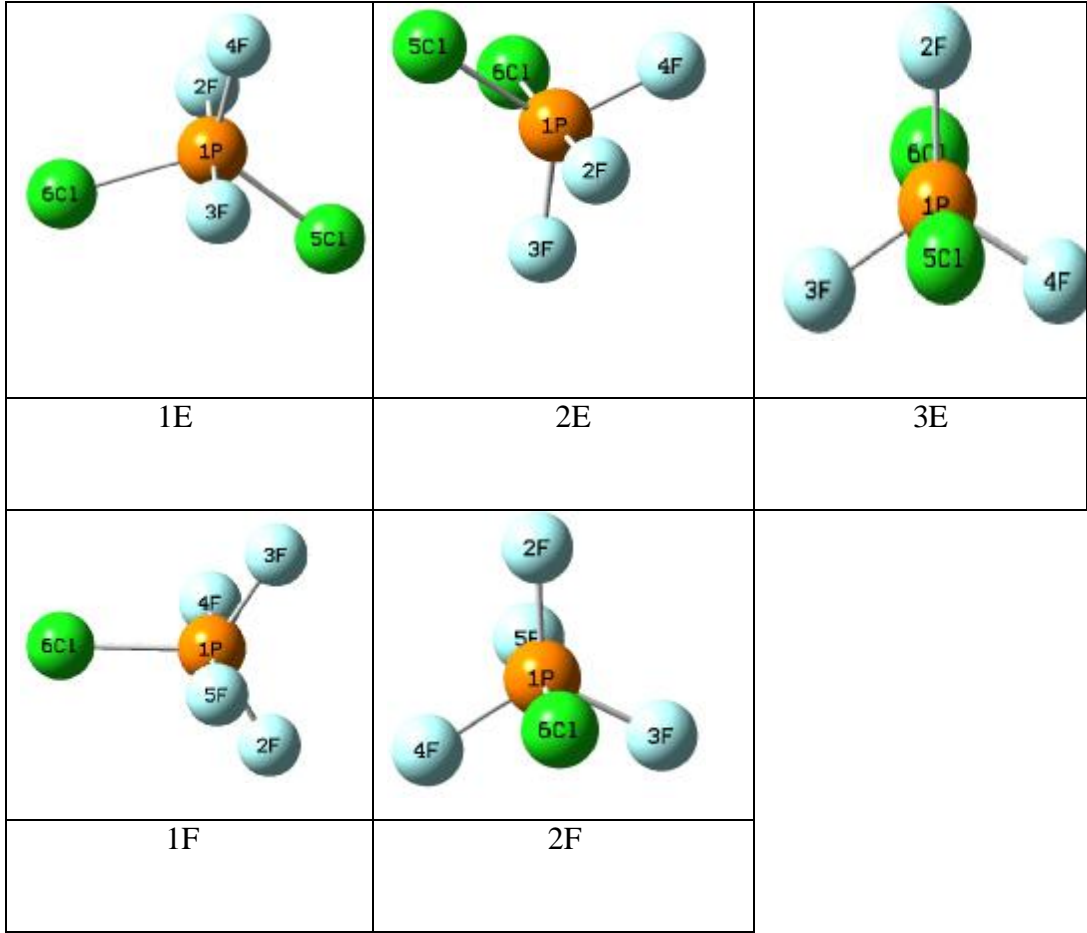
Bent Kuralı, değerlik bandı (valence bond) teorisinin temel prensiplerinden biridir. Daha elektronegatif substituentlerin daha az "s" karakteri olan hibrit orbitallerini ve daha elektropozitif substituentlerin daha çok "s" karakteri olan hibrit orbitallerini

tercih ettiğini ifade eden bu kural organik ve inorganik kimyada kullanışlı bir kuraldır.

Tablo 4.1. Çalışılan moleküllerin (SF_4 , SF_4O , PCl_4F) farklı izomerlerinin optimize geometrilerinin Ball and Stick model çizimi

		
1A	2A	
		
1B	2B	
		
1C	2C	
		
1D	2D	3D

Tablo 4.1.(devamı). Çalışılan moleküllerin (PCl_3F_2 , PCl_2F_3 , PClF_4) farklı izomerlerinin optimize geometrilerinin Ball and Stick model çizimi



Global özellikler reaktifliği açıklar, seçiciliği anlamak için lokal nicelikler kullanılır. Bu global niceliklerden biri, sertliktir, η , diğer global özellik, son derecede küçük elektrik alanın varlığında, F , elektron yoğunluğunun birinci dereceden tepkisinin bir ölçümü olan ve enerjide ikinci-dereceden değişimi gösteren, α , elektrik dipol polarlığıdır. Sertlik kararlılığı ve polarlık reaktifliği ölçer (Chattaraj, 2001).

4.1. Geometri Optimizasyonu ve Enerji Hesabı

Geometri optimizasyonunun amacı enerjinin minimum olduğu geometrileri bulmaktır. Bu durum matematiksel olarak, enerjinin koordinatlara göre birinci türevinin (gradient) sıfır ve ikinci türevinin (kuvvet sabiti) pozitif olması anlamına gelir.

4.2. ab İnitio Hesaplamasının Yapılması

Giriş: Hesaplamanın giriş bölümü molekülü, kullanılan hesaplama metodunu, taban kümesini, hesaplama çeşidini (single- point, geometri optimizasyonu, frekans, vs.) ve moleküler geometriyi (single- point hesaplaması veya optimizasyon hesaplamasında optimizasyon için kullanılacak) belirler. Aşağıdaki Tablo 4.2. de SF₄ bileşiğinin Gaussian geometri optimizasyonu için veriler örnek olarak verilmiştir.

Örneğin, Tablo 4.2. SF₄ konformunun MP2/6-31G(D) taban kümesiyle Hartree-Fock metodu kullanılarak geometri optimizasyonu için Gaussian giriş bölümünü gösterir. İlk satır restricted H-F metodunu ve 6-31G (D) taban kümesini belirtir (HF harfleri RHF harfleri yerine kullanılmıştır). Anahtar kelime “Opt” geometri optimizasyonunu belirtir. Eğer hiçbir anahtar kelime yoksa single-point (tek-nokta) hesaplaması yapılacaktır. İkinci satır boştur. Üçüncü satır kullanıcı bilgisi için hesaplamayı tanımlar ve hesaplama etkisi yoktur. Dördüncü satır boştur. Beşinci satırdaki ilk sayı moleküler yükü belirtir ve ikinci sayı spin çokluğunu 2S+1 verir. Yedinci satırdan sonraki satırlar geometri için ilk tahmini belirtir. Girişin son satırı boştur.

Tablo 4.2. Gaussian SF₄ geometri optimizasyonu için veriler

```
#T opt MP2/6-31G(D) Density=MP2 Test freq
```

```
Title Card Required
```

```
-----
```

```
Symbolic Z-matrix:
```

```
Charge = 0 Multiplicity = 1
```

```
S
```

```
F          1  B1
```

```
F          1  B2    2  A1
```

```
F          1  B3    2  A2    3  D1    0
```

```
F          1  B4    2  A3    3  D2    0
```

```
Variables:
```

```
B1          1.61593
```

```
B2          1.6771
```

```
B3          1.61593
```

```
B4          1.6771
```

```
A1          84.92931
```

```
A2          107.49772
```

```
A3          84.92931
```

```
D1          83.0496
```

```
D2          166.0992
```

Tablo 4.2. molekül geometrisi tahmini Z- matris olarak adlandırılan bir formatta iç koordinatı (bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları) belirtir. Z-matrisindeki her bir satır daha önce belirtilen atomlara göre atomun yerleşimini tanımlar. Z- matrisin ilk kolonu moleküldeki atomları listeler. 1' den 7' ye kadar olan sayılar keyfidir ve uygunluk için konulmalıdır.1. sütunda listelenen atomların mertebesi kullanıcı tarafından seçilmiştir. Herhangi bir satırda (1.si hariç), Z-matrisinin 3. sütunu, ilk sütundaki atom ile satır sayısını kullanıcının ikinci sütunda listelediği atom arasındaki uzaklığı (bağ uzunluğu) angstrom (Å) olarak belirtir.

Komplike moleküller için Kartezyen koordinatlar elde etmek için bu bölümün sonundaki alt bölümlerde ve bundan sonraki paragrafta tartışıldığı gibi “molekül builder” kullanılabilir. Tahmin edilen geometri girişi için Z-matrisi veya Kartezyen koordinat kullanmak yerine SPARTAN ve HyperChem gibi programların molekül builder’ ı vardır. Bu program builder’ ı ekranda molekülün ball-and-stick (veya wireframe veya space-filling) yapısını oluşturmayı sağlar. Model kullanıcı tarafından seçilen fragmanlardan oluşturulur. Mümkün olan fragmanlar atomlar, gruplar, halkalar vs. dir.Builder standart bağ uzunluğu ve bağ açısını kullanır ve istenen yapıyı elde etmek için dihedral açıları veya builder’ ın kullanabildiği dihedral açıları düzenler. Bağ uzunluklarını, bağ açılarını ve dihedral açıları elde etmek için modeli sorguya çekebilir ve modelde atomların kartezyen koordinatlarını elde edebilir. Model bir kez oluşturulduktan sonra menüden istenilen hesaplamayı seçer.

Aşağıdaki Tablo 4.3.’de Gaussian 03 Revision-B04 programı kullanılarak yapılan ab initio hesaplamaları verilmiştir:

Tablo 4.3. Gaussian 03 Revision-B04 programı kullanılarak yapılan ab initio hesaplamaları.

Entering Link 1 = C:\G03W\1.exe PID= 2084.

```
*****
Gaussian 03: x86-Win32-G03RevB.04 2-Jun-2003
23-Jan-2006
*****
```

```
%chk=1a.chk
%mem=6MW
%nproc=1
Will use up to 1 processors via shared memory.
Default route: MaxDisk=2000MB
```

```
-----
#T opt MP2/6-31G(D) Density=MP2 Test freq
-----
```

```
-----
Title Card Required
```



```

-----
Symbolic Z-matrix:
Charge = 0 Multiplicity = 1
S
F      1  B1
F      1  B2  2  A1
F      1  B3  2  A2  3  D1  0
F      1  B4  2  A3  3  D2  0

```

```

Variables:
B1      1.61593
B2      1.6771
B3      1.61593
B4      1.6771
A1      84.92931
A2      107.49772
A3      84.92931
D1      83.0496
D2      166.0992

```

GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad
Initialization pass.

```

-----
! Initial Parameters !
! (Angstroms and Degrees) !

```

```

-----
! Name Definition      Value      Derivative Info.      !
-----
! R1 R(1,2)            1.6159    estimate D2E/DX2      !
! R2 R(1,3)            1.6771    estimate D2E/DX2      !
! R3 R(1,4)            1.6159    estimate D2E/DX2      !
! R4 R(1,5)            1.6771    estimate D2E/DX2      !
! A1 A(2,1,3)           84.9293    estimate D2E/DX2      !
! A2 A(2,1,4)           107.4977    estimate D2E/DX2      !
! A3 A(2,1,5)           84.9293    estimate D2E/DX2      !
! A4 A(3,1,4)           84.9293    estimate D2E/DX2      !
! A5 A(3,1,5)           162.8077    estimate D2E/DX2      !
! A6 A(4,1,5)           84.9293    estimate D2E/DX2      !
-----

```

Number of steps in this run= 20 maximum allowed number of steps= 100.
GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad

```

Distance matrix (angstroms):
      1      2      3      4      5
1 S  0.000000
2 F  1.615925  0.000000
3 F  1.677100  2.223695  0.000000
4 F  1.615925  2.606270  2.223695  0.000000
5 F  1.677100  2.223695  3.316520  2.223695  0.000000
Framework group C2V[C2(S),SGV(F2),SGV(F2)]
Deg. of freedom 4

```

Standard orientation:

```

-----
Center Atomic Atomic Coordinates (Angstroms)
Number Number Type X Y Z
-----
1 16 0 0.000000 0.000000 0.417535
2 9 0 0.000000 1.303135 -0.538003
3 9 0 -1.658260 0.000000 0.166861
4 9 0 0.000000 -1.303135 -0.538003
5 9 0 1.658260 0.000000 0.166861
-----

```

```

Rotational constants (GHZ): 6.1519570 4.1387452 2.9902437
79 basis functions, 164 primitive gaussians, 79 cartesian basis functions
26 alpha electrons 26 beta electrons
nuclear repulsion energy 291.6595243291 Hartrees.
NAtoms= 5 NActive= 5 NUniq= 3 SFac= 3.59D+00 NAtFMM= 60 Big=F
Harris functional with IExCor= 205 diagonalized for initial guess.
ExpMin= 1.17D-01 ExpMax= 2.19D+04 ExpMxC= 3.30D+03 IAcc=1 IRadAn= 1 AccDes= 1.00D-06
HarFok: IExCor= 205 AccDes= 1.00D-06 IRadAn= 1 IDoV=1
ScaDFX= 1.000000 1.000000 1.000000 1.000000
Initial guess orbital symmetries:
Occupied (A1) (A1) (B2) (B1) (A1) (A1) (B1) (B2) (A1) (A1)
(B2) (B1) (A1) (A1) (B1) (B2) (A1) (A2) (B1) (A1)

```

(B2) (B2) (A1) (B1) (A2) (A1)
 Virtual (B2) (A1) (B1) (A1) (B1) (A1) (B2) (A2) (B1) (A1)
 (B2) (A1) (A1) (A2) (B2) (B1) (A1) (B2) (B1) (A1)
 (A1) (B2) (A2) (B1) (B2) (A1) (A1) (B1) (A2) (B1)
 (B2) (B2) (A1) (A2) (B2) (B1) (B1) (A2) (A1) (A1)
 (B2) (B1) (A2) (A1) (B1) (A1) (B2) (A1) (A1) (B2)
 (A1) (B1) (A1)

The electronic state of the initial guess is 1-A1.
 SCF Done: E(RHF) = -795.131677465 A.U. after 12 cycles
 Conv = 0.5665D-08 -V/T = 2.0023
 S**2 = 0.0000
 ExpMin= 1.17D-01 ExpMax= 2.19D+04 ExpMxC= 3.30D+03 IAcc=1 IRadAn= 1 AccDes= 1.00D-06
 HarFok: IExCor= 205 AccDes= 1.00D-06 IRadAn= 1 IDoV=1
 ScaDFX= 1.000000 1.000000 1.000000 1.000000
 NROrb= 70 NOA= 17 NOB= 17 NVA= 53 NVB= 53
 ANorm= 0.1104428086D+01
 E2 = -0.8566802257D+00 EUMP2 = -0.79598835769022D+03
 End of Minotr Frequency-dependent properties file 721 does not exist.

Population analysis using the MP2 density.

Orbital symmetries:

Occupied (A1) (B2) (A1) (A1) (B1) (A1) (B2) (B1) (A1) (A1)
 (B2) (B1) (A1) (A1) (B2) (B1) (A1) (A2) (B2) (B1)
 (A1) (B2) (B1) (A1) (A2) (A1)
 Virtual (B2) (A1) (B1) (A1) (A1) (B2) (B1) (A2) (B1) (A1)
 (B2) (A1) (A1) (B2) (A2) (B1) (A1) (B2) (B1) (A1)
 (A1) (B2) (A2) (B1) (A1) (B2) (B1) (A1) (A2) (B1)
 (B2) (B2) (A2) (A1) (B2) (B1) (A1) (B1) (A2) (A1)
 (B2) (B1) (A2) (A1) (A1) (B1) (B2) (A1) (A1) (B2)
 (A1) (B1) (A1)

The electronic state is 1-A1.

Alpha occ. eigenvalues -- -92.32730 -26.39181 -26.39180 -26.31487 -26.31487
 Alpha occ. eigenvalues -- -9.28897 -6.97025 -6.96994 -6.96716 -1.72622
 Alpha occ. eigenvalues -- -1.66788 -1.60380 -1.58410 -1.05632 -0.83039
 Alpha occ. eigenvalues -- -0.82661 -0.80502 -0.76620 -0.71192 -0.71124
 Alpha occ. eigenvalues -- -0.70255 -0.64762 -0.64109 -0.63945 -0.63051
 Alpha occ. eigenvalues -- -0.52664
 Alpha virt. eigenvalues -- 0.07667 0.15855 0.21253 0.39819 0.46726
 Alpha virt. eigenvalues -- 0.46974 0.47244 0.77377 0.81950 0.82206
 Alpha virt. eigenvalues -- 1.03433 1.07724 1.35737 1.38272 1.38424
 Alpha virt. eigenvalues -- 1.42694 1.43372 1.47271 1.47723 1.50935
 Alpha virt. eigenvalues -- 1.59140 1.59618 1.67930 1.71827 1.73284
 Alpha virt. eigenvalues -- 1.74293 1.96763 1.98571 2.00257 2.02335
 Alpha virt. eigenvalues -- 2.03327 2.06464 2.09743 2.12661 2.13228
 Alpha virt. eigenvalues -- 2.15508 2.25126 2.25834 2.27317 2.30674
 Alpha virt. eigenvalues -- 2.35191 2.39495 2.40637 2.44192 2.74000
 Alpha virt. eigenvalues -- 2.75306 3.04161 3.13428 4.19143 4.28677
 Alpha virt. eigenvalues -- 4.45610 4.68184 5.18482

Condensed to atoms (all electrons):

Mulliken atomic charges:

1
 1 S 1.464939
 2 F -0.319661
 3 F -0.412808
 4 F -0.319661
 5 F -0.412808

Sum of Mulliken charges= 0.00000

Atomic charges with hydrogens summed into heavy atoms:

1
 1 S 1.464939
 2 F -0.319661
 3 F -0.412808
 4 F -0.319661
 5 F -0.412808

Sum of Mulliken charges= 0.00000

Electronic spatial extent (au): <R**2>= 389.6669

Charge= 0.0000 electrons

Dipole moment (field-independent basis, Debye):

X= 0.0000 Y= 0.0000 Z= 1.3555 Tot= 1.3555

GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad

Internal Forces: Max 0.019173487 RMS 0.010149492

Step number 1 out of a maximum of 20

All quantities printed in internal units (Hartrees-Bohrs-Radians)

Second derivative matrix not updated -- first step.

Eigenvalues --- 0.25000 0.25000 0.25000 0.25000 0.25000

Eigenvalues --- 0.38794 0.38794 0.48258 0.482581000.00000

Linear search not attempted -- first point.

Iteration 1 RMS(Cart)= 0.03936110 RMS(Int)= 0.00104104

Iteration 2 RMS(Cart)= 0.00107428 RMS(Int)= 0.00000365

Iteration 3 RMS(Cart)= 0.00000021 RMS(Int)= 0.00000365

Variable Old X -DE/DX Delta X Delta X Delta X New X
(Linear) (Quad) (Total)

R1 3.05366 -0.01368 0.00000 -0.02817 -0.02817 3.02548

R2 3.16926 -0.00893 0.00000 -0.02284 -0.02284 3.14642

R3 3.05366 -0.01368 0.00000 -0.02817 -0.02817 3.02548

R4 3.16926 -0.00893 0.00000 -0.02284 -0.02284 3.14642

A1 1.48230 0.00566 0.00000 0.02235 0.02236 1.50466

A2 1.87619 0.00052 0.00000 0.00206 0.00206 1.87825

A3 1.48230 0.00566 0.00000 0.02235 0.02236 1.50466

A4 1.48230 0.00566 0.00000 0.02235 0.02236 1.50466

A5 2.84153 0.01917 0.00000 0.07574 0.07574 2.91727

A6 1.48230 0.00566 0.00000 0.02235 0.02236 1.50466

Item Value Threshold Converged?

Maximum Force 0.019173 0.000450 NO

RMS Force 0.010149 0.000300 NO

Maximum Displacement 0.053083 0.001800 NO

RMS Displacement 0.039253 0.001200 NO

GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad

Distance matrix (angstroms):

	1	2	3	4	5
1 S	0.000000				
2 F	1.601016	0.000000			
3 F	1.665012	2.232297	0.000000		
4 F	1.601016	2.584172	2.232297	0.000000	
5 F	1.665012	2.232297	3.309100	2.232297	0.000000

Framework group C2V[C2(S),SGV(F2),SGV'(F2)]

Deg. of freedom 4

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	16	0	0.000000	0.000000	0.391760
2	9	0	0.000000	1.292086	-0.553631
3	9	0	-1.654550	0.000000	0.205400
4	9	0	0.000000	-1.292086	-0.553631
5	9	0	1.654550	0.000000	0.205400

Rotational constants (GHZ): 6.1943701 4.1367094 3.0180393

79 basis functions, 164 primitive gaussians, 79 cartesian basis functions

26 alpha electrons 26 beta electrons

nuclear repulsion energy 293.0700197839 Hartrees.

NAtoms= 5 NActive= 5 NUniq= 3 SFac= 3.59D+00 NAtFMM= 60 Big=F

Initial guess read from the read-write file:

Initial guess orbital symmetries:

Occupied (A1) (B2) (A1) (A1) (B1) (A1) (B2) (B1) (A1) (A1)
(B2) (B1) (A1) (A1) (B2) (B1) (A1) (A2) (B2) (B1)
(A1) (B2) (B1) (A1) (A2) (A1)

Virtual (B2) (A1) (B1) (A1) (A1) (B2) (B1) (A2) (B1) (A1)
(B2) (A1) (A1) (B2) (A2) (B1) (A1) (B2) (B1) (A1)
(A1) (B2) (A2) (B1) (A1) (B2) (B1) (A1) (A2) (B1)
(B2) (B2) (A2) (A1) (B2) (B1) (A1) (B1) (A2) (A1)
(B2) (B1) (A2) (A1) (A1) (B1) (B2) (A1) (A1) (B2)
(A1) (B1) (A1)

Harris functional with IExCor= 205 diagonalized for initial guess.

ExpMin= 1.17D-01 ExpMax= 2.19D+04 ExpMxC= 3.30D+03 IAcc=1 IRadAn= 1 AccDes= 1.00D-06

HatFok: IExCor= 205 AccDes= 1.00D-06 IRadAn= 1 IDoV=1

ScaDFX= 1.000000 1.000000 1.000000 1.000000

SCF Done: E(RHF) = -795.136136503 A.U. after 11 cycles

Conv = 0.3132D-08 -V/T = 2.0022

S**2 = 0.0000

ExpMin= 1.17D-01 ExpMax= 2.19D+04 ExpMxC= 3.30D+03 IAcc=1 IRadAn= 1 AccDes= 1.00D-06
 HarFok: IExCor= 205 AccDes= 1.00D-06 IRadAn= 1 IDoV=1
 ScaDFX= 1.000000 1.000000 1.000000 1.000000
 NROrb= 70 NOA= 17 NOB= 17 NVA= 53 NVB= 53
 ANorm= 0.1103492170D+01
 E2 = -0.8541887315D+00 EUMP2 = -0.79599032523419D+03
 End of Minotr Frequency-dependent properties file 721 does not exist.

GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad

Internal Forces: Max 0.010801598 RMS 0.004715522

Step number 2 out of a maximum of 20

All quantities printed in internal units (Hartrees-Bohrs-Radians)

Trust test= 1.24D+00 RLlast= 1.02D-01 DXMaxT set to 3.06D-01

Eigenvalues --- 0.14922 0.25000 0.25000 0.25000 0.33340

Eigenvalues --- 0.38794 0.40765 0.44008 0.482581000.00000

Quartic linear search produced a step of 0.31053.

Iteration 1 RMS(Cart)= 0.04930305 RMS(Int)= 0.00071547

Iteration 2 RMS(Cart)= 0.00078145 RMS(Int)= 0.00027020

Iteration 3 RMS(Cart)= 0.00000027 RMS(Int)= 0.00027020

Variable	Old X	-DE/DX (Linear)	Delta X (Quad)	Delta X (Total)	Delta X	New X
R1	3.02548	-0.00649	-0.00875	-0.01685	-0.02560	2.99988
R2	3.14642	-0.00138	-0.00709	-0.00400	-0.01109	3.13532
R3	3.02548	-0.00649	-0.00875	-0.01685	-0.02560	2.99988
R4	3.14642	-0.00138	-0.00709	-0.00400	-0.01109	3.13532
A1	1.50466	0.00068	0.00694	0.00282	0.01013	1.51478
A2	1.87825	-0.01080	0.00064	-0.05644	-0.05586	1.82239
A3	1.50466	0.00068	0.00694	0.00282	0.01013	1.51478
A4	1.50466	0.00068	0.00694	0.00282	0.01013	1.51478
A5	2.91727	0.00399	0.02352	0.01828	0.04135	2.95862
A6	1.50466	0.00068	0.00694	0.00282	0.01013	1.51478

Item Value Threshold Converged?

Maximum Force 0.010802 0.000450 NO

RMS Force 0.004716 0.000300 NO

Maximum Displacement 0.091236 0.001800 NO

RMS Displacement 0.048982 0.001200 NO

GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad

Distance matrix (angstroms):

	1	2	3	4	5
1 S	0.000000				
2 F	1.587471	0.000000			
3 F	1.659141	2.231121	0.000000		
4 F	1.587471	2.508958	2.231121	0.000000	
5 F	1.659141	2.231121	3.304406	2.231121	0.000000

1 S 0.000000

2 F 1.587471 0.000000

3 F 1.659141 2.231121 0.000000

4 F 1.587471 2.508958 2.231121 0.000000

5 F 1.659141 2.231121 3.304406 2.231121 0.000000

Framework group C2V[C2(S),SGV(F2),SGV'(F2)]

Deg. of freedom 4

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	16	0	0.000000	0.000000	0.389209
2	9	0	0.000000	1.254479	-0.583594
3	9	0	-1.652203	0.000000	0.237631
4	9	0	0.000000	-1.254479	-0.583594
5	9	0	1.652203	0.000000	0.237631

Rotational constants (GHZ): 6.3393003 4.0872382 3.0906451

79 basis functions, 164 primitive gaussians, 79 cartesian basis functions

26 alpha electrons 26 beta electrons

nuclear repulsion energy 294.7622536327 Hartrees.

NAtoms= 5 NActive= 5 NUniq= 3 SFac= 3.59D+00 NAtFMM= 60 Big=F

Initial guess read from the read-write file:

Initial guess orbital symmetries:

Occupied (A1) (B2) (A1) (A1) (B1) (A1) (B2) (B1) (A1) (A1)

(B2) (B1) (A1) (A1) (B2) (B1) (A1) (A2) (B2) (B1)

(A1) (B2) (A1) (B1) (A2) (A1)

Virtual (B2) (A1) (B1) (A1) (A1) (B2) (B1) (A2) (B1) (A1)

(B2) (A1) (A1) (A2) (B2) (B1) (A1) (B2) (B1) (A1)

(A1) (B2) (A2) (B1) (A1) (B2) (A1) (B1) (A2) (B1)

(B2) (B2) (A2) (A1) (B2) (B1) (A1) (B1) (A1) (A2)

(B2) (B1) (A2) (A1) (B1) (A1) (B2) (A1) (A1) (B2)

(A1) (B1) (A1)

Harris functional with IExCor= 205 diagonalized for initial guess.
 ExpMin= 1.17D-01 ExpMax= 2.19D+04 ExpMxC= 3.30D+03 IAcc=1 IRadAn= 1 AccDes= 1.00D-06
 HarFok: IExCor= 205 AccDes= 1.00D-06 IRadAn= 1 IDoV=1
 ScaDFX= 1.000000 1.000000 1.000000 1.000000
 SCF Done: E(RHF) = -795.139128689 A.U. after 11 cycles
 Convrg = 0.3552D-08 -V/T = 2.0022
 S**2 = 0.0000
 ExpMin= 1.17D-01 ExpMax= 2.19D+04 ExpMxC= 3.30D+03 IAcc=1 IRadAn= 1 AccDes= 1.00D-06
 HarFok: IExCor= 205 AccDes= 1.00D-06 IRadAn= 1 IDoV=1
 ScaDFX= 1.000000 1.000000 1.000000 1.000000
 NRorb= 70 NOA= 17 NOB= 17 NVA= 53 NVB= 53
 ANorm= 0.1102685799D+01
 E2 = -0.8519133088D+00 EUMP2 = -0.79599104199797D+03
 End of Minotr Frequency-dependent properties file 721 does not exist.

GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad
 Internal Forces: Max 0.005288080 RMS 0.002389049

Step number 3 out of a maximum of 20
 All quantities printed in internal units (Hartrees-Bohrs-Radians)
 Trust test= 1.21D+00 RLast= 8.24D-02 DXMaxT set to 3.06D-01
 Eigenvalues --- 0.10245 0.25000 0.25000 0.25000 0.33303
 Eigenvalues --- 0.38794 0.42872 0.48258 0.551561000.00000

Quartic linear search produced a step of 0.22834.
 Iteration 1 RMS(Cart)= 0.02508978 RMS(Int)= 0.00021363
 Iteration 2 RMS(Cart)= 0.00016807 RMS(Int)= 0.00013234
 Iteration 3 RMS(Cart)= 0.00000000 RMS(Int)= 0.00013234

Variable	Old X	-DE/DX	Delta X	Delta X	Delta X	New X
		(Linear)	(Quad)	(Total)		
R1	2.99988	0.00137	-0.00584	0.00291	-0.00293	2.99695
R2	3.13532	0.00329	-0.00253	0.00836	0.00583	3.14115
R3	2.99988	0.00137	-0.00584	0.00291	-0.00293	2.99695
R4	3.13532	0.00329	-0.00253	0.00836	0.00583	3.14115
A1	1.51478	0.00035	0.00231	0.00322	0.00571	1.52049
A2	1.82239	-0.00529	-0.01275	-0.01665	-0.02942	1.79297
A3	1.51478	0.00035	0.00231	0.00322	0.00571	1.52049
A4	1.51478	0.00035	0.00231	0.00322	0.00571	1.52049
A5	2.95862	0.00178	0.00944	0.01249	0.02171	2.98033
A6	1.51478	0.00035	0.00231	0.00322	0.00571	1.52049

Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum Force	0.005288	0.000450	NO
RMS Force	0.002389	0.000300	NO
Maximum Displacement	0.043853	0.001800	NO
RMS Displacement	0.025096	0.001200	NO

GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad

Distance matrix (angstroms):

	1	2	3	4	5
1 S	0.000000				
2 F	1.585920	0.000000			
3 F	1.662225	2.238973	0.000000		
4 F	1.585920	2.477642	2.238973	0.000000	
5 F	1.662225	2.238973	3.313649	2.238973	0.000000

Framework group C2V[C2(S),SGV(F2),SGV'(F2)]

Deg. of freedom 4

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	16	0	0.000000	0.000000	0.389099
2	9	0	0.000000	1.238821	-0.601085
3	9	0	-1.656824	0.000000	0.255219
4	9	0	0.000000	-1.238821	-0.601085
5	9	0	1.656824	0.000000	0.255219

Rotational constants (GHZ): 6.3688152 4.0319661 3.1077945

79 basis functions, 164 primitive gaussians, 79 cartesian basis functions

26 alpha electrons 26 beta electrons

nuclear repulsion energy 294.5960357296 Hartrees.

NAtoms= 5 NActive= 5 NUniq= 3 SFac= 3.59D+00 NATfMM= 60 Big=F

Initial guess read from the read-write file:

Initial guess orbital symmetries:

Occupied (A1) (B2) (A1) (A1) (B1) (A1) (B2) (B1) (A1) (A1)
 (B2) (B1) (A1) (A1) (B2) (B1) (A1) (A2) (B1) (B2)

(A1) (B2) (A1) (B1) (A2) (A1)
 Virtual (B2) (A1) (B1) (A1) (A1) (B2) (B1) (A2) (B1) (A1)
 (B2) (A1) (A1) (A2) (B2) (B1) (A1) (B2) (B1) (A1)
 (B2) (A1) (A2) (B1) (A1) (B2) (A1) (B1) (A2) (B1)
 (B2) (B2) (A2) (A1) (B2) (B1) (A1) (A1) (B1) (A2)
 (B2) (A2) (B1) (A1) (B1) (A1) (B2) (A1) (A1) (B2)
 (A1) (B1) (A1)
 Harris functional with IExCor= 205 diagonalized for initial guess.
 ExpMin= 1.17D-01 ExpMax= 2.19D+04 ExpMxC= 3.30D+03 IAcc=1 IRadAn= 1 AccDes= 1.00D-06
 HarFok: IExCor= 205 AccDes= 1.00D-06 IRadAn= 1 IDoV=1
 ScaDFX= 1.000000 1.000000 1.000000 1.000000
 SCF Done: E(RHF) = -795.139084950 A.U. after 10 cycles
 Conv = 0.3494D-08 -V/T = 2.0022
 S**2 = 0.0000
 ExpMin= 1.17D-01 ExpMax= 2.19D+04 ExpMxC= 3.30D+03 IAcc=1 IRadAn= 1 AccDes= 1.00D-06
 HarFok: IExCor= 205 AccDes= 1.00D-06 IRadAn= 1 IDoV=1
 ScaDFX= 1.000000 1.000000 1.000000 1.000000
 NROrb= 70 NOA= 17 NOB= 17 NVA= 53 NVB= 53
 ANorm= 0.1102756948D+01
 E2 = -0.8521025616D+00 EUMP2 = -0.79599118751175D+03
 End of Minotr Frequency-dependent properties file 721 does not exist.

GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad
 Internal Forces: Max 0.001843952 RMS 0.001168175
 Step number 4 out of a maximum of 20
 All quantities printed in internal units (Hartrees-Bohrs-Radians)
 Trust test= 1.19D+00 RLast= 3.94D-02 DXMaxT set to 3.06D-01
 Eigenvalues --- 0.10954 0.25000 0.25000 0.25000 0.33294
 Eigenvalues --- 0.38794 0.39406 0.48258 0.487871000.00000
 Quartic linear search produced a step of 0.28714.
 Iteration 1 RMS(Cart)= 0.00606178 RMS(Int)= 0.00002579
 Iteration 2 RMS(Cart)= 0.00001357 RMS(Int)= 0.00002325
 Iteration 3 RMS(Cart)= 0.00000000 RMS(Int)= 0.00002325
 Variable Old X -DE/DX Delta X Delta X Delta X New X
 (Linear) (Quad) (Total)
 R1 2.99695 0.00149 -0.00084 0.00327 0.00243 2.99938
 R2 3.14115 0.00184 0.00167 0.00326 0.00493 3.14608
 R3 2.99695 0.00149 -0.00084 0.00327 0.00243 2.99938
 R4 3.14115 0.00184 0.00167 0.00326 0.00493 3.14608
 A1 1.52049 -0.00007 0.00164 -0.00099 0.00068 1.52117
 A2 1.79297 -0.00155 -0.00845 0.00028 -0.00817 1.78480
 A3 1.52049 -0.00007 0.00164 -0.00099 0.00068 1.52117
 A4 1.52049 -0.00007 0.00164 -0.00099 0.00068 1.52117
 A5 2.98033 -0.00008 0.00624 -0.00320 0.00300 2.98333
 A6 1.52049 -0.00007 0.00164 -0.00099 0.00068 1.52117
 Item Value Threshold Converged?
 Maximum Force 0.001844 0.000450 NO
 RMS Force 0.001168 0.000300 NO
 Maximum Displacement 0.010085 0.001800 NO
 RMS Displacement 0.006068 0.001200 NO
 GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad

Distance matrix (angstroms):
 1 2 3 4 5
 1 S 0.000000
 2 F 1.587203 0.000000
 3 F 1.664834 2.242482 0.000000
 4 F 1.587203 2.471531 2.242482 0.000000
 5 F 1.664834 2.242482 3.319249 2.242482 0.000000
 Framework group C2V[C2(S),SGV(F2),SGV'(F2)]
 Deg. of freedom 4

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	16	0	0.000000	0.000000	0.390337
2	9	0	0.000000	1.235765	-0.605704
3	9	0	-1.659625	0.000000	0.258737
4	9	0	0.000000	-1.235765	-0.605704
5	9	0	1.659625	0.000000	0.258737

Rotational constants (GHZ): 6.3668868 4.0107127 3.1065416
 79 basis functions, 164 primitive gaussians, 79 cartesian basis functions

26 alpha electrons 26 beta electrons
nuclear repulsion energy 294.2757140729 Hartrees.
NAtoms= 5 NActive= 5 NUniq= 3 SFac= 3.59D+00 NAtFMM= 60 Big=F
Initial guess read from the read-write file:
Initial guess orbital symmetries:
Occupied (A1) (B2) (A1) (A1) (B1) (A1) (B2) (B1) (A1) (A1)
(B2) (B1) (A1) (A1) (B2) (B1) (A1) (A2) (B1) (A1)
(B2) (B2) (A1) (B1) (A2) (A1)
Virtual (B2) (A1) (B1) (A1) (A1) (B2) (B1) (A2) (B1) (A1)
(B2) (A1) (A1) (A2) (B2) (A1) (B1) (B2) (A1) (B1)
(B2) (A1) (A2) (B1) (A1) (B2) (A1) (B1) (A2) (B2)
(B1) (A2) (B2) (A1) (B2) (B1) (A1) (A1) (A2) (B1)
(B2) (A2) (B1) (A1) (B1) (A1) (B2) (A1) (A1) (B2)
(A1) (B1) (A1)
SCF Done: E(RHF) = -795.138687133 A.U. after 10 cycles
Conv = 0.2663D-08 -V/T = 2.0022
S**2 = 0.0000
ExpMin= 1.17D-01 ExpMax= 2.19D+04 ExpMxC= 3.30D+03 IAcc=1 IRadAn= 1 AccDes= 1.00D-06
HarFok: IExCor= 205 AccDes= 1.00D-06 IRadAn= 1 IDoV=1
ScaDFX= 1.000000 1.000000 1.000000 1.000000
NROrb= 70 NOA= 17 NOB= 17 NVA= 53 NVB= 53
ANorm= 0.1102908932D+01
E2 = -0.8525215799D+00 EUMP2 = -0.79599120871271D+03
End of Minotr Frequency-dependent properties file 721 does not exist.

GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad

Internal Forces: Max 0.000319079 RMS 0.000203190

Step number 5 out of a maximum of 20

All quantities printed in internal units (Hartrees-Bohrs-Radians)

Trust test= 1.10D+00 RLast= 1.17D-02 DXMaxT set to 3.06D-01

Eigenvalues --- 0.11274 0.25000 0.25000 0.25000 0.33299

Eigenvalues --- 0.35062 0.38794 0.45313 0.482581000.00000

Quartic linear search produced a step of 0.14640.

Iteration 1 RMS(Cart)= 0.00055453 RMS(Int)= 0.00000042

Iteration 2 RMS(Cart)= 0.00000010 RMS(Int)= 0.00000041

Variable Old X -DE/DX Delta X Delta X Delta X New X

		(Linear)	(Quad)	(Total)		
R1	2.99938	0.00032	0.00036	0.00048	0.00084	3.00022
R2	3.14608	0.00032	0.00072	0.00023	0.00096	3.14704
R3	2.99938	0.00032	0.00036	0.00048	0.00084	3.00022
R4	3.14608	0.00032	0.00072	0.00023	0.00096	3.14704
A1	1.52117	-0.00002	0.00010	-0.00024	-0.00014	1.52103
A2	1.78480	-0.00004	-0.00120	0.00127	0.00007	1.78487
A3	1.52117	-0.00002	0.00010	-0.00024	-0.00014	1.52103
A4	1.52117	-0.00002	0.00010	-0.00024	-0.00014	1.52103
A5	2.98333	-0.00006	0.00044	-0.00090	-0.00046	2.98287
A6	1.52117	-0.00002	0.00010	-0.00024	-0.00014	1.52103

Item Value Threshold Converged?

Maximum Force 0.000319 0.000450 YES

RMS Force 0.000203 0.000300 YES

Maximum Displacement 0.000919 0.001800 YES

RMS Displacement 0.000555 0.001200 YES

Optimization completed.

-- Stationary point found.

! Optimized Parameters !
! (Angstroms and Degrees) !

! Name	Definition	Value	Derivative	Info.	!
! R1	R(1,2)	1.5872	-DE/DX =	0.0003	!
! R2	R(1,3)	1.6648	-DE/DX =	0.0003	!
! R3	R(1,4)	1.5872	-DE/DX =	0.0003	!
! R4	R(1,5)	1.6648	-DE/DX =	0.0003	!
! A1	A(2,1,3)	87.1566	-DE/DX =	0.0	!
! A2	A(2,1,4)	102.2616	-DE/DX =	0.0	!
! A3	A(2,1,5)	87.1566	-DE/DX =	0.0	!
! A4	A(3,1,4)	87.1566	-DE/DX =	0.0	!
! A5	A(3,1,5)	170.9324	-DE/DX =	-0.0001	!
! A6	A(4,1,5)	87.1566	-DE/DX =	0.0	!

GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad

Distance matrix (angstroms):

```

      1      2      3      4      5
1 S  0.000000
2 F  1.587203  0.000000
3 F  1.664834  2.242482  0.000000
4 F  1.587203  2.471531  2.242482  0.000000
5 F  1.664834  2.242482  3.319249  2.242482  0.000000
Framework group C2V[C2(S),SGV(F2),SGV'(F2)]
Deg. of freedom 4

```

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	16	0	0.000000	0.000000	0.390337
2	9	0	0.000000	1.235765	-0.605704
3	9	0	-1.659625	0.000000	0.258737
4	9	0	0.000000	-1.235765	-0.605704
5	9	0	1.659625	0.000000	0.258737

Rotational constants (GHZ): 6.3668868 4.0107127 3.1065416

Population analysis using the MP2 density.

Orbital symmetries:

Occupied (A1) (B2) (A1) (A1) (B1) (A1) (B2) (B1) (A1) (A1)
(B2) (B1) (A1) (A1) (B2) (B1) (A1) (A2) (A1) (B1)
(B2) (B2) (A1) (B1) (A2) (A1)

Virtual (B2) (A1) (B1) (A1) (A1) (B2) (B1) (A2) (B1) (A1)
(B2) (A1) (A1) (A2) (B2) (A1) (B1) (A1) (B2) (B1)
(B2) (A1) (A2) (B1) (A1) (B2) (A1) (B1) (A2) (B2)
(B1) (A2) (B2) (A1) (B2) (B1) (A1) (A1) (A2) (B1)
(B2) (A2) (B1) (A1) (B1) (A1) (B2) (A1) (A1) (B2)
(A1) (B1) (A1)

The electronic state is 1-A1.

```

Alpha occ. eigenvalues -- -92.32358 -26.40057 -26.40056 -26.31180 -26.31180
Alpha occ. eigenvalues -- -9.28560 -6.96681 -6.96668 -6.96340 -1.74439
Alpha occ. eigenvalues -- -1.68135 -1.60529 -1.58994 -1.05780 -0.84145
Alpha occ. eigenvalues -- -0.83696 -0.81961 -0.76977 -0.71751 -0.71729
Alpha occ. eigenvalues -- -0.71669 -0.64917 -0.64726 -0.64205 -0.63539
Alpha occ. eigenvalues -- -0.50986
Alpha virt. eigenvalues -- 0.07850 0.18815 0.24257 0.40725 0.46481
Alpha virt. eigenvalues -- 0.47554 0.47754 0.77939 0.80583 0.81699
Alpha virt. eigenvalues -- 1.06141 1.10184 1.36320 1.38993 1.39328
Alpha virt. eigenvalues -- 1.42251 1.42436 1.48621 1.48670 1.49121
Alpha virt. eigenvalues -- 1.60103 1.60458 1.66254 1.73041 1.73686
Alpha virt. eigenvalues -- 1.74587 2.00943 2.01028 2.01083 2.02522
Alpha virt. eigenvalues -- 2.03379 2.08287 2.09444 2.12125 2.13547
Alpha virt. eigenvalues -- 2.14451 2.27056 2.28314 2.30045 2.30210
Alpha virt. eigenvalues -- 2.31687 2.36381 2.37407 2.44670 2.75544
Alpha virt. eigenvalues -- 2.78408 3.10325 3.18418 4.17987 4.29489
Alpha virt. eigenvalues -- 4.47004 4.79057 5.29975

```

Condensed to atoms (all electrons):

Mulliken atomic charges:

```

1
1 S  1.457127
2 F  -0.312270
3 F  -0.416293
4 F  -0.312270
5 F  -0.416293

```

Sum of Mulliken charges= 0.00000

Atomic charges with hydrogens summed into heavy atoms:

```

1
1 S  1.457127
2 F  -0.312270
3 F  -0.416293
4 F  -0.312270
5 F  -0.416293

```

Sum of Mulliken charges= 0.00000

Electronic spatial extent (au): <R**2>= 385.2617

Charge= 0.0000 electrons

Dipole moment (field-independent basis, Debye):
X= 0.0000 Y= 0.0000 Z= 0.9626 Tot= 0.9626

Final structure in terms of initial Z-matrix:

S
F,1,B1
F,1,B2,2,A1
F,1,B3,2,A2,3,D1,0
F,1,B4,2,A3,3,D2,0

Variables:

B1=1.58720316
B2=1.66483417
B3=1.58720316
B4=1.66483417
A1=87.15663819
A2=102.26157478
A3=87.15663819
D1=86.46716907
D2=172.93433814

Job cpu time: 0 days 0 hours 1 minutes 19.0 seconds.

File lengths (MBytes): RWF= 16 Int= 0 D2E= 0 Chk= 7 Scr= 1

Normal termination of Gaussian 03 at Mon Jan 23 17:23:01 2006.

Link1: Proceeding to internal job step number 2.

#T Geom=AllCheck Guess=Read SCRF=Check Test GenChk RMP2(FC)/6-31G(d) F
req

Title Card Required

Redundant internal coordinates taken from checkpoint file:

1a.chk

Charge = 0 Multiplicity = 1

S,0,-0.0380916692,0.3124677044,-0.2308165708

F,0,-0.0293183906,0.2405000984,1.3547298831

F,0,1.6221793324,0.407951982,-0.1529978244

F,0,0.1475353896,-1.2102395466,-0.6383936641

F,0,-1.6726778084,0.0062893249,-0.1529978244

Recover connectivity data from disk.

GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad

Initialization pass.

! Initial Parameters !
! (Angstroms and Degrees) !

! Name	Definition	Value	Derivative Info.	!
! R1	R(1,2)	1.5872	calculate D2E/DX2 analytically !	
! R2	R(1,3)	1.6648	calculate D2E/DX2 analytically !	
! R3	R(1,4)	1.5872	calculate D2E/DX2 analytically !	
! R4	R(1,5)	1.6648	calculate D2E/DX2 analytically !	
! A1	A(2,1,3)	87.1566	calculate D2E/DX2 analytically !	
! A2	A(2,1,4)	102.2616	calculate D2E/DX2 analytically !	
! A3	A(2,1,5)	87.1566	calculate D2E/DX2 analytically !	
! A4	A(3,1,4)	87.1566	calculate D2E/DX2 analytically !	
! A5	A(3,1,5)	170.9324	calculate D2E/DX2 analytically !	
! A6	A(4,1,5)	87.1566	calculate D2E/DX2 analytically !	

Number of steps in this run= 2 maximum allowed number of steps= 2.

GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad

Distance matrix (angstroms):

	1	2	3	4	5
1 S	0.000000				
2 F	1.587203	0.000000			
3 F	1.664834	2.242482	0.000000		
4 F	1.587203	2.471531	2.242482	0.000000	
5 F	1.664834	2.242482	3.319249	2.242482	0.000000

Framework group C2V[C2(S),SGV(F2),SGV'(F2)]

Deg. of freedom 4

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	16	0	0.000000	0.000000	0.390337
2	9	0	0.000000	1.235765	-0.605704
3	9	0	-1.659625	0.000000	0.258737
4	9	0	0.000000	-1.235765	-0.605704
5	9	0	1.659625	0.000000	0.258737

Rotational constants (GHZ): 6.3668868 4.0107127 3.1065416
79 basis functions, 164 primitive gaussians, 79 cartesian basis functions
26 alpha electrons 26 beta electrons
nuclear repulsion energy 294.2757140729 Hartrees.
NAtoms= 5 NActive= 5 NUniq= 3 SFac= 3.59D+00 NatFMM= 60 Big=F
Initial guess read from the checkpoint file:

1a.chk

Initial guess orbital symmetries:

Occupied (A1) (B2) (A1) (A1) (B1) (A1) (B2) (B1) (A1) (A1) (A1) (B1) (A1) (A1) (B2) (B1) (A1) (A2) (A1) (B1) (B2) (B2) (A1) (B1) (A2) (A1)

Virtual (B2) (A1) (B1) (A1) (A1) (B2) (B1) (A2) (B1) (A1) (B2) (A1) (A1) (A2) (B2) (A1) (B1) (A1) (B2) (B1) (B2) (A1) (A2) (B1) (A1) (B2) (A1) (B1) (A2) (B2) (B1) (A2) (B2) (A1) (B2) (B1) (A1) (A1) (A2) (B1) (B2) (A2) (B1) (A1) (B1) (A1) (B2) (A1) (A1) (B2) (A1) (B1) (A1)

SCF Done: E(RHF) = -795.138687133 A.U. after 1 cycles

Conv = 0.1956D-09 -V/T = 2.0022

S**2 = 0.0000

ExpMin= 1.17D-01 ExpMax= 2.19D+04 ExpMxC= 3.30D+03 IAcc=1 IRadAn= 1 AccDes= 1.00D-06

HarFok: IExCor= 205 AccDes= 1.00D-06 IRadAn= 1 IDoV=1

ScaDFX= 1.000000 1.000000 1.000000 1.000000

NRorb= 70 NOA= 17 NOB= 17 NVA= 53 NVB= 53

Permanent disk used for amplitudes= 2346734 words.

Estimated scratch disk usage= 12547891 words.

Actual scratch disk usage= 8355635 words.

ANorm= 0.1102908932D+01

E2 = -0.8525215794D+00 EUMP2 = -0.79599120871223D+03

End of Minotr Frequency-dependent properties file 721 does not exist.

MDV= 6291456.

Discarding MO integrals.

WUsed= 4122593 WInt= 51616 WEnd= 8204288

Dk804= 3870802. Dk1111= 0. Dk1112= 13511290.

MaxDsk= 262144000 LAFull= 3797768 DskLim= 262144000.

NUsed= 56851015. 48088651. 34716426. 35868892. 30289509. 26569920.

Semi-Direct transformation.

ModeAB= 4 MOrb= 26 LenV= 6071598

LASXX= 4746443 LTotXX= 4746443 LenRXX= 9726405

LTotAB= 4979962 MaxLAS= 3267914 LenRXY= 0

NonZer= 14472848 LenScr= 24809472 LnRSAl= 3267914

LnScr1= 5879808 LExtra= 4343699 Total= 48027298

MaxDsk= 262144000 SrtSym= T ITran= 4

JobTyp=0 Pass 1: I= 1 to 26.

(rs|ai) integrals will be sorted in core.

ANorm= 0.1559748769D+01

E2= -0.8525215794D+00 EUMP2= -0.79599120871223D+03

Petite list used in FoFDir.

MinBra= 0 MaxBra= 2 Meth= 1.

IRaf= 0 NMat= 1 IRICut= 1 DoRegI=T DoRaf=F ISym2E= 1 JSym2E=1.

End of Minotr Frequency-dependent properties file 721 does not exist.

Symmetrizing basis deriv contribution to polar:

IMax=3 JMax=2 DiffMx= 0.00D+00

Would need an additional 4127415 words for in-memory AO integral storage.

Petite list used in FoFDir.

MinBra= 0 MaxBra= 2 Meth= 1.

IRaf= 0 NMat= 352 IRICut= 352 DoRegI=T DoRaf=T ISym2E=-1 JSym2E=1.

Raf turned off since only 0.00% of shell-pairs survive.

Discarding MO integrals.

Population analysis using the MP2 density.

Orbital symmetries:

Occupied (A1) (B2) (A1) (A1) (B1) (A1) (B2) (B1) (A1) (A1)
(B2) (B1) (A1) (A1) (B2) (B1) (A1) (A2) (A1) (B1)
(B2) (B2) (A1) (B1) (A2) (A1)

Virtual (B2) (A1) (B1) (A1) (A1) (B2) (B1) (A2) (B1) (A1)
(B2) (A1) (A1) (A2) (B2) (A1) (B1) (A1) (B2) (B1)
(B2) (A1) (A2) (B1) (A1) (B2) (A1) (B1) (A2) (B2)
(B1) (A2) (B2) (A1) (B2) (B1) (A1) (A1) (A2) (B1)
(B2) (A2) (B1) (A1) (B1) (A1) (B2) (A1) (A1) (B2)
(A1) (B1) (A1)

The electronic state is 1-A1.

Alpha occ. eigenvalues -- -92.32358 -26.40057 -26.40056 -26.31180 -26.31180
Alpha occ. eigenvalues -- -9.28560 -6.96681 -6.96668 -6.96340 -1.74439
Alpha occ. eigenvalues -- -1.68135 -1.60529 -1.58994 -1.05780 -0.84145
Alpha occ. eigenvalues -- -0.83696 -0.81961 -0.76977 -0.71751 -0.71729
Alpha occ. eigenvalues -- -0.71669 -0.64917 -0.64726 -0.64205 -0.63539
Alpha occ. eigenvalues -- -0.50986
Alpha virt. eigenvalues -- 0.07850 0.18815 0.24257 0.40725 0.46481
Alpha virt. eigenvalues -- 0.47554 0.47754 0.77939 0.80583 0.81699
Alpha virt. eigenvalues -- 1.06141 1.10184 1.36320 1.38993 1.39328
Alpha virt. eigenvalues -- 1.42251 1.42436 1.48621 1.48670 1.49121
Alpha virt. eigenvalues -- 1.60103 1.60458 1.66254 1.73041 1.73686
Alpha virt. eigenvalues -- 1.74587 2.00943 2.01028 2.01083 2.02522
Alpha virt. eigenvalues -- 2.03379 2.08287 2.09444 2.12125 2.13547
Alpha virt. eigenvalues -- 2.14451 2.27056 2.28314 2.30045 2.30210
Alpha virt. eigenvalues -- 2.31687 2.36381 2.37407 2.44670 2.75544
Alpha virt. eigenvalues -- 2.78408 3.10325 3.18418 4.17987 4.29489
Alpha virt. eigenvalues -- 4.47004 4.79057 5.29975

Condensed to atoms (all electrons):

Mulliken atomic charges:

1
1 S 1.457127
2 F -0.312270
3 F -0.416293
4 F -0.312270
5 F -0.416293

Sum of Mulliken charges= 0.00000

Atomic charges with hydrogens summed into heavy atoms:

1
1 S 1.457127
2 F -0.312270
3 F -0.416293
4 F -0.312270
5 F -0.416293

Sum of Mulliken charges= 0.00000

APT atomic charges:

1
1 S 2.328247
2 F -0.503490
3 F -0.660633
4 F -0.503490
5 F -0.660633

Sum of APT charges= 0.00000

APT Atomic charges with hydrogens summed into heavy atoms:

1
1 S 2.328247
2 F -0.503490
3 F -0.660633
4 F -0.503490
5 F -0.660633

Sum of APT charges= 0.00000

Electronic spatial extent (au): <R**2>= 385.2617

Charge= 0.0000 electrons

Dipole moment (field-independent basis, Debye):

X= 0.0000 Y= 0.0000 Z= 0.9626 Tot= 0.9626

Exact polarizability: 26.918 0.000 21.659 0.000 0.000 16.759

Approx polarizability: 22.404 0.000 19.642 0.000 0.000 14.790

Full mass-weighted force constant matrix:

Low frequencies --- -13.4190 -12.8308 -11.8550 -0.0016 0.0019 0.0019

Low frequencies --- 198.6356 347.9369 457.1701

Diagonal vibrational polarizability:

21.3352392 8.1401479 6.8373762

Harmonic frequencies (cm⁻¹), IR intensities (KM/Mole), Raman scattering activities (A⁴/AMU), depolarization ratios for plane and unpolarized incident light, reduced masses (AMU), force constants (mDyne/A), and normal coordinates:

	1			2			3		
	A1			B2			A2		
Frequencies --	198.6356					347.9368			457.1701
Red. masses --	19.0013					20.7843			18.9984
Frc consts --	0.4417					1.4825			2.3395
IR Inten --	0.5080					11.6605			0.0000
Atom AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 16	0.00	0.00	0.01	0.00	0.37	0.00	0.00	0.00	0.00
2 9	0.00	0.36	0.42	0.00	0.27	-0.15	0.57	0.00	0.00
3 9	0.05	0.00	-0.44	0.00	-0.58	0.00	0.00	-0.42	0.00
4 9	0.00	-0.36	0.42	0.00	0.27	0.15	-0.57	0.00	0.00
5 9	-0.05	0.00	-0.44	0.00	-0.58	0.00	0.00	0.42	0.00

	4			5			6		
	A1			B1			A1		
Frequencies --	512.5312					519.1763			609.7495
Red. masses --	21.2509					19.5538			19.0646
Frc consts --	3.2890					3.1054			4.1762
IR Inten --	25.8170					4.4629			2.9219
Atom AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 16	0.00	0.00	0.42	-0.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07
2 9	0.00	-0.51	0.02	0.52	0.00	0.00	0.00	0.13	-0.12
3 9	0.10	0.00	-0.38	-0.35	0.00	0.29	0.68	0.00	0.06
4 9	0.00	0.51	0.02	0.52	0.00	0.00	0.00	-0.13	-0.12
5 9	-0.10	0.00	-0.38	-0.35	0.00	-0.29	-0.68	0.00	0.06

	7			8			9		
	B1			B2			A1		
Frequencies --	842.0541					891.7991			903.8986
Red. masses --	25.0307					22.9991			23.0563
Frc consts --	10.4569					10.7769			11.0989
IR Inten --	550.4000					163.9614			110.3472
Atom AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 16	0.68	0.00	0.00	0.00	0.56	0.00	0.00	0.00	0.56
2 9	-0.07	0.00	0.00	0.00	-0.46	0.37	0.00	0.38	-0.40
3 9	-0.51	0.00	-0.08	0.00	-0.01	0.00	-0.19	0.00	-0.07
4 9	-0.07	0.00	0.00	0.00	-0.46	-0.37	0.00	-0.38	-0.40
5 9	-0.51	0.00	0.08	0.00	-0.01	0.00	0.19	0.00	-0.07

Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.
Zero-point correction= 0.012035 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.016808
Thermal correction to Enthalpy= 0.017752
Thermal correction to Gibbs Free Energy= -0.015793
Sum of electronic and zero-point Energies= -795.979173
Sum of electronic and thermal Energies= -795.974401
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -795.973456
Sum of electronic and thermal Free Energies= -796.007002

GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad

Internal Forces: Max 0.000319080 RMS 0.000203190

Step number 1 out of a maximum of 2

All quantities printed in internal units (Hartrees-Bohrs-Radians)

Second derivative matrix not updated -- analytic derivatives used.

Eigenvalues --- 0.11683 0.21808 0.25834 0.30917 0.32955

Eigenvalues --- 0.40129 0.43679 0.46992 0.506711000.00000

Angle between quadratic step and forces= 11.52 degrees.

Linear search not attempted -- first point.

Iteration 1 RMS(Cart)= 0.00053439 RMS(Int)= 0.00000006

Iteration 2 RMS(Cart)= 0.00000008 RMS(Int)= 0.00000000

Variable	Old X	-DE/DX (Linear)	Delta X (Quad)	Delta X (Total)	Delta X	New X
R1	2.99938	0.00032	0.00000	0.00079	0.00079	3.00017
R2	3.14608	0.00032	0.00000	0.00098	0.00098	3.14706
R3	2.99938	0.00032	0.00000	0.00079	0.00079	3.00017
R4	3.14608	0.00032	0.00000	0.00098	0.00098	3.14706
A1	1.52117	-0.00002	0.00000	-0.00013	-0.00013	1.52104
A2	1.78480	-0.00004	0.00000	0.00002	0.00002	1.78482
A3	1.52117	-0.00002	0.00000	-0.00013	-0.00013	1.52104
A4	1.52117	-0.00002	0.00000	-0.00013	-0.00013	1.52104

A5 2.98333 -0.00006 0.00000 -0.00042 -0.00042 2.98291
 A6 1.52117 -0.00002 0.00000 -0.00013 -0.00013 1.52104
 Item Value Threshold Converged?
 Maximum Force 0.000319 0.000450 YES
 RMS Force 0.000203 0.000300 YES
 Maximum Displacement 0.000939 0.001800 YES
 RMS Displacement 0.000534 0.001200 YES
 Optimization completed.
 -- Stationary point found.

! Optimized Parameters !
 ! (Angstroms and Degrees) !

! Name	Definition	Value	Derivative Info.	!
! R1	R(1,2)	1.5872	-DE/DX = 0.0003	!
! R2	R(1,3)	1.6648	-DE/DX = 0.0003	!
! R3	R(1,4)	1.5872	-DE/DX = 0.0003	!
! R4	R(1,5)	1.6648	-DE/DX = 0.0003	!
! A1	A(2,1,3)	87.1566	-DE/DX = 0.0	!
! A2	A(2,1,4)	102.2616	-DE/DX = 0.0	!
! A3	A(2,1,5)	87.1566	-DE/DX = 0.0	!
! A4	A(3,1,4)	87.1566	-DE/DX = 0.0	!
! A5	A(3,1,5)	170.9324	-DE/DX = -0.0001	!
! A6	A(4,1,5)	87.1566	-DE/DX = 0.0	!

GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad

Job cpu time: 0 days 0 hours 4 minutes 40.0 seconds.
 File lengths (MBytes): RWF= 440 Int= 0 D2E= 0 Chk= 7 Scr= 1
 Normal termination of Gaussian 03 at Mon Jan 23 17:27:42 2006.
 Entering Link 1 = C:\G03W\l1.exe PID= 3348.

Gaussian 03: x86-Win32-G03RevB.04 2-Jun-2003
 23-Jan-2006

%chk=1a

Default route: MaxDisk=2000MB

#T MP2/6-31G(D) Density(MP2,Checkpoint) Pop=NPA Test Geom=Checkpoint

Warning! Basis set taken from checkpoint file.

Allyl Cation Natural Population Anal.

Redundant internal coordinates taken from checkpoint file:

1a.chk

Charge = 0 Multiplicity = 1

S,0,-0.0380916692,0.3124677044,-0.2308165708

F,0,-0.0293183906,0.2405000984,1.3547298831

F,0,1.6221793324,0.407951982,-0.1529978244

F,0,0.1475353896,-1.2102395466,-0.6383936641

F,0,-1.6726778084,0.0062893249,-0.1529978244

Recover connectivity data from disk.

Distance matrix (angstroms):

1 2 3 4 5

1 S 0.000000

2 F 1.587203 0.000000

3 F 1.664834 2.242482 0.000000

4 F 1.587203 2.471531 2.242482 0.000000

5 F 1.664834 2.242482 3.319249 2.242482 0.000000

Framework group C2V[C2(S),SGV(F2),SGV'(F2)]

Deg. of freedom 4

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	16	0	0.000000	0.000000	0.390337
2	9	0	0.000000	1.235765	-0.605704
3	9	0	-1.659625	0.000000	0.258737
4	9	0	0.000000	-1.235765	-0.605704

```

5      9      0      1.659625  0.000000  0.258737
-----
Rotational constants (GHZ):  6.3668868  4.0107127  3.1065416
79 basis functions, 164 primitive gaussians, 79 cartesian basis functions
26 alpha electrons 26 beta electrons
nuclear repulsion energy 294.2757140729 Hartrees.
NAtoms= 5 NActive= 5 NUniq= 3 SFac= 3.59D+00 NAtFMM= 60 Big=F
Harris functional with IExCor= 205 diagonalized for initial guess.
ExpMin= 1.17D-01 ExpMax= 2.19D+04 ExpMxC= 3.30D+03 IAcc=1 IRadAn= 1 AccDes= 1.00D-06
HarFok: IExCor= 205 AccDes= 1.00D-06 IRadAn= 1 IDoV=1
ScaDFX= 1.000000 1.000000 1.000000 1.000000
Initial guess orbital symmetries:
  Occupied (A1) (A1) (B2) (B1) (A1) (A1) (B1) (B2) (A1) (A1)
          (B2) (B1) (A1) (A1) (B1) (B2) (A1) (A2) (B1) (A1)
          (B2) (A1) (B2) (B1) (A2) (A1)
  Virtual (B2) (A1) (B1) (A1) (B1) (A1) (B2) (A2) (B1) (A1)
          (B2) (A1) (A1) (A2) (B1) (B2) (A1) (B1) (A1) (B2)
          (A1) (B2) (A2) (B1) (B2) (A1) (A1) (A2) (B1) (B2)
          (B1) (A1) (A2) (B2) (B2) (B1) (A1) (B1) (A2) (B2)
          (A1) (A2) (B1) (A1) (B1) (A1) (B2) (A1) (A1) (B2)
          (A1) (B1) (A1)
The electronic state of the initial guess is 1-A1.
Using densities on the checkpoint file.

*****

Population analysis using the MP2 density.

*****

Orbital symmetries:
  Occupied (A1) (A1) (B2) (B1) (A1) (A1) (B1) (B2) (A1) (A1)
          (B2) (B1) (A1) (A1) (B1) (B2) (A1) (A2) (B1) (A1)
          (B2) (A1) (B2) (B1) (A2) (A1)
  Virtual (B2) (A1) (B1) (A1) (B1) (A1) (B2) (A2) (B1) (A1)
          (B2) (A1) (A1) (A2) (B1) (B2) (A1) (B1) (A1) (B2)
          (A1) (B2) (A2) (B1) (B2) (A1) (A1) (A2) (B1) (B2)
          (B1) (A1) (A2) (B2) (B2) (B1) (A1) (B1) (A2) (B2)
          (A1) (A2) (B1) (A1) (B1) (A1) (B2) (A1) (A1) (B2)
          (A1) (B1) (A1)
The electronic state is 1-A1.
Alpha occ. eigenvalues -- -87.76710 -24.20437 -24.20431 -24.19478 -24.19473
Alpha occ. eigenvalues -- -7.72077 -5.77034 -5.77018 -5.76931 -1.22289
Alpha occ. eigenvalues -- -1.16514 -1.15239 -1.12945 -0.71256 -0.57460
Alpha occ. eigenvalues -- -0.56824 -0.53534 -0.49437 -0.47381 -0.47303
Alpha occ. eigenvalues -- -0.44793 -0.43810 -0.43378 -0.41440 -0.40841
Alpha occ. eigenvalues -- -0.32224
Alpha virt. eigenvalues -- -0.08427 -0.01288 0.02834 0.22088 0.26266
Alpha virt. eigenvalues -- 0.27533 0.28295 0.51344 0.53357 0.56708
Alpha virt. eigenvalues -- 0.78846 0.80995 0.97226 0.98587 1.00621
Alpha virt. eigenvalues -- 1.01079 1.01664 1.06290 1.06914 1.07098
Alpha virt. eigenvalues -- 1.16505 1.20597 1.21203 1.29488 1.34112
Alpha virt. eigenvalues -- 1.34752 1.60634 1.61619 1.62025 1.63695
Alpha virt. eigenvalues -- 1.65284 1.69085 1.69104 1.70807 1.72509
Alpha virt. eigenvalues -- 1.72746 1.85592 1.87541 1.88295 1.88360
Alpha virt. eigenvalues -- 1.88950 1.92963 1.94735 2.06227 2.29207
Alpha virt. eigenvalues -- 2.36809 2.67462 2.72867 3.64094 3.78952
Alpha virt. eigenvalues -- 4.07150 4.24943 4.80629
APT atomic charges:
1
1 S 2.328247
2 F -0.503490
3 F -0.660633
4 F -0.503490
5 F -0.660633
Sum of APT charges= 0.00000
APT Atomic charges with hydrogens summed into heavy atoms:
1
1 S 2.328247
2 F -0.503490
3 F -0.660633
4 F -0.503490
5 F -0.660633
Sum of APT charges= 0.00000

```

Electronic spatial extent (au): $\langle R^2 \rangle = 385.2617$

Charge= 0.0000 electrons

Dipole moment (field-independent basis, Debye):

X= 0.0000 Y= 0.0000 Z= 0.9626 Tot= 0.9626

*****Gaussian NBO Version 3.1*****

NATURAL ATOMIC ORBITAL AND
NATURAL BOND ORBITAL ANALYSIS

*****Gaussian NBO Version 3.1*****

/RESON / : Allow strongly delocalized NBO set

Analyzing the MP2 density

Job title: Allyl Cation Natural Population Anal.

Storage needed: 19159 in NPA (6291348 available)

NATURAL POPULATIONS: Natural atomic orbital occupancies

NAO Atom No lang Type(AO) Occupancy

NAO	Atom	No	lang	Type(AO)	Occupancy
1	S	1	S	Cor(1S)	2.00000
2	S	1	S	Cor(2S)	1.99986
3	S	1	S	Val(3S)	1.63796
4	S	1	S	Ryd(4S)	0.02397
5	S	1	S	Ryd(5S)	0.00039
6	S	1	px	Cor(2p)	1.99998
7	S	1	px	Val(3p)	0.57946
8	S	1	px	Ryd(4p)	0.01322
9	S	1	py	Cor(2p)	1.99997
10	S	1	py	Val(3p)	0.51044
11	S	1	py	Ryd(4p)	0.01610
12	S	1	pz	Cor(2p)	1.99999
13	S	1	pz	Val(3p)	1.03285
14	S	1	pz	Ryd(4p)	0.01190
15	S	1	dxy	Ryd(3d)	0.02357
16	S	1	dxz	Ryd(3d)	0.02273
17	S	1	dyz	Ryd(3d)	0.02281
18	S	1	dx2y2	Ryd(3d)	0.03984
19	S	1	dz2	Ryd(3d)	0.02600
20	F	2	S	Cor(1S)	1.99989
21	F	2	S	Val(2S)	1.91826
22	F	2	S	Ryd(3S)	0.00757
23	F	2	S	Ryd(4S)	0.00084
24	F	2	px	Val(2p)	1.94563
25	F	2	px	Ryd(3p)	0.01509
26	F	2	py	Val(2p)	1.73384
27	F	2	py	Ryd(3p)	0.01027
28	F	2	pz	Val(2p)	1.79626
29	F	2	pz	Ryd(3p)	0.01204
30	F	2	dxy	Ryd(3d)	0.00546
31	F	2	dxz	Ryd(3d)	0.00483
32	F	2	dyz	Ryd(3d)	0.00695
33	F	2	dx2y2	Ryd(3d)	0.00580
34	F	2	dz2	Ryd(3d)	0.00597
35	F	3	S	Cor(1S)	1.99991
36	F	3	S	Val(2S)	1.93374
37	F	3	S	Ryd(3S)	0.00771
38	F	3	S	Ryd(4S)	0.00051
39	F	3	px	Val(2p)	1.68042
40	F	3	px	Ryd(3p)	0.00970
41	F	3	py	Val(2p)	1.91888
42	F	3	py	Ryd(3p)	0.01498
43	F	3	pz	Val(2p)	1.94694
44	F	3	pz	Ryd(3p)	0.01560
45	F	3	dxy	Ryd(3d)	0.00537
46	F	3	dxz	Ryd(3d)	0.00529
47	F	3	dyz	Ryd(3d)	0.00370
48	F	3	dx2y2	Ryd(3d)	0.00416
49	F	3	dz2	Ryd(3d)	0.00388
50	F	4	S	Cor(1S)	1.99989

51	F	4	S	Val(2S)	1.91826
52	F	4	S	Ryd(3S)	0.00757
53	F	4	S	Ryd(4S)	0.00084
54	F	4	px	Val(2p)	1.94563
55	F	4	px	Ryd(3p)	0.01509
56	F	4	py	Val(2p)	1.73384
57	F	4	py	Ryd(3p)	0.01027
58	F	4	pz	Val(2p)	1.79626
59	F	4	pz	Ryd(3p)	0.01204
60	F	4	dxy	Ryd(3d)	0.00546
61	F	4	dxz	Ryd(3d)	0.00483
62	F	4	dyz	Ryd(3d)	0.00695
63	F	4	dx2y2	Ryd(3d)	0.00580
64	F	4	dz2	Ryd(3d)	0.00597
65	F	5	S	Cor(1S)	1.99991
66	F	5	S	Val(2S)	1.93374
67	F	5	S	Ryd(3S)	0.00771
68	F	5	S	Ryd(4S)	0.00051
69	F	5	px	Val(2p)	1.68042
70	F	5	px	Ryd(3p)	0.00970
71	F	5	py	Val(2p)	1.91888
72	F	5	py	Ryd(3p)	0.01498
73	F	5	pz	Val(2p)	1.94694
74	F	5	pz	Ryd(3p)	0.01560
75	F	5	dxy	Ryd(3d)	0.00537
76	F	5	dxz	Ryd(3d)	0.00529
77	F	5	dyz	Ryd(3d)	0.00370
78	F	5	dx2y2	Ryd(3d)	0.00416
79	F	5	dz2	Ryd(3d)	0.00388

Summary of Natural Population Analysis:

Natural Population						
Atom No	Charge	Core	Valence	Rydberg	Total	
S	1	2.03897	9.99979	3.76071	0.20053	13.96103
F	2	-0.46870	1.99989	7.39399	0.07482	9.46870
F	3	-0.55078	1.99991	7.47998	0.07089	9.55078
F	4	-0.46870	1.99989	7.39399	0.07482	9.46870
F	5	-0.55078	1.99991	7.47998	0.07089	9.55078
=====						
* Total *	0.00000	17.99939	33.50865	0.49196		52.00000

Natural Population	
Core	17.99939 (99.9966% of 18)
Valence	33.50865 (98.5548% of 34)
Natural Minimal Basis	51.50804 (99.0539% of 52)
Natural Rydberg Basis	0.49196 (0.9461% of 52)

Atom No	Natural Electron Configuration
S 1	[core]3S(1.64)3p(2.12)4S(0.02)3d(0.13)4p(0.04)
F 2	[core]2S(1.92)2p(5.48)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.03)
F 3	[core]2S(1.93)2p(5.55)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.02)
F 4	[core]2S(1.92)2p(5.48)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.03)
F 5	[core]2S(1.93)2p(5.55)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.02)

NBO analysis skipped by request.

This type of calculation cannot be archived.

Job cpu time: 0 days 0 hours 0 minutes 3.0 seconds.
 File lengths (MBytes): RWF= 11 Int= 0 D2E= 0 Chk= 7 Scr= 1
 Normal termination of Gaussian 03 at Mon Jan 23 17:27:45 2006.
 Entering Link 1 = C:\G03W\l1.exe PID= 2588.

Cite this work as:
Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

```
*****  
Gaussian 03: x86-Win32-G03RevB.04 2-Jun-2003  
23-Jan-2006  
*****  
%chk=1a  
%nosave  
Default route: MaxDisk=2000MB  
-----
```

(Fukuda ve diğeri, 2006)

BÖLÜM 5. ÇALIŞILAN MOLEKÜLLERİN KUANTUM MEKANİKSEL HESAPLANMASI

Bu çalışmada SF₄, SF₄O, PCl₄F, PCl₃F₂, PCl₂F₃, PCIF₄ moleküllerinin farklı izomerlerinin HOMO, LUMO enerjileri, elektronik ve sıfır nokta enerjileri, dipol moment, polarlanabilirliği, bağ uzunlukları, bağ açıları, Mulliken atom yükleri, NBO analizi hesaplamaları metotları ile yapılmıştır.

5.1. SF₄ Molekülünün Kuantum Mekaniksel İncelenmesi

Beş elektron çifti kuralına göre, beş elektron çiftinin hepsi de bağ elektronu ise, molekül üçgen çift piramit şeklindedir. Bu yapıya fosforpentaflorür (PF₄) örnek olarak verilebilir. Üçgen çift piramidin geometrisi düzgün dörtyüzlü veya düzgün sekizyüzlü kadar yüksek değildir. Bu yapıda farklı bağ açıları vardır. Bağ açılarının altısı 90°, üçü 120° dir. Bu nedenle geometri ekvator düzlemi (üç konum) ve eksen doğrultusu (iki konum) olmak üzere iki bölgede incelenir.

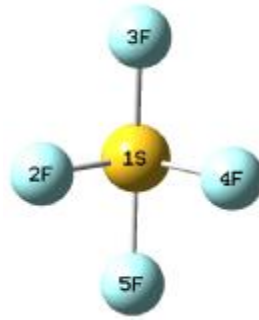
SF₄ molekülünde merkez atomunun çevresinde bir ortaklanmamış elektron çifti (OEÇ) ve dört bağ elektron çifti (BEÇ) vardır. Molekülün şekli üçgen çift piramitteki ortaklanmamış elektron çiftinin konumuna bağlıdır. Ortaklanmamış elektron çifti ekvator düzlemindeki veya eksen doğrultusundaki konumlardan birine yerleştirilebilir. Buna göre SF₄ molekülünün iki tane izomeri vardır.

5.1.1 SF₄ Molekülünün 1A izomerinin kuantum mekaniksel incelenmesi

SF₄' ün izomeri olan 1A molekülünde, ortaklanmamış elektron çifti ekvator bölgesinde olsun (Şekil 5.1). Tablo 5.1.' de SF₄ molekülünün 1A izomerinin MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G (d,p) metoduna göre hesaplanan elektronik ve geometrik özellikleri görülmektedir.

MP2/6-31G (d) metoduna göre ekvator düzleminde bulunan flor atomu ile kükürt atomu (1S-2F,1S-4F) arasındaki uzaklık 1.587 Å, eksen düzleminde ise flor atomu ile kükürt atomu (1S-3F,1S-5F) arasındaki uzaklık 1.665 Å olarak hesaplanmıştır.

Daha önce belirtildiği gibi beş elektron çifti kuralına göre bağ elektron çiftleri arasındaki itme, eksen üzerindeki konumlarda ekvator düzlemindeki konumlara oranla daha fazla olduğundan, eksen üzerindeki flor atomları fosfor atomuna ekvator düzlemindekiler kadar yaklaşamazlar. Dolayısıyla eksen doğrultusundaki S-F bağları (1.665 Å), ekvator düzlemindeki S-F bağlarından (1.587Å) daha uzundur. Bu düşünce hesap sonuçlarımızla da uyumludur.



Şekil 5.1. SF₄ molekülünün 1A izomeri

Hesaplamalarımızda; 2F-1S-5F arasında: 87.16°, 3F-1S- 5F arasında: 170.93° , 2F-1S-4F arasında: 102.26°'lik açılar olduğu bulunmuştur.

Burada, normalde beş elektronun hepsi bağ elektronu olsaydı 3F-1S-5F arasındaki açı 180° olacaktı fakat bunlardan biri ortaklanmamış elektron olduğu için bu açı (170.93°) beklenenden daha küçüktür.

Mulliken atom yükleri de hesaplanmıştır. Buna göre; merkezdeki 1S' in atom yükü 1.457 e, ekvatordaki 2F ve 4F' in atom yükü -0.312 e, eksendeki 3F ve 5F' in atom yükü -0.416 e olarak bulunmuştur.

Tablo 5.1. SF₄ molekülünün 1A izomerinin MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G (d,p) metoduna göre elektronik ve geometrik özellikleri

	MP26-31G (d)	MP26-11G(d,p)
	Bağ Uzunluğu (Å)	
1S-2F	1.587	1.589

Tablo 5.1.(Devam) SF₄ molekülünün 1A izomerinin MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G (d,p) metoduna göre elektronik ve geometrik özellikleri

1S-4F	1.587	1.575
1S-3F	1.665	1.677
1S-5F	1.665	1.677
	Bağ Açısı (°)	
2F-1S-5F	87.16	87.55
3F-1S-5F	170.93	172.19
2F-1S-4F	102.26	102.16
Atom No	Mulliken Atom Yükleri (ē)	
1S	1.457	1.378
2F	-0.312	-0.286
3F	-0.416	-0.402
4F	-0.312	-0.286
5F	-0.416	-0.403
Dipol Moment	0.963	1.113

Ekvator konumlarında bulunan flor atomları üzerindeki negatif yük yoğunluğunun (-0.312 ē) eksen konumlarındaki yük yoğunluğundan (-0.416 ē) daha düşük olduğu görülmektedir.

Tablo 5.1'den görüldüğü gibi 1A izomerinin, MP2/6-31G (d) taban kümesiyle yapılan hesaplama göre; sıfır nokta ve elektronik enerjisi: -795.979 au ve HOMO ve LUMO enerjileri: -0.322 au ve -0.084 au ve yine 1A izomerinin, 6-31G (d) taban kümesine göre; polarlığı ($\langle a \rangle$) =21.779'dur.

Bölüm 3.' te verilen (3.5. eşitliği) $h = \frac{1}{2}(E_{LUMO} - E_{HOMO})$ eşitliği kullanılarak SF₄ molekülünün 1A izomeri için 6-31G (d) taban kümesine göre; molekülün sertlik değeri (h)= 26.918 olarak hesaplanmıştır.

5.1.2 SF₄ molekülünün 2A izomerinin kuantum mekaniksel incelenmesi

SF₄ molekülünde ortaklanmamış elektron çifti eksen bölgesinde olduğunda 2A izomeri olarak adlandırıldı. SF₄ molekülünün 2A izomerinin yapısı Şekil 5.2.' de görülmektedir. Burada eksen konumunda 2F atomu ve ortaklanmamış elektron çiftleri bulunmaktadır. Ekvator konumunda ise 3F, 4F ve 5F atomları bulunmaktadır.

Tablo 5.2. SF₄ molekülünün 2A izomerinin MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G (d,p) metoduna göre hesaplanan elektronik ve geometrik özelliklerini vermektedir.

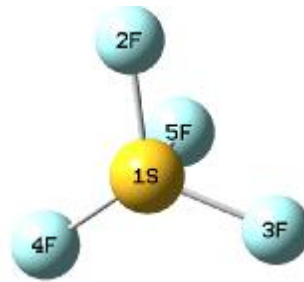
MP2/6-31G (d) metoduna göre yapılan hesaplamalarda ekvator bölgesinde bulunan flor atomu ile kükürt atomu (1S-2F, 1S-3F, 1S-4F,) arasındaki uzunluk 1.669 Å ve eksen bölgesinde bulunan flor atomu ile kükürt atomu (1S-5F) arasındaki uzunluk 1.608 Å' dir.

2F-1S-2F ve 3F-1S-5F arasındaki bağ açısı 84.32° ,2F-1S-4F arasındaki bağ açısı: 119.03 ° olarak hesaplanmıştır.

Mulliken atom yükleri; merkez 1S atomunda: 1.398 e⁻, ekvatordaki 2F,3F ve 4F atomlarında: -0.355 e⁻, eksendeki 5F atomunda: -0.332 e⁻ olarak hesaplanmıştır.

Görüldüğü gibi eksen bölgesinde flor atomu üzerindeki yük yoğunluğu (-0.332) ekvator konumlarındaki yük yoğunluğundan (-0.355) daha düşüktür.

Tablo 5.2'den molekülün 2A izomerinin, MP2/6-31G (d) taban kümesiyle yapılan hesaplamaya göre; sıfır nokta ve elektronik enerjisi: -795.947 au ve HOMO ve LUMO enerjileri:-0.300 ve -0.062 au' dur.



Şekil 5.2. SF₄ molekülünün 2A izomeri

Tablo 5.2. SF₄ molekülünün 2A izomerinin MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G (d,p) metoduna göre elektronik ve geometrik özellikleri

	MP2/6-31G(d)	MP2/6-311G(d,p)
	Bağ Uzunluğu (Å)	
1S-2F	1.669	1.679
1S-4F	1.669	1.679
1S-3F	1.669	1.679
1S-5F	1.608	1.598

Tablo 5.2.(Devam) SF₄ molekülünün 2A izomerinin MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G (d,p) metoduna göre elektronik ve geometrik özellikleri

	Bağ Açısı (°)	
	2F-1S-5F	84.32
3F-1S-5F	84.32	84.73
2F-1S-4F	119.03	119.16
Atom No	Mulliken Atom Yükleri (ē)	
1S	1.398	1.333
2F	-0.355	-0.345
3F	-0.355	-0.345
4F	-0.355	-0.345
5F	-0.332	-0.298
Dipol Moment	0.946	1.131

Yine 2A izomerinin, 6-31G(d) taban kümesine göre bulunan polarlığı ($\langle a \rangle$) : 23,650'dir. Daha önce olduğu gibi, $h = \frac{1}{2}(E_{LUMO} - E_{HOMO})$ eşitliği kullanılarak 2A izomeri için 6-31G (d) taban kümesine göre; molekülün sertlik değerinin (h) : 26.267 olduğu bulunmuştur.

5.1.3. SF₄ Molekülünün izomerlerinin Bent Kuralı'na uygunluğu

SF₄ molekülünün izomerlerinin denge geometrileri, MP2 metodu ile 6-31G (d) ve 6-311G (d,p) taban kümeleri kullanılarak optimizasyonu yapıldı. Enerjiler hesaplanırken her bir yapı için sıfır-nokta enerji (ZPE) düzeltmesi yapıldı. Tablo 5.3.' den görüldüğü gibi SF₄ molekülünün iki izomeri bulunmaktadır. Bu izomerler 1A ve 2A olarak adlandırılmıştır. SF₄ molekülünün 1A izomerinin sıfır nokta ve elektronik enerjisi 6-31G (d) taban kümesi ile yapılan hesaplama göre -795,979 au iken 2A izomerinin ki -795,9469 au olarak bulunmuştur. 1A izomerinin 2A'dan daha az enerjisi olduğu görülmektedir. 1A izomerinin 2A'dan daha az enerjiye sahip olduğu 6-311G (d,p) taban kümesi ile yapılan hesaplamalardan da görülmektedir ve bu nedenle 1A'nın daha kararlı olduğu bulunmuştur (1A>2A). Kararlılık için elde edilen eğilimler Bent Kuralı'na uyar.

$h = \frac{1}{2}(E_{LUMO} - E_{HOMO})$ eşitliği kullanılarak moleküllerin sertlik değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan sertlik değerlerinden izomerlerin kararlılık eğiliminin her

zaman doğru olarak belirlenemediği bulunmuştur. 6-31G (d) taban kümesi ile yapılan hesaplama göre bulunan sertlik değerleri 1A ve 2A izomeri için sırasıyla 0,118985 ve 0,119155'dur ve 6-311G (d,p) taban kümesi ile elde edilen sertlik değerleri ise sırası ile 0,121 ve 0,118'dir. Görüldüğü gibi yalnızca difüze taban kümeleri kullanan hesaplamalar için 1A 2A'dan daha serttir.

1A izomerinin polarlığı 6-31G(d) taban kümesi ile 21,779 iken 2A izomerinin polarlığı 23,650 olarak hesaplanmıştır. 1A izomerinin daha az polarlığının olduğu ve bu nedenle MPP' ye göre, 1A'nın, 2A'dan daha kararlı olması gerektiği gösterilmiştir. 6-311G (d, p) taban kümesi ile yapılan hesaplamalarda da 1A izomerinin 2A izomerinden daha az polar olduğu bulunmuştur.

Tablo 5.3. SF₄, SF₄O, PCl₄F moleküllerinin farklı izomerlerinin HOMO, LUMO enerjileri, elektronik ve sıfır nokta enerjileri, dipol momenti, polarlanabilirliği

	Elektronik ve sıfır-enerji toplamları (au)	E _{HOMO} (au)	E _{LUMO} (au)	Sertlik(\hbar)	α_{XX}	α_{YY}	α_{ZZ}	$\mathbf{p a f}$ (10 ⁻⁴¹ C ² m ² J ⁻¹)	
6-31G(d)									
1a	-795,979173	-0,32224	-0,08427	0,118985	26,918	21,659	16,759	21,77867	C2V
2a	-795,946979	-0,30060	-0,06229	0,119155	26,267	26,267	18,415	23,64967	C3V
6-311G(d,p)									
1a	-796,219888	-0,32520	-0,08405	0,120575	27,030	20,351	15,090	20,82367	C2V
2a	-796,186127	-0,30517	-0,06854	0,118315	26,323	26,323	16,845	23,16367	C3V
6-31G(d)									
1b	-870,983885	-0,39139	-0,09122	0,150085	22,284	23,855	25,443	23,86067	C2V
2b	-870,946217	-0,39121	-0,11326	0,138975	23,523	23,523	27,533	24,85967	C3V
6-311G(d,p)									
1b	-871,254644	-0,39747	-0,08909	0,15419	20,816	22,770	24,278	22,62133	C2V
2b	-871,217419	-0,39762	-0,11320	0,14221	22,234	22,234	26,612	23,69333	C3V
6-31G(d)									
1c	-2278,919668	-0,32789	-0,15509	0,0864	61,912	61,912	54,140	59,32133	C3V
2c	-2278,911001	-0,32238	-0,15527	0,083555	69,200	61,041	44,705	58,31533	C2V
6-311G(d,p)									
1c	-2279,117514	-0,32807	-0,15611	0,08598	62,200	62,200	56,954	60,45133	C3V
2c	-2279,109731	-0,32249	-0,15569	0,0834	71,647	61,413	46,782	59,94733	C2V

5.1.4. Doğal bağ orbital analizleri(Nboa)

*HF yaklaşımında, bütün elektronlar en kararlı olacak şekilde HOMO ya ulaşıncaya kadar aşağıdan yukarıya doğru doldurulur,

*MO lerin tüm geri kalanı boştur, “dolu olmayan MO lar- virtual” MO lar

*En kararlı boş MO LUMO dur.

*Dolu orbital sayısı çift olarak alınan elektron sayısıyla saptanır,

*Daha büyük taban küme kullanırsak, dolu MO lar taban fonksiyonunun daha küçük kısmını doldurur.

*Bu, HOMO yu da içeren her bir moleküler orbitalin tanımını daha iyi verir,

*Toplam MO sayısı=toplam taban fonksiyon sayısı(örn.,contractions of gaussian primitives kısalma ilkelleri)

*Bu nedenle taban kümenin büyüklüğünü arttırdıkça, bütün ekstra MO ler boş kalır ve bunlar virtual MO lerdir

— Dolu MO ların sayısı fiziksel gerçeklikte kaç elektron bulunduğuyla bağlıyken, dolu olmayan MO sayısı fiziksel gerçeklikte olmayan modele bağlıdır,

— Boş MO lerin tek şartı dolu MO lerle ortogonal küme oluşturmalarıdır

— SCF işlemi boyunca optimize edilmezler, çünkü molekülün enerjisi onlara bağlı değildir

*Bu nedenle, dolu olmayan MO ler, LUMO içeren, dolu MO lerden daha az güvenilirdir.

Bundan dolayı NBO analizi de yapılmıştır.

Doğal Bağ Orbitaleri

*MO ler bütün molekül üzerinden delokalize olur

*Genellikle lokalize σ ve π bağlarına veya ortaklanmamış elektron çiftlerine benzemezler, böylece alışılmış kimyasal yargılamayı desteklemek için kullanılamazlar

* Pauling tarafından icat edilen ve o zamandan beri bütün pratikliğiyle kimya dünyasını açıklama için kullanılan, lokalize bağları vermek için hibrit orbitalleri

arasındaki örtüşmeler, tamamen hayal mahsulü değildir: hesaplanmış elektron yoğunluğu bu terimlerle de tanımlanabilir

* Delokalize MO leri elde etmek için alışılmış MO hesaplaması, ölçülen geometri veya enerjileri yeniden oluşturmak için yeterince yüksek seviyede yapılır, sonra atomik taban küme eşit sayıda doğal atomik orbitallere(NAO ler) ve MO ler eşit sayıda doğal bağ orbitallerine(NBO ler) dönüştürülür

* Ek dönüşümler daha az zaman alır

* Bu, NBO analizleri olarak adlandırılır

* 1980 ler , Wisconsin Üniversitesinden, F. Weinhold tarafından tasarlanmıştır

* NBO Gaussian paketlemede uygundur

✚ İşlem şudur:

✚ AO'lar → NAO'lar

Taban fonksiyonlar doğal atomik orbitallere dönüştürülür

✚ NAO'lar → NHO'lar

NAO'lar hesaplanmış moleküler elektron yoğunluğunda içerilen atomun tanımlaması için doğal hibrit orbitallerine birleştirilir

NHO'lar her atom üzerinde ortogonal gruplar oluşturur

✚ NHO'lar → NBO'lar

NHO'lar NBO'ları oluşturmak için örtüşür

* Bu anlamda, toplam orbital sayısı aynı kalır:

Taban fonksiyon sayısı= MO sayısı= NAO sayısı= NBO sayısı

Her küme orijinal ab initio hesaplamasıyla oluşturulan MO'ların normalize lineer kombinasyonlarından meydana gelir: her orbital kümesi molekül için Schrödinger denkleminin çözüm kümesine eşit sayılır

* Dolu ve boş MO'lar ve özel NBO'lar arasında 1'e 1 eşleşme olmadığı için, MO'ların sınırlandığı gibi NBO'lar boş veya dolu olmayla sınırlanmaz

✚ NBO'lar 0 ve 2 arasında bir miktar kesirli(ayrimsal) yer işgal eder

* Birçok NBO hemen hemen 2 elektron bulundurur: bu klasik Lewis-türü kor veya bağlanma veya ortaklanmamış çift orbitallerine karşılık gelir

* Geri kalan bazı NBO'lar pratik olarak boş değildir: genellikle bunlar anti bağlanma orbitalleridir.

✚ Bu, örneğin

ortaklanmamış çift $\rightarrow \sigma^*$ delokalizasyonuna karşılık gelir

* NBO analizleri bu delokalizasyonlardan gelen kararlılık enerjisini hesaplayabilir

✚ Bu verici π bağlanma, hiperkonjugasyon, vs. fikirlerimizi destekler

* (kabataslak) kontür çizme programı, orbplot, USC unix makinelerinde NBO'ları, NBO'ları, vs. göz önünde bulundurmak uygundur

* ab initio MO lar, objektif matematiksel dönüşümlerle oluşturulmalarına rağmen, NBO'lar, düşündüğümüz bağ, ortaklanmamış çift veya anti bağ lokalize orbitallerine benzer

*Yapıyı belirlemede kritik olabilen bağlı olmayan orbital etkileşimlerini tasavvur etmeye imkanını kullanır, örn., ortaklanmamış çift-ortaklanmamış çift

5.1.4.1. SF₄ molekülünün 1A izomerinin NBO incelenmesi

Doğal yoğunluk analizi bağlanma birimlerinde lokalize elektron çiftlerinde yapılır.SF₄ molekülünün kararlı olan 1A izomerinin 6-31G (d) NBO incelemesi aşağıda Tablo 5.4.'te verilmiştir:

Tablo.5.4. SF₄ Molekülünün 1A İzomerinin 6-31G (d) NBO İncelenmesi

		Doğal Yoğunluk				
		Doğal	-----			
Atom No	Yük	Kor	Valans	Rydberg	Toplam	
S	1	2.03897	9.99979	3.76071	0.20053	13.96103
F	2	-0.46870	1.99989	7.39399	0.07482	9.46870
F	3	-0.55078	1.99991	7.47998	0.07089	9.55078
F	4	-0.46870	1.99989	7.39399	0.07482	9.46870
F	5	-0.55078	1.99991	7.47998	0.07089	9.55078
* Toplam *		0.00000	17.99939	33.50865	0.49196	52.00000

Doğal Yoğunluk		

Kor	17.99939	(18' in % 99.9966)
Valans	33.50865	(34' ün % 98.5548)
Doğal Minimal Taban	51.50804	(52' nin % 99.0539)
Doğal Rydberg Taban	0.49196	(52' nin % 0.9461)

Atom No	Doğal Elektron Konfigürasyonu

S 1	[core]3S(1.64)3p(2.12)4S(0.02)3d(0.13)4p(0.04)
F 2	[core]2S(1.92)2p(5.48)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.03)
F 3	[core]2S(1.93)2p(5.55)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.02)
F 4	[core]2S(1.92)2p(5.48)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.03)
F 5	[core]2S(1.93)2p(5.55)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.02)

MO lar molekülü oluşturan atomların atomik orbitallerinin (aos) birleşmesiyle oluşur. Aos ların mos oluşturmak için birleştikleri zaman, kor, bağ, bağyapmayan, karşıbağ ve Rydberg molekül orbitalleri oluşabilir. MOlar f_i , atomu oluşturan atomik orbitallerin χ_a liner kombinasyonu(LCAO-MO) oluşur:

$$f_i = \sum_a C_{ia} c_a \quad (5.1)$$

Kor elektronu; valans kabuğunun altındaki kabukları tamamen dolduran elektronlardır. Valans elektronları atomun en dış kabuğundaki elektronlardır. Bu kabuktaki valans elektronları çekirdekten ortalama olarak diğer elektronlardan daha uzaktır ve kimyasal reaksiyonlarda sıkça doğrudan ilgilidir. Rydberg orbital – Bir atom için, baş kuantum sayısının temel durumdaki herhangi dolu orbitalininkinden daha büyük olduğu orbitaldir. “Uyarılmış” orbitallere sahip tüm atomların, bir veya daha fazla elektron bu orbitallerde yerleşmişse, bağ oluşumunda bulunmuş olabileceğini akılda tutmak zorunludur. Her ne zaman baş kuantum sayısı alışılmış a.o.s.’lerinden bir veya daha fazla birim daha yüksek olan a.o.s.’lar bağ oluşumunda bulunmuş olursa, Rydberg mor oluşur (Simons ve Nichols, 1997).

S atomunun kor orbitallerinde 9.99979 e⁻, valans orbitallerinde 3.76071 e⁻, Rydberg orbitallerinde 0.20053 e⁻ olmak üzere toplam 13.96103 e⁻ vardır. Normal olarak kükürtün elektron sayısı 16 olduğundan kükürt atomunun yükü 2.03897 e⁻ dir. S atomunda valans elektronları orbitallere, 1.64 e⁻ 3s, 2.12e⁻ 3p 0.02 e⁻ 4s ,0.13 3d, 0.04 e⁻ 4p orbitallerine dağılmıştır.

Ekvator düzleminde bulunan 2F atomunun kor orbitallerinde 1.99989 e⁻, valans orbitallerinde 7.39399 e⁻, Rydberg orbitallerinde 0.07482 e⁻ olmak üzere toplam 9.46870 e⁻ olduğundan yükü -0.46870 e⁻’dir. 2F atomunda valans elektronları orbitallere, 1.92 e⁻ 2s, 5.48 e⁻ 2p, 0.01 e⁻ 3s ,0.04 e⁻ 3p, 0.03 e⁻ 3d orbitallerine dağılmıştır.

Eksen konumunda bulunan 3F atomunun kor orbitallerinde 1.99991 e⁻, valans orbitallerinde 7.47998 e⁻, Rydberg orbitallerinde 0.07089 e⁻ olmak üzere toplam 9.55078 e⁻ olduğundan yükü -0.55078 e⁻’ dir. 3F atomunda valans elektronları orbitallere 1.93 e⁻ 2s, 5.55 e⁻ 2p, 0.01 e⁻ 3s, 0.04 e⁻ 3p, 0.02 e⁻ 3d olarak dağılmıştır.

Doğal yoğunluk analizinden görüldüğü gibi ekvator düzleminde bulunan F atomunun yükü eksen konumunda bulunan F atomunun yükünden daha azdır.

Buradan, daha önce bulunan sonuçlarla, ekvator konumlarında bulunan flor atomları üzerindeki negatif yük yoğunluğunun (-0.312 e) eksen konumlarındaki yük yoğunluğundan (-0.416 e) daha düşük olduğu görülmektedir.

SF₄ molekülünün kararlı olan 1A izomerinin 6-311G (d, p) ile yapılan Doğal Yoğunluk Analizi özeti aşağıdaki (Tablo 5.5.) gibidir.

S atomunun kor orbitallerinde 9.99965 e, valans orbitallerinde 3.90584 e, Rydberg orbitallerinde 0.19903 e olmak üzere toplam 14.10452 e vardır. Normal olarak kükürdün elektron sayısı 16 olduğundan kükürt atomunun yükü 1.89548 e' dir. S atomunda valans elektronları orbitallere, 1.62 e 3s, 2.29 e 3p 0.02 e 4s, 0.14 3d, 0.03 e 4p ve 0.01 e 5p orbitallerine dağılmıştır.

Tablo.5.5. SF₄ Molekülünün 1A İzomerinin 6-311G (d, p) NBO İncelenmesi

Doğal Yoğunluk						
Doğal	-----					
Atom No	Yük	Kor	Valans	Rydberg	Toplam	
S 1	1.89548	9.99965	3.90584	0.19903	14.10452	
F 2	-0.42088	1.99984	7.35667	0.06437	9.42088	
F 3	-0.52686	1.99988	7.45741	0.06957	9.52686	
F 4	-0.42088	1.99984	7.35667	0.06437	9.42088	
F 5	-0.52686	1.99988	7.45741	0.06957	9.52686	
* Toplam		* 0.00000	17.99910	33.53400	0.46690	52.00000

Doğal Yoğunluk	
Kor	17.99910 (18'in % 99.9950)
Valans	33.53400 (34'in % 98.6294)
Doğal Minimal Taban	51.53310 (52'in % 99.1021)
Doğal Rydberg Taban	0.46690 (52'in % 0.8979)

Atom No	Doğal Elektron Konfigurasyonu
S 1	[core]3S(1.62)3p(2.29)4S(0.02)3d(0.14)4p(0.03)5p(0.01)
F 2	[core]2S(1.91)2p(5.44)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.02)
F 3	[core]2S(1.94)2p(5.52)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.02)
F 4	[core]2S(1.91)2p(5.44)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.02)
F 5	[core]2S(1.94)2p(5.52)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.02)

Ekvator düzlemindeki 2F atomunun kor orbitallerinde 1.99984 e, valans orbitallerinde 7.35667 e, Rydberg orbitallerinde 0.06437 e olmak üzere toplam

9.42088 \bar{e} olduğundan yükü -0.42088 \bar{e} 'dir. 2F atomunda valans elektronları orbitallere, 1.91 \bar{e} 2s, 5.44 \bar{e} 2p, 0.01 \bar{e} 3s, 0.04 \bar{e} 3p, 0.02 \bar{e} 3d orbitallerine dağılmıştır.

Eksen konumunda bulunan 3F atomunun kor orbitallerinde 1.99988 \bar{e} , valans orbitallerinde 7.45741 \bar{e} , Rydberg orbitallerinde 0.06957 \bar{e} olmak üzere toplam 9.52686 \bar{e} olduğundan yükü -0.52686 3d \bar{e} 'dir. 3F atomunda valans elektronları orbitallere 1.94 \bar{e} 2s, 5.52 \bar{e} 2p, 0.01 \bar{e} 3s, 0.04 \bar{e} 3p, 0.02 \bar{e} 3d olarak dağılmıştır.

6-311G (d, p) ile yapılan Doğal Yoğunluk Analizi' ne göre de görüldüğü gibi ekvator düzleminde bulunan F atomunun yükü eksen konumunda bulunan F atomunun yükünden daha azdır.

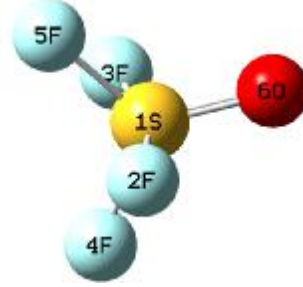
5.2. SF₄O Molekülünün Kuantum Mekaniksel İncelenmesi

Beş elektron çifti kuralına göre, beş elektron çiftinin hepsi de bağ elektronu ise, molekül üçgen çift piramit şeklindedir. SF₄O molekülünde de beş elektron çiftinin hepsi bağ elektronudur. Yapı bu formüle göre üçgen çift piramit şeklindedir. Fakat bağ yapan elektronların hepsi özdeş olmadığı için oksijen atomunun ekvator veya eksen bölgesinde olmasına göre iki izomer söz konusudur. Oksijen atomu ekvator bölgesinde ise molekül 1B olarak, eksen bölgesinde ise molekül 2B olarak adlandırılmıştır. SF₄O molekülünde oksijen atomlarının ekvator ve eksen bölgesinde olmasına göre elde edilen izomerlerin kuantum kimyasal incelemesi yapılmıştır.

5.2.1. SF₄O Molekülünün 1B izomerinin kuantum mekaniksel incelenmesi

SF₄O molekülünün 1B izomerinde oksijen atomunun ekvator bölgesinde olduğu kabul edilmiştir. Şekil 5.3.'te 1B izomerinin optimize yapısı görülmektedir. SF₄O molekülünün 1B izomerinin MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G (d,p) metoduna göre hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları, Mulliken atom yükleri Tablo 5.6.'da verilmiştir. SF₄O molekülünün 1B izomerinde MP2/6-31G (d) metoduna göre eksen bölgesindeki flor atomuyla kükürt atomu arasındaki (1S-2F, 1S-3F) bağ uzunluğu

1.626 Å, ekvator bölgesindeki flor ve kükürt atomları arasındaki (1S-4F, 1S-5F) ise 1.590 Å' dur. Yine ekvator bölgesinde bulunan kükürt ile oksijen atomu arasındaki (1S-6O) uzaklık 1.440 Å hesaplanmıştır.



Şekil 5.3. SF₄O molekülünün 1B izomeri

Tablo 5.6. SF₄O molekülünün 1B izomerinin MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G (d,p) metoduna göre elektronik ve geometrik özellikleri

	MP2/6-31G(d)	MP2/6-311G(d,p)
Bağ Uzunluğu (Å)		
1S-2F	1.626	1.629
1S-3F	1.626	1.629
1S-4F	1.590	1.578
1S-5F	1.590	1.578
1S-6O	1.438	1.422
Bağ Açısı (°)		
2F-1S-5F	85.30	85.42
2F-1S-3F	162.95	163.49
2F-1S-4F	85.30	85.42
2F-1S-6O	598.52	98.26
3F-1S-5F	85.30	85.42
3F-1S-4F	85.30	85.42
3F-1S-6O	98.52	98.26
4F-1S-6O	123.57	123.76
5F-1S-6O	123.57	123.76
Atom No	Mulliken Atom Yükleri (ē)	
1S	1.646	1.553
2F	-0.343	-0.329
3F	-0.343	-0.329
4F	-0.270	-0.252
5F	-0.270	-0.252
6O	-0.420	0.392
Dipol Moment	1.004	0.766

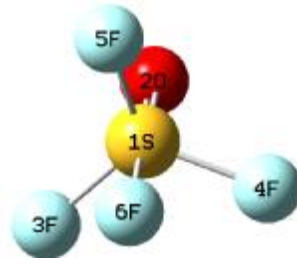
Hesaplamalara göre; 2F-1S-5F, 2F-1S-4F, 3F-1S-5F ve 3F-1S-4F arasındaki bağ açısı:85.30°, 2F-1S-3F arasındaki bağ açısı: 163.00°, 2F-1S-6O ve 3F-1S-6O

arasındaki bağ açısı: 98.52° , 4F-1S-6O ve 5F-1S-6O arasındaki bağ açısı: 123.57° dir.

Mulliken atom yükleri; merkez 1S atomunun yükü: $1.646 \bar{e}$, eksen konumlarında bulunan 2F ve 3F atomlarının yükleri: $-0.343 \bar{e}$, ekvator bölgesinde bulunan 4F ve 5F atomlarının yükleri: $-0.270 \bar{e}$, O atomunun yükü ise $-0.420 \bar{e}$ dir.

5.2.2. SF₄O Molekülünün 2B izomerinin kuantum mekaniksel incelenmesi

SF₄O molekülünün 2B izomerinde oksijen atomunun eksen bölgesinde olduğu kabul edilmiştir. Şekil 5.4.'te 2B izomerinin optimize yapısı görülmektedir. SF₄O molekülünün 2B izomerinin MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G (d,p) metoduyla yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen bağ uzunluğu, bağ açısı, dipol momenti, Mulliken atom yükleri Tablo 5.7.' de verilmiştir.



Şekil 5.4. SF₄O molekülünün 2B izomeri

SF₄O molekülünün 2B izomerinin (Şekil 5.4.); 1S-2O arasındaki bağ uzunluğu: 1.445 \AA , 1S-3F, 1S-4F ve 1S-5F arasındaki bağ uzunluğu: 1.612 \AA , 1S-6F arasındaki bağ uzunluğu: 1.645 \AA dur.

Bağ açıları: 2O-1S-5F, 2O-1S-3F ve 2O-1S-4F arasındaki: 97.55° , 3F-1S-5F ve 3F-1S-4F arasındaki: 118.30° , 3F-1S-6F, 4F-1S-6F ve 5F-1S-6F arasındaki: 82.45° , 6F-1S-2O arasındaki: 180.00° .

Mulliken atom yükleri: 1S atomu yükü: $1.619(\bar{e})$, 2O atomu yükü: $-0.454(\bar{e})$, 3F, 4F ve 5F atomları yükleri: $-0.275(\bar{e})$, 6F atomu yükü : $-0.339(\bar{e})$.

Tablo 5.7. SF₄O molekülünün 2B izomerinin MP2/6-31G(d) ve MP2/6-311G(d,p) metoduna göre elektronik ve geometrik özellikleri

	MP2/6-31G(d)	MP2/6-311G(d,p)
Bağ Uzunluğu (Å)		
1S-2O	1.445	1.428
1S-3F	1.612	1.605
1S-4F	1.612	1.605
1S-5F	1.612	1.605
1S-6F	1.645	1.652
Bağ Açısı (°)		
2O-1S-5F	97.55	97.75
2O-1S-3F	97.55	97.75
2O-1S-4F	97.55	97.75
3F-1S-5F	118.30	118.21
3F-1S-4F	118.30	118.21
3F-1S-6F	82.45	82.25
4F-1S-6F	82.45	82.25
5F-1S-6F	82.45	82.25
6F-1S-2O	180.00	180.00
Atom No	Mulliken Atom Yükleri (ē)	
1S	1.618589	1.531
2O	-0.454	-0.430
3F	-0.275	-0.260
4F	-0.275	-0.260
5F	-0.275	-0.260
6F	-0.339	-0.319
Dipol Moment	0.883	0.519

5.2.3. SF₄O molekülünün izomerlerinin Bent Kuralı'na uygunluğu

SF₄O molekülünün izomerlerinin 6-31G(d) ve 6-311G(d,p) metodu kullanılarak hesaplanan sıfır-nokta ve elektronik enerjisi HOMO –LUMO enerjileri Tablo 5.3.' te verilmiştir. Enerjiler denge geometrileri, MP2 metodu ile 6-31G(d) ve 6-311G(d,p) taban kümeleri kullanılarak optimizasyonu yapıldı. Her bir yapı için sıfır-nokta enerji (ZPE) düzeltmesi yapıldı. Tablo 5.3.' ten görüldüğü gibi iki izomeri olan SF₄O molekülünün izomerleri 1B ve 2B olarak adlandırılmıştır.

SF₄O molekülünün 1B izomerinin sıfır-nokta ve elektronik enerjisi 6-31G(d) taban kümesi ile yapılan hesaplama göre -870.984 au, 2B izomerinin sıfır-nokta ve elektronik enerjisi: -870.946 au' dur.

6-31G (d) taban kümesi ile yapılan hesaplama göre SF₄O molekülünün 1B izomerinin sıfır-nokta ve elektronik enerjisi daha düşüktür. Enerji ne kadar küçükse molekül o kadar kararlı olduğundan SF₄O molekülünün 1B izomeri daha karardır. 6-311G (d,p) taban kümesi ile yapılan hesaplama göre ise; 1B izomerinin sıfır nokta ve elektronik enerjisi: -871,255 au, 2B izomerinin: -871,217 au bulunmuştur.

Buradan 6-311G (d,p) taban kümesi ile yapılan hesaplama göre de sıfır-nokta ve elektronik enerjisi daha düşük olan 1B izomerinin daha kararlı olduğu görülür.

6-31G (d) taban kümesi ile yapılan hesaplama göre 1B izomerinin HOMO ve LUMO enerjileri: -0.391 au, -0.091 au, 2B izomerinin HOMO ve LUMO enerjileri: -0.391 au ve -0.113 au' dur. 6-311G (d,p) taban kümesi ile yapılan hesaplama göre ise 1B izomerinin HOMO ve LUMO enerjileri (sırasıyla): -0.398 au ve -0.089 au' dur. 2B izomerinin HOMO ve LUMO enerjileri: -0.398 au ve -0.113 au' dur.

Moleküler yapıların ve enerjilerin MO hesaplamalarını yapan teorisyenler, her zaman en kararlı yapının en geniş HOMO-LUMO enerji aralığına sahip olduğunu söylerler (Pearson, 1993) . Bu nedenle her iki taban kümeyle yapılan hesaplamada da daha geniş enerji aralığına sahip olan 1B izomerinin daha kararlı olduğu söylenebilir.

6-31G (d) taban kümesi 1B izomerinin sertlik değeri: 0.150, 2B izomerinin sertlik değeri: 0.139 bulunmuştur. $h = \frac{1}{2}(E_{LUMO} - E_{HOMO})$ eşitliği kullanılarak 1B izomeri için 6-31G (d) taban kümesine göre; molekülün sertlik değeri (h): 0.154, 2B izomeri için: 0.142 olarak hesaplanmıştır. HOMO-LUMO aralığı ile sertlik arasındaki ilişki fiziksel olarak açıktır. Daha kararlı yapının en geniş HOMO-LUMO enerji aralığına sahip olduğu açıktır. Bu nedenle daha geniş HOMO-LUMO aralığı olan bir elektronik sistem daha küçük aralığı olandan daha az reaktif olmalıdır. Bu, doğanın bir kanunu olarak moleküllerin mümkün olduğunca kendilerini düzenlediklerini ifade eden Maksimum Sertlik Prensiplerinin temelidir (Noorizadeh, 2005) .

$h = \frac{1}{2}(E_{LUMO} - E_{HOMO})$ eşitliğine göre sertlik değeri ne kadar fazlaysa HOMO-LUMO aralığı o kadar fazladır. SF₄O molekülünün 1B izomerinin sertlik değeri 2B izomerinden daha büyüktür. SF₄O molekülünün 1B izomeri daha sert olduğundan daha karardır.

6-31G (d) taban kümesi ile yapılan hesaplama göre 1B izomerinin polarlığı: 23.861, 2B izomerinin polarlığı: 24.860, olarak hesaplanmıştır. 6-31G (d,p) taban kümesine göre; 1B izomerinin polarlığı ($\langle a \rangle$): 22,621, 2B izomerinin polarlığı ise: 23,693' tür.

Hohm, en karardlı izomerin en düşük polarlığa sahip olduğunu ve kimyasal reaksiyonlarda en karardlı türlerin (reaktant veya ürün) en düşük $a^{1/3}$ toplamına sahip olduğuna işaret eder (Hohm, 2000) ve $a^{1/3}$, ün bir atomun sertliğinin tersiyle $1/h$ orantılı olduğu bulundu.

Ghanty ve Ghosh' un da daha önce belirttiği gibi $a^{1/3}$ ($10^{-41} C^2 m^2 J^{-1}$), bazen kimyasal sistemin karardlılığını belirleyen sertlik h ' dan daha uygun bir belirteçtir.

5.2.4. SF₄O molekülünün 1B izomerinin NBO incelenmesi

SF₄O molekülünün karardlı olan 1B izomerinin lokalize elektron çiftlerinde bağlanma birimlerinde yapılan doğal yoğunluk analizi, 6-31G (d) NBO incelemesi aşağıda verilmiştir.

Tablo.5.8. SF₄O molekülünün 1B izomerinin 6-31G (d) NBO incelenmesi

		Doğal Yoğunluk				
		Doğal	-----			
Atom	No	Yük	Kor	Valans	Rydberg	Toplam
S	1	2.72402	9.99896	3.00236	0.27467	13.27598
F	2	-0.49698	1.99989	7.43028	0.06682	9.49698
F	3	-0.49698	1.99989	7.43028	0.06682	9.49698
F	4	-0.44899	1.99988	7.37801	0.07111	9.44899
F	5	-0.44899	1.99988	7.37801	0.07111	9.44899
O	6	-0.83208	1.99976	6.74653	0.08579	8.83208
* Toplam * 0.00000			19.99824	39.36545	0.63631	60.00000

		Doğal Yoğunluk

Kor		19.99824 (20'nin %99.9912)
Valans		39.36545 (40'ın%98.4136)
Doğal Minimal Taban		59.36369 (60'ın%98.9395)
Doğal Rydberg Taban		0.63631 (60'ın %1.0605)

Atom	No	Doğal Elektron Konfigürasyonu

S	1	[core]3S(1.00)3p(2.00)4S(0.01)3d(0.21)4p(0.06)
F	2	[core]2S(1.92)2p(5.51)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.02)
F	3	[core]2S(1.92)2p(5.51)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.02)
F	4	[core]2S(1.92)2p(5.46)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.03)
F	5	[core]2S(1.92)2p(5.46)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.03)
O	6	[core]2S(1.83)2p(4.92)3S(0.01)3p(0.03)3d(0.04)

S atomunun kor orbitallerinde 9.99896 e⁻, valans orbitallerinde 3.00236 e⁻, Rydberg orbitallerinde 0.27467 e⁻ olmak üzere toplam 13.27598 e⁻ vardır. Normal olarak kükürdün elektron sayısı 16 olduğundan kükürt atomunun yükü 2.72402 e⁻ dir. S atomunda valans elektronları orbitallere, 1.00 e⁻ 3s, 2.00 e⁻ 3p, 0.01 e⁻ 4s , 0.21 e⁻ 3d, 0.06 e⁻ 4p orbitallerine dağılmıştır.

Ekvator düzleminde bulunan 4F atomunun kor orbitallerinde 1.99988 e⁻, valans orbitallerinde 7.37801 e⁻ , Rydberg orbitallerinde 0.07111 e⁻ olmak üzere toplam 9.44899 e⁻ olduğundan yükü -0.44899 e⁻ dir. 4F atomunda valans elektronları orbitallere, 1.92 e⁻ 2s, 5.46 e⁻ 2p, 0.01 e⁻ 3s ,0.04 e⁻ 3p, 0.03 e⁻ 3d orbitallerine dağılmıştır.

Eksen konumunda bulunan 2F atomunun kor orbitallerinde 1.99989 \bar{e} , valans orbitallerinde 7.43028 \bar{e} , Rydberg orbitallerinde 0.06682 \bar{e} olmak üzere toplam 9.49698 \bar{e} olduğundan yükü -0.49698' dir. 2F atomunda valans elektronları 1.92 \bar{e} 2s, 5.51 \bar{e} 2p, 0.01 \bar{e} 3s, 0.04 \bar{e} 3p, 0.02 \bar{e} 3d orbitallerine dağılmıştır.

Doğal yoğunluk analizinden görüldüğü gibi ekvator düzleminde bulunan F atomunun yükü eksen konumunda bulunan F atomunun yükünden daha azdır.

SF₄O molekülünün kararlı olan 1B izomerinin 6-311G (d, p) ile yapılan Doğal Yoğunluk Analizi özeti aşağıdaki (Tablo 5.9.) gibidir.

Tablo.5.9. SF₄O molekülünün 1B izomerinin 6-311G (d, p) NBO incelenmesi

Doğal Yoğunluk Analizi Özeti						
Doğal Yoğunluk						
Atom No	Doğal Yük	Kor	Valans	Rydberg	Toplam	
S 1	2.54291	9.99879	3.17771	0.28059	13.45709	
F 2	-0.47164	1.99985	7.40701	0.06478	9.47164	
F 3	-0.47164	1.99985	7.40701	0.06478	9.47164	
F 4	-0.41322	1.99983	7.35029	0.06310	9.41322	
F 5	-0.41322	1.99983	7.35029	0.06310	9.41322	
O 6	-0.77320	1.99958	6.70173	0.07190	8.77320	
* Toplam *		0.00000	19.99772	39.39403	0.60824	60.00000

Doğal Yoğunluk

Kor	19.99772 (20'nin% 99.9886)
Valans	39.39403 (40'ın% 98.4851)
Doğal Minimal Taban	59.39176 (60'ın% 98.9863)
Doğal Rydberg Taban	0.60824 (60'ın% 1.0137)

Atom No Doğal Elektron Konfigürasyonu

S 1	[core]3S(0.98)3p(2.20)4S(0.01)3d(0.22)4p(0.05)5p(0.01)
F 2	[core]2S(1.92)2p(5.48)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.02)
F 3	[core]2S(1.92)2p(5.48)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.02)
F 4	[core]2S(1.91)2p(5.44)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.02)
F 5	[core]2S(1.91)2p(5.44)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.02)
O 6	[core]2S(1.81)2p(4.89)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.03)

S atomunun kor orbitallerinde 9.99879 \bar{e} , valans orbitallerinde 3.17771 \bar{e} , Rydberg orbitallerinde 0.28059 \bar{e} olmak üzere toplam 13.45709 \bar{e} vardır. Normal olarak kükürdün elektron sayısı 16 olduğundan kükürt atomunun yükü 2.54291 \bar{e} ' dir. S atomunda valans elektronları orbitallere, 0.98 \bar{e} 3s, 2.20 \bar{e} 3p, 0.01 \bar{e} 4s, 0.22 3d, 0.05 \bar{e} 4p ve 0.01 \bar{e} 5p orbitallerine dağılmıştır.

Ekvator düzlemindeki 4F atomunun kor orbitallerinde 1.99983 \bar{e} , valans orbitallerinde 7.35029 \bar{e} , Rydberg orbitallerinde 0.06310 \bar{e} olmak üzere toplam 9.41322 \bar{e} olduğundan yükü -0.41322 \bar{e} 'dir. 4F atomunda valans elektronları orbitallere, 1.91 \bar{e} 2s, 5.44 \bar{e} 2p, 0.01 \bar{e} 3s, 0.04 \bar{e} 3p, 0.02 \bar{e} 3d orbitallerine dağılmıştır.

Eksen konumunda bulunan 2F atomunun kor orbitallerinde 1.99985 \bar{e} , valans orbitallerinde 7.40701 \bar{e} , Rydberg orbitallerinde 0.06478 \bar{e} olmak üzere toplam 9.47164 \bar{e} olduğundan yükü -0.47164 \bar{e} ' dir. 2F atomunun valans elektronları orbitallere; 1.92 \bar{e} 2s, 5.48 \bar{e} 2p, 0.01 \bar{e} 3s, 0.04 \bar{e} 3p, 0.02 \bar{e} 3d olarak dağılmıştır.

6-311G (d, p) ile yapılan Doğal Yoğunluk Analizi' ne göre de görüldüğü gibi ekvator düzleminde bulunan F atomunun yükü eksen konumunda bulunan F atomunun yükünden daha azdır.

5.3. PCl₄F Molekülünün Kuantum Mekaniksel İncelenmesi

Beş elektron çifti kuralına göre, beş elektron çiftinin hepsi de bağ elektronu ise, molekül üçgen çift piramit şeklindedir. PCl₄F molekülünde hepsi bağ elektronudur. Bundan dolayı yapı üçgen çift piramit şeklindedir. Fakat fosfora bağlı atomlar özdeş olmadığından dolayı F atomunun ekvator veya eksen konumunda olmasına göre iki izomeri söz konusudur.

Birinci durumda flor atomu eksen bölgesindedir, bu izomer 1C izomeri olarak adlandırılmıştır. PCl₄F molekülünün 1C izomerinin yapısı Şekil 5.5.'te görülmektedir. Burada eksen bölgesinde 6F ve 4Cl atomlarıyla ekvator bölgesinde 2Cl, 3Cl ve 5Cl atomları bulunmaktadır. MP2/6-31G (d) metoduna göre yapılan

hesaplamalarda flor atomunun ekvator veya eksen bölgesinde olmasına göre elde edilen izomerlerin kuantum kimyasal incelemesi yapılmıştır. Bu izomerlerden hangisinin kararlı olduğuna karar verebilmek için elektronik ve geometrik özellikleri MP2/6-31G (d) metodu ile incelenmiştir (Tablo 5.10.).

5.3.1. PCl_4F molekülünün 1C izomerinin kuantum mekaniksel incelenmesi

PCl_4F molekülünün 1C izomerinde flor atomunun (6F) eksen bölgesinde olduğu kabul edilmiştir. Şekil 5.5.' te 1C izomerinin optimize yapısı görülmektedir. PCl_4F molekülünün 1C izomerinin MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G (d,p) metoduna göre hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları, Mulliken atom yükleri Tablo 5.10.' da verilmiştir.



Şekil 5.5. PCl_4F molekülünün 1C izomeri

PCl_4F molekülünün 1C izomerinde MP2/6-31G (d) metoduna göre ekvator bölgesindeki klor atomuyla merkez fosfor atomu arasındaki (1P-2Cl) bağ uzunluğu 2.029 Å, eksen bölgesindeki klor ve merkez fosfor atomu arasındaki bağ uzunluğu (1P-4Cl) 2.122 Å' dur. Yine eksen bölgesinde bulunan flor ile merkez fosfor atomu arasındaki (1P-6F) uzaklık 1.630 Å hesaplanmıştır. Eksen doğrultusundaki P-Cl bağları, ekvator düzlemindeki P-Cl bağlarından daha uzundur.

Ekvator düzlemindeki klorla eksen düzlemindeki flor atomu arasındaki (2Cl-1P-5Cl) bağ açısı: 119.94°, ekvator düzlemindeki klorla eksen düzlemindeki klor arasındaki (5Cl-1P-4Cl) bağ açısı: 91.43°, ekvatordaki klorla eksenindeki flor arasındaki (5Cl-1P-6F) bağ açısı: 88.57° ve eksenindeki florla klor arasındaki (4Cl-1P-6F) açısı: 180.00°' dir.

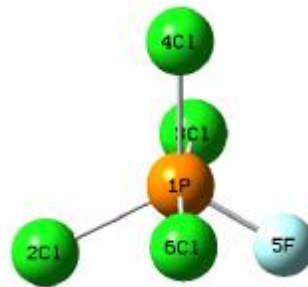
Mulliken atom yükleri; 1P atomunun:0.777 \bar{e} , ekvatordaki 2Cl, 3Cl ve 5Cl atomlarının:-0.063 \bar{e} , eksendeki 4Cl atomunun: -0.210 \bar{e} ve yine eksendeki 6F atomunun: -0.379 \bar{e} .

Tablo 5.10. PCl_4F molekülünün 1C izomerinin MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G (d,p) metoduna göre elektronik ve geometrik özellikleri

	MP2/6-31G(d)	MP2/6-311G(d,p)
Bağ Uzunluğu(Å)		
1P-2Cl	2.029	2.028
1P-4Cl	2.122	2.145
1P-6F	1.630	1.625
Bağ Açısı (°)		
2Cl-1P-5Cl	119.94	119.96
5Cl-1P-4Cl	91.43	91.19
5Cl-1P -6F	88.57	88.81
4Cl-1P -6F	180.00	180.00
Atom No	Mulliken Atom Yükleri (\bar{e})	
1P	0.777	0.952
2Cl	-0.063	-0.114
3Cl	-0.063	-0.114
4Cl	-0.210	-0.238
5Cl	-0.063	-0.114
6F	-0.379	-0.373
Dipol Moment	0.206	0.192

5.3.2 PCl_4F molekülünün 2C izomerinin kuantum mekaniksel incelenmesi

PCl_4F molekülünün 2C izomerinde ise flor atomunun (5F) ekvator bölgesinde olduğu kabul edilerek hesaplamalar yapılmıştır. Şekil 5.6.' da 2C izomerinin optimize yapısı görülmektedir. PCl_4F molekülünün 2C izomerinin MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G (d,p) metoduna göre hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları, Mulliken atom yükleri Tablo 5.11' de verilmiştir.



Şekil 5.6. PCl_4F molekülünün 2C izomeri

PCl₄F molekülünün 2C izomerinde MP2/6-31G (d) metoduna göre ekvator bölgesindeki klor atomuyla merkez fosfor atomu arasındaki (1P-2Cl) bağ uzunluğu 2.029 Å, eksen bölgesindeki klor ve merkez fosfor atomu arasındaki (1P-3Cl) 2.111456 Å' dur. Ekvator bölgesinde bulunan flor ile merkez fosfor atomu arasındaki (1P-5F) uzunluk ise 1.600 Å olarak hesaplanmıştır.

Tablo 5.11. PCl₄F molekülünün 2C izomerinin MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G (d,p) metoduna göre elektronik ve geometrik özellikleri

	MP2/6-31G(d)	MP2/6-311G(d,p)
Bağ Uzunluğu (Å)		
1P-2Cl	2.029	2.028
1P-3Cl	2.112	2.126
1P-5F	1.600	1.583
Bağ Açısı (°)		
2Cl-1P-3Cl	91.77	91.60
2Cl-1P-4Cl	118.08	117.64
2Cl-1P-5F	120.96	121.18
3Cl-1P-6Cl	173.12	173.83
Atom No	Mulliken Atom Yükleri (ē)	
1P	0.8505	0.986
2Cl	-0.054	-0.094
3Cl	-0.228	-0.254
4Cl	-0.054	-0.094
5F	-0.288	-0.292
6Cl	-0.228	-0.254
Dipol Moment	0.862	1.007

Ekvator düzlemindeki klorla eksen düzlemindeki klor atomu arasındaki (2Cl-1P-3Cl) bağ açısı: 91.77°, ekvator düzlemindeki klor atomları arasındaki (2Cl-1P-5Cl) bağ açısı: 118.08°, ekvatordaki klorla yine ekvator düzlemindeki flor arasındaki (2Cl-1P-5F) bağ açısı:120.96° ve eksenindeki klor atomları arasındaki (3Cl-1P-6F) açı:173.12°'dir.

Mulliken atom yükleri; merkez 1P atomunun:0.8505 ē, ekvatordaki 2Cl ve 4Cl atomlarının:-0.054 ē, eksenindeki 3Cl ve 6Cl atomlarının: -0.228 ē ve ekvatordaki 5F atomunun: -0.288 ē olarak hesaplanmıştır.

5.3.3 PCl₄F molekülünün izomerlerinin Bent Kuralı'na uygunluğu

MP2/6-31G (d) taban kümesiyle yapılan hesaplama göre; 1C izomerinin yani F atomunun eksen bölgesinde olduğu yapıda sıfır nokta ve elektronik enerjisi: -2278,920 au, 2C izomerinin yani F atomunun ekvator bölgesinde olduğu yapıda sıfır nokta ve elektronik enerjisi: -2278,911 au, olarak hesaplanmıştır. Yapıların enerjisine göre 1C izomeri 2C izomerinden daha karardır. Bu, elektronik enerjiye göre PCl₄F molekülünde F atomunun eksen bölgesini tercih ettiğini göstermektedir.

Bağ elektron çiftleri arasındaki itmenin eksen doğrultusunda ve ekvator düzleminde farklı olması, farklı atomların merkez atomu çevresine yerleştirme düzenini belirler. Bağ açılarının büyük olması nedeniyle ekvator düzlemindeki konumlara hacmi büyük atomlar ve gruplar bağlanır. Eksen doğrultusundaki konumlara ise hacmi küçük olanlar bağlanır. Ayrıca atomların bağ elektronlarını çekme kuvvetlerindeki fark da, konumlara yerleştirilmelerinde dikkate alınması gereken bir husustur. Bağ elektronlarını kuvvetli çeken atomlar, merkez atom çevresindeki elektron çiftlerini merkezden uzaklaştıracağından değerlik elektronları arasındaki itmeyi azaltır. Bu nedenle, böylesi atomlar 90°'lik itmenin en büyük olduğu eksen üzerindeki konumlara gelmelidir. Böylece eksen üzerine dik konumlarda itme azaltılmış olur.

MP2/6-311G (d,p) taban kümesiyle yapılan hesaplama göre; 1C izomerinin (F atomunun eksen bölgesinde olduğu yapı) sıfır nokta ve elektronik enerjisi: -2279,118 au., 2C izomerinin (F atomunun ekvator bölgesinde olduğu yapı) sıfır nokta ve elektronik enerjisi: -2279,110 au, olarak hesaplanmıştır. MP2/6-31G (d) taban kümesiyle yapılan hesaplamada olduğu gibi MP2/6-311G (d,p) taban kümesiyle yapılan hesaplama da yapıların enerjisine göre 1C izomerinin 2C izomerinden daha karardır olduğu görülmektedir. MP2/6-31G (d) taban kümesiyle yapılan hesaplama göre 1C izomerinin HOMO ve LUMO enerjileri (sırasıyla): -0.328 au ve -0.155 au, 2C izomerinin HOMO ve LUMO enerjileri (sırasıyla): -0,322 au ve -0,155 au'dur.

MP2/6-311G (d,p) taban kümesiyle yapılan hesaplama göre ise; 1C izomerinin HOMO ve LUMO enerjileri (sırasıyla): -0.322 au ve -0,155 au ve 2C izomerinin HOMO ve LUMO enerjileri (sırasıyla): -0,32249 au ve -0,15569 au bulunmuştur.

Görüldüğü gibi her iki taban kümeye göre yapılan çalışmalarda PCl₄F molekülünün 1C izomeri daha geniş HOMO-LUMO aralığına sahiptir, bu nedenle de 1C izomeri daha karardır.

MP2/6-31G (d) taban kümesiyle yapılan hesaplama göre 1C izomerinin polarlığı ($\langle a \rangle$) : 59.321 ve 2C izomerinin polarlığı ise: 58.315, MP2/6-311G (d,p) taban kümesiyle yapılan hesaplama göre 1C izomerinin polarlığı: 60.451, 2C izomerinin polarlığı: 59.947' dir. Görüldüğü gibi, polarlıklar incelendiğinde 2C izomerinin polarlığının daha küçük olduğu, bu nedenle polarlığın her zaman doğru şekilde karardlığı belirleyemediği söylenebilir.

$h = \frac{1}{2}(E_{HOMO} - E_{LUMO})$ eşitliği kullanılarak 1C izomeri için 6-31G (d) taban kümesine göre; molekülün sertlik değerinin (h) : 0.086 olduğu, 2C izomeri için molekülün sertlik değerinin 0.084 olduğu bulunmuştur. MP2/6-31G (d,p) taban kümesiyle yapılan hesaplama göre; 1C izomerinin sertlik değerinin: 0.086, 2C izomeri için 0.083'tür.

Burada da MHP' den, sertliği büyük olan molekülün kararlı yapıya sahip olmasından dolayı yine kararlı yapının 1C molekülü olduğunu söylenebilir.

5.3.4. PCl₄F molekülünün 1C izomerinin NBO incelenmesi

PCl₄F molekülünün kararlı olan 1C izomerinin lokalize elektron çiftlerinde bağlanma birimlerinde yapılan 6-31G (d) NBO incelemesi aşağıda (Tablo 5.12) verilmiştir.

Tablo.5.12. PCl₄F molekülünün 1C izomerinin 6-31G (d) NBO incelenmesi

Atom No	Doğal	Doğal Yoğunluk				Toplam
		Yük	Kor	Valans	Rydberg	
P 1	1.45055	9.99938	3.29059	0.25947	13.54945	
Cl 2	-0.18865	9.99939	7.09832	0.09094	17.18865	
Cl 3	-0.18865	9.99939	7.09832	0.09094	17.18865	
Cl 4	-0.29846	9.99953	7.20745	0.09148	17.29846	

Tablo.5.12. (Devamı) PCl₄F molekülünün 1C izomerinin 6-31G (d) NBO incelenmesi

Cl	5	-0.18865	9.99939	7.09832	0.09094	17.18865
F	6	-0.58614	1.99985	7.51218	0.07411	9.58614
* Toplam *		0.00000	51.99695	39.30517	0.69788	92.00000

Doğal Yoğunluk

Kor	51.99695 (52%99.9941)
Valans	39.30517 (409 %8.2629)
Doğal Minimal Taban	91.30212 (92%99.2414)
Doğal Rydberg Taban	0.69788 (92% 0.7586)

Atom No Doğal Elektron Konfigürasyonu

P	1	[core]3S(1.10)3p(2.19)4S(0.01)3d(0.17)4p(0.08)
Cl	2	[core]3S(1.87)3p(5.23)4S(0.01)3d(0.06)4p(0.02)
Cl	3	[core]3S(1.87)3p(5.23)4S(0.01)3d(0.06)4p(0.02)
Cl	4	[core]3S(1.89)3p(5.31)4S(0.01)3d(0.06)4p(0.02)
Cl	5	[core]3S(1.87)3p(5.23)4S(0.01)3d(0.06)4p(0.02)
F	6	[core]2S(1.89)2p(5.62)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.03)

P atomunun kor orbitallerinde 9.99938 e⁻, valans orbitallerinde 3.29059 e⁻, Rydberg orbitallerinde 0.25947 e⁻ olmak üzere toplam 13.54945 e⁻ vardır. Normal olarak fosforun elektron sayısı 15 olduğundan fosfor atomunun yükü 1.45055 e⁻ dir. P atomunda valans elektronları orbitallere, 1.10 e⁻ 3s, 2.19 e⁻ 3p, 0.01 e⁻ 4s, 0.17 e⁻ 3d, 0.08 e⁻ 4p şeklinde dağılmıştır.

Ekvator düzleminde bulunan 2Cl atomunun kor orbitallerinde 9.99939 e⁻, valans orbitallerinde 7.09832 e⁻, Rydberg orbitallerinde 0.09094 e⁻ olmak üzere toplam 17.18865 e⁻ olduğundan yükü -0.18865 e⁻ dir. 2Cl atomunda valans elektronları orbitallere, 1.87 e⁻ 3s, 5.23 e⁻ 3p, 0.01 e⁻ 4s, 0.06 e⁻ 3d, 0.02 e⁻ 4p şeklinde dağılmıştır.

Eksen konumunda bulunan 4Cl atomunun kor orbitallerinde 9.99953 e⁻, valans orbitallerinde 7.20745 e⁻, Rydberg orbitallerinde 0.09148 e⁻ olmak üzere toplam 17.29846 e⁻ olduğundan yükü -0.29846 e⁻ dir. 4Cl atomunun valans elektronlarının orbitallere dağılımı: 1.89 e⁻ 3s, 5.31 e⁻ 3p, 0.01 e⁻ 4s, 0.06 e⁻ 3d, 0.02 e⁻ 4p.

Doğal yoğunluk analizinden görüldüğü gibi ekvator düzleminde bulunan Cl atomunun yükü eksen konumunda bulunan F atomunun yükünden daha azdır.

PCl₄F molekülünün kararlı olan 1C izomerinin 6-311G (d, p) ile yapılan Doğal Yoğunluk Analizi özeti aşağıdaki (Tablo 5.13.) gibidir:

Tablo.5.13. PCl₄F molekülünün 1C izomerinin 6-311G (d, p) NBO incelenmesi

Doğal Yoğunluk						
Doğal -----						
Atom No	Yük	Kor	Valans	Rydberg	Toplam	
P	1	1.37091	9.99932	3.40235	0.22741	13.62909
Cl	2	-0.16875	9.99951	7.07834	0.09090	17.16875
Cl	3	-0.16875	9.99951	7.07834	0.09090	17.16875
Cl	4	-0.29672	9.99970	7.20530	0.09172	17.29672
Cl	5	-0.16875	9.99951	7.07834	0.09090	17.16875
F	6	-0.56795	1.99981	7.49917	0.06897	9.56795
=====						
*Toplam *	0.00000	51.99738	39.34183	0.66079	92.00000	

Doğal Yoğunluk	

Kor	51.99738 (52 % 99.9950)
Valans	39.34183 (40 % 98.3546)
Doğal Minimal Taban	91.33921 (92 % 99.2817)
Doğal Rydberg Taban	0.66079 (92 % 0.7183)

Atom No	Doğal Elektron Konfigürasyonu

P 1	[core]3S(1.12)3p(2.29)4S(0.01)3d(0.17)4p(0.05)
Cl 2	[core]3S(1.89)3p(5.19)4S(0.01)3d(0.06)4p(0.02)
Cl 3	[core]3S(1.89)3p(5.19)4S(0.01)3d(0.06)4p(0.02)
Cl 4	[core]3S(1.92)3p(5.29)4S(0.01)3d(0.06)4p(0.03)
Cl 5	[core]3S(1.89)3p(5.19)4S(0.01)3d(0.06)4p(0.02)
F 6	[core]2S(1.90)2p(5.60)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.02)

P atomunun kor orbitallerinde 9.99932 e⁻, valans orbitallerinde 3.40235 e⁻, Rydberg orbitallerinde 0.22741 e⁻ olmak üzere toplam 13.62909 e⁻ vardır. Normal olarak fosforun elektron sayısı 15 olduğundan fosfor atomunun yükü 1.37091 e⁻ dir. F atomunda valans elektronları orbitallere şu şekilde dağılmıştır: 3s (1.12 e⁻), 3p (2.29 e⁻), 4s (0.01 e⁻), 3d (0.17 e⁻), 4p (0.05 e⁻).

Ekvator düzlemindeki 2Cl atomunun kor orbitallerinde 9.99951 e⁻, valans orbitallerinde 7.07834 e⁻, Rydberg orbitallerinde 0.09090 e⁻ olmak üzere toplam 17.16875 e⁻ olduğundan yükü -0.16875 e⁻'dir. 2Cl atomunda valans elektronları orbitallere, 3s (1.89 e⁻), 3p (5.19 e⁻), 4s (0.01 e⁻), 3d (0.06 e⁻), 4p (0.02 e⁻) şeklinde dağılmıştır.

Eksen konumunda bulunan 4Cl atomunun kor orbitallerinde 9.99970 e⁻, valans orbitallerinde 7.20530 e⁻, Rydberg orbitallerinde 0.09172 e⁻ olmak üzere toplam 17.29672 e⁻ olduğundan yükü -0.29672 e⁻'dir. 4Cl atomunun valans elektronları: 3s (1.92 e⁻), 3p (5.29 e⁻), 4s (0.0 e⁻ 1), 3d (0.06 e⁻), 4p (0.03 e⁻) olarak orbitallere dağılır. 6-311G (d, p) ile yapılan Doğal Yoğunluk Analizi' ne göre de görüldüğü gibi ekvator düzleminde bulunan Cl atomunun yükü eksen konumunda bulunan Cl atomunun yükünden daha azdır.

5.4. PCl₃F₂ Molekülünün Kuantum Mekaniksel İncelenmesi

PCl₃F₂ molekülünün üç izomeri bulunmaktadır. Birinci durum, flor atomlarının her ikisinin de eksen bölgesinde olduğu durumdur, bu izomer 1D izomeri olarak adlandırılmıştır (Şekil 5.7.). PCl₃F₂ molekülünün ikinci izomeri flor atomlarından birinin eksen diğerinin ekvator bölgesinde olduğu durumdur. Bu yapı Şekil 5.8.'de gösterilmiştir. Şekil 5.9. ile gösterilen üçüncü izomeri ise her iki flor atomunun da ekvator bölgesinde bulunduğu molekül yapısıdır. MP2/6-31G (d) metoduna göre yapılan hesaplamalarda flor atomlarının ekvator, eksen ve hem ekvator hem de eksen bölgesinde olmasına göre elde edilen izomerlerin kuantum mekaniksel incelemesi yapılmıştır. MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G (d,p) taban kümelerine göre hesaplanan HOMO-LUMO enerjileri, polarlık ve sertlik değerleri de Tablo 5.14.'te olduğu gibidir.

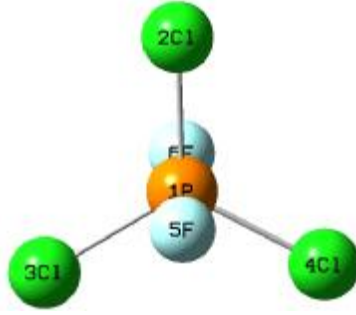
Tablo 5.14. PCl_3F_2 , PCl_2F_3 , PClF_4 moleküllerinin farklı izomerlerinin HOMO, LUMO enerjileri, elektronik ve sıfır nokta enerjileri, dipol momenti, polarlanabilirliği

	Elektronik ve sıfır-enerjileri toplamı (au)	E_{HOMO} (au)	E_{LUMO} (au)	Sertlik (η)	α_{XX}	α_{YY}	α_{ZZ}	$\mathbf{p a f}$ ($10^{-41} \text{C}^2 \text{m}^2 \text{J}^{-1}$)	
6-31G(d)									
1d	-1918,948	-0,34649	-0,12217	0,112	56,190	56,190	32,856	48,412	D3H
2d	-1918,940	-0,32928	-0,13698	0,096	48,085	39,202	56,141	47,809	CS
3d	-1918,932	-0,32854	-0,13047	0,099	32,444	61,581	47,357	47,127	C2V
6-311G(d,p)									
1d	-1919,170	-0,34661	-0,12252	0,112	55,723	55,723	34,217	48,554	D3H
2d	-1919,163	-0,32936	-0,13702	0,096	48,295	39,878	55,549	48,295	CS
3d	-1919,157	-0,32768	-0,13128	0,098	48,178	63,069	48,019	48,178	C2V
6-31G(d)									
1e	-1558,968	-0,34699	-0,10505	0,121	50,571	28,746	33,864	37,727	C2V
2e	-1558,961	-0,33426	-0,11324	0,110	39,375	44,565	28,169	37,370	CS
3e	-1558,954	-0,34771	-0,10058	0,124	28,149	28,149	54,045	36,781	D3H
6-311G(d,p)									
1e	-1559,217	-0,34705	-0,10390	0,122	49,493	28,772	33,584	37,283	C2V
2e	-1559,211	-0,33390	-0,11368	0,110	39,048	45,061	27,902	37,337	CS
3e	-1559,204	-0,34776	-0,09931	0,124	28,440	28,440	54,670	37,183	D3H
6-31G(d)									
1f	-1198,990	-0,35215	-0,08060	0,13577	24,455	23,875	36,008	28,113	C2V
2f	-1198,984	-0,35291	-0,08096	0,13597	23,845	23,845	35,933	27,874	C3V
6-311G(d)									
1f	-1199,265	-0,35221	-0,07927	0,136	23,563	22,764	35,022	27,116	C2V
2f	-1199,258	-0,35265	-0,07941	0,216	23,013	23,013	35,390	27,139	C3V

5.4.1. PCl_3F_2 Molekülünün 1D izomerinin kuantum mekaniksel incelenmesi

PCl_3F_2 molekülünün izomerlerinden birincisi olan 1D izomerinin optimize yapısı Şekil 5.7.'de görülmektedir. Bu yapıda flor atomlarının her ikisi de eksen bölgesine yerleşmiştir.

Burada eksen bölgesinde 5F ve 6F atomlarıyla ekvator bölgesinde 2Cl, 3Cl ve 4Cl atomları bulunmaktadır. MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G (d,p) metoduna göre hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları, Mulliken atom yükleri Tablo 5.15.' te verilmiştir.



Şekil 5.7. PCl_3F_2 molekülünün 1D izomeri

PCl_3F_2 molekülünün 1D izomerinin MP2/6-31G (d) metoduna göre; merkez fosfor atomu ile ekvator bölgesinde bulunan klor atomları arasındaki (1P-2Cl, 1P-3Cl, 1P-4Cl) bağ uzunluğu: 2.018 Å, yine merkez fosforla eksen bölgesindeki flor atomları arasındaki (1P-5F, 1P-6F) bağ uzunluğu ise: 1.625 Å' dur.

MP2/6-31G (d) metoduna göre hesaplanan bağ açıları: merkezdeki fosfor ile ekvator düzlemindeki klor atomları arasındaki (3Cl-1P-4Cl) açı: 120.00°, merkezdeki fosfor

ile ekvator düzlemindeki klor ile eksen düzlemindeki flor atomları arasındaki (3Cl-1P-6F) açısı: 90.00 ° ve merkez fosfor ve eksen düzlemindeki florlar arasındaki (5F-1P-6F) açısı ise: 180.00° dir.

Tablo 5.15. PCl_3F_2 molekülünün 1D izomerinin MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G (d,p) metoduna göre elektronik ve geometrik özellikleri

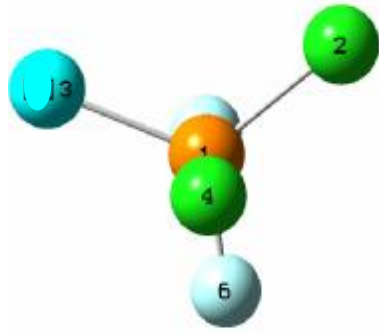
	MP2/6-31G(d)	MP2/6-311G(d,p)
	Bağ Uzunluğu (Å)	
1P-2Cl	2.018	2.017
1P-5F	1.625	1.619
	Bağ Açısı (°)	
3Cl-1P-4Cl	120.00	120.00
3Cl-1P-6F	90.00	90.00
5F-1P -6F	90.00	180.00
Atom No	Mulliken Atom Yükleri (ē)	
1P	1.050	0.773
2Cl	-0.100	-0.047
3Cl	-0.100	-0.049
4Cl	-0.100	-0.049
5F	-0.374	-0.314
6F	-0.374	-0.314
Dipol Moment	0.000	0.000

PCl_3F_2 molekülünün 1D izomerinin aynı metotla hesaplanmış Mulliken atom yükleri: fosfor atomunun(1P): 1.05 ē, ekvatordaki klor(2Cl, 3Cl, 4Cl) atomlarının: -0.100 ē ve eksenindeki flor atomlarının (5F, 6F): -0.373 ē' dir.

5.4.2. PCl_3F_2 Molekülünün 2D izomerinin kuantum mekaniksel incelenmesi

PCl_3F_2 molekülünün izomerlerinden ikincisi 2D izomeridir. Bu yapıda flor atomlarından biri eksen bölgesinde bir diğeri de ekvator bölgesinde bulunur. 1P atomu merkezde, flor atomlarından biri olan 5F ve 4Cl atomları eksen bölgesinde, 2Cl, 3Cl atomları ve ikinci flor atomu olan 6F atomu ise ekvator bölgesinde yerleşmiştir.

Şekil 5.8.'de 2D izomerinin optimize yapısı görülmektedir. MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G (d,p) metoduna göre hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve Mulliken atom yükleri ise Tablo 5.16.' te verilmiştir.



Şekil 5. 8. PCl_3F_2 molekülünün 2D izomeri

Tablo 5.16. PCl_3F_2 molekülünün 2D izomerinin MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G (d,p) metoduna göre elektronik ve geometrik özellikleri

	MP2/6-31G(d)	MP2/6-311G(d,p)
Bağ Uzunluğu (Å)		
1P-2Cl	2.020	2.018
1P-4Cl	2.101	2.120
1P-5F	1.619	1.614
1P-6F	1.591	1.575
Bağ Açısı (°)		
2Cl-1P-3Cl	120.26	119.81
2Cl-1P-6F	119.81	120.06
2Cl-1P-4Cl	92.61	92.35
2Cl-1P-5F	89.38	89.53
6F-1P-5F	87.80	88.21
6F-1P-4Cl	88.22	88.04
Atom No	Mulliken Atom Yükleri (\bar{e})	
1P	1.081	1.183
2Cl	- 0.093	- 0.126
3Cl	- 0.093	- 0.126
4Cl	- 0.233	- 0.249
5F	- 0.371	- 0.377
6F	- 0.290	- 0.305
Dipol Moment	0.689	0.862

Tablodan da görüldüğü gibi 2D izomerinde MP2/6-31G (d) metoduna göre atomlar arasındaki bağ uzunlukları; fosfor ile ekvator düzlemindeki klor atomu arasında (1P-2Cl): 2.020 Å, fosfor ile eksen düzlemindeki klor atomu arasında (1P-4Cl): 2.10 Å,

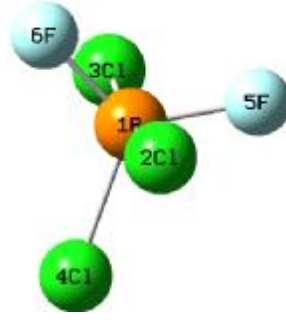
fosfor ile eksen düzlemindeki flor atomu arasında (1P-5F): 1.619 Å ve fosfor ile ekvator düzleminde ki flor arasında (1P-6F): 1.591 Å olarak elde edilmiştir.

MP2/6-31G(d) metoduna göre bağ açıları; fosfor ile ekvator konumlarındaki klor atomları arasındaki (2Cl-1P-3Cl): 120.26°, fosfor ile ekvatorunda bulunan klor ve flor atomları arasındaki (2Cl-1P-6F): 119.81°, fosfor ile biri ekvatorunda (2Cl) diğeri ekseninde bulunan klor (4Cl) atomları arasındaki (2Cl-1P-4Cl): 92.60°, fosfor ile ekvatordaki klor ve eksenindeki flor arasındaki (2Cl-1P-5F): 89.38°, fosfor ile ekvator bölgesindeki flor (6F) ve eksen bölgesindeki diğeri flor (5F) arasındaki (6F-1P-5F): 87.80°, fosfor ile ekvatordaki flor ve eksenindeki klor arasındaki (6F-1P-4Cl) ise: 88.22° olarak hesaplanmıştır.

Yine aynı taban kümeleri kullanılarak yapılan hesaplamalarda Mulliken atom yükleri: merkez fosfor atomunun (1P): 1.081245 e⁻, ekvator konumunda bulunan klor atomlarının (2Cl, 3Cl): - 0.093 e⁻, eksen konumundaki klorun (4Cl): - 0.233 e⁻, eksen konumundaki flor atomunun (5F): - 0.371 e⁻ ve ekvator konumundaki florun ise: - 0.290 e⁻ dir.

5.4.3. PCl₃F₂ molekülünün 3D izomerinin kuantum mekaniksel incelenmesi

PCl₃F₂ molekülünün üçüncü izomeri 3D'dir. Bu yapı ise flor atomlarının her ikisinin de ekvator bölgesinde bulunduğu molekül şeklindedir (Şekil 5.9.). Burada merkezde 1P atomu, eksen bölgesinde 2Cl ve 3Cl atomları ve ekvator bölgesinde ise 4Cl, 5F ve 6F atomları bulunur. PCl₃F₂ molekülünün 3D izomerinin MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G (d,p) metoduyla hesaplanmış elektronik ve geometrik özellikleri Tablo 5.17.'da verilmiştir.



Şekil 5.9. PCl_3F_2 molekülünün 3D izomeri

MP2/6-31G (d) metoduna göre hesaplanan bağ uzunlukları: fosfor ile eksen bölgesindeki klor arasında (1P-2Cl): 2.087 Å, fosfor ile ekvator düzlemindeki klor arasında (1P-4Cl): 2.014586 Å, fosfor ile ekvator düzlemindeki flor arasında (1P-5F): 1.593 Å' dur.

Tablo 5.17. PCl_3F_2 molekülünün 3D izomerinin MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G (d,p) metoduna göre elektronik ve geometrik özellikleri

	MP2/6-31G(d)	MP2/6-311G(d,p)
Bağ Uzunluğu (Å)		
1P-2Cl	2.087	2.100
1P-4Cl	2.014	2.015
1P-5F	1.593	1.576
Bağ Açısı (°)		
4Cl-1P-6F	117.881	118.521
2Cl-1P-5F	88.407	88.459
6F -1P-5F	124.239	122.958
4Cl-1P-2Cl	93.923	93.228
5F -1P-3Cl	88.167	88.459
2Cl-1P-3Cl	172.15	173.544
Mulliken Atom Yükleri (\bar{e})		
Atom No		
1P	1.167	1.219
2Cl	- 0.247	- 0.259
3Cl	- 0.247	- 0.259
4Cl	- 0.080	- 0.101
5F	- 0.297	- 0.299
6F	- 0.297	- 0.299
Dipol Moment	0.818	0.970

MP2/6-31G (d) metoduna göre hesaplanan atomlar arasındaki bağ açıları: fosfor ile ekvatordaki klor ve flor arasında (4Cl-1P-6F): 117.88°, fosfor ile eksenindeki klor

atomları ve ekvatordaki flor arasında (2Cl-1P-5F, 5F -1P-3Cl) : 88.41°, fosfor ile ekvatordaki klor ve eksendeki klor arasında (4Cl-1P-2Cl): 93.92° ve fosfor ile eksendeki klor atomları arasında (2Cl-1P-3Cl) : 172.15°'dir.

Aynı metotla hesaplanan Mulliken atom yükleri: merkez fosfor atomunun (1P): 1.167 ē, eksendeki klor atomlarının (2Cl, 3Cl): - 0.247 ē, ekvatordaki klor atomunun (4Cl): - 0.080 ē, ekvatordaki flor atomlarının (5F, 6F): - 0.297 ē'dir.

5.4.4. PCl_3F_2 molekülünün izomerlerinin Bent Kuralı'na uygunluğu

MP2/6-31G (d) taban kümesiyle yapılan hesaplama göre; 1D izomerinin yani F atomlarının her ikisinin de eksen bölgesinde olduğu yapıda sıfır nokta ve elektronik enerjisi: -1918.948 au, 2D izomerinin yani F atomlarından birinin eksen diğerinin ekvator bölgesinde olduğu yapıda sıfır nokta ve elektronik enerjisi: -1918.940 au ve 3D izomerinde yani flor atomlarının her ikisinin de ekvator bölgesinde olduğu molekülde sıfır nokta ve elektronik enerjisi:-1918.932 au olarak hesaplanmıştır. Yapıların enerjisine göre 1D izomeri 2D ve 3D izomerlerinden daha karardır. Kararlılık sıralaması 1D>2D>3D'dir. Bu da elektronik enerjiye göre PCl_3F_2 molekülünde F atomlarının eksen bölgesini tercih ettiğini göstermektedir.

MP2/6-311G (d,p) metoduna göre yapıların sıfır nokta ve elektronik enerjileri; 1D izomerinin: -1919.170 au, 2D izomerinin: -1919.163 au ve 3D izomerinin ise: -1919.157 au'dur.

MP2/6-31G (d) taban kümesiyle yapılan hesaplama göre; 1D izomerinin HOMO-LUMO enerjileri (sırasıyla): -0.346 au ve -0.122 au; 2D izomerinin: -0.329 au ve -0.137 au; 3D izomerinin: -0.328 au ve -0.130 au'dur.(1>3>2). MP2/6-31G (d,p) taban kümesiyle yapılan hesaplama göre; 1D izomerinin HOMO-LUMO enerjileri(sırasıyla):-0.347 au ve -0.122 au; 2D izomerinin: -0.329 au ve -0.137 au; 3D izomerinin: -0.328 au ve -0.131 au'dur.(1>3>2)

MP2/6-31G (d) taban kümesiyle yapılan hesaplama göre; 1D izomerinin polarlığı: 32.856, 2D izomerinin: 56.141, 3D izomerinin: 47.357. MP2/6-31G (d,p) taban

kümesiyle yapılan hesaplama göre; 1D izomerinin polarlığı: 34.217, 2D izomerinin: 55.549, 3D izomerinin: 48.019.

MP2/6-31G (d) taban kümesiyle yapılan hesaplama göre; 1D izomerinin sertliği: 56.190, 2D izomerinin: 48.085, 3D izomerinin: 32.444. MP2/6-31G (d,p) taban kümesiyle yapılan hesaplama göre; 1D izomerinin sertliği: 55.723, 2D izomerinin: 49.459, 3D izomerinin: 33.447.

Buradan görüldüğü gibi, her iki taban kümeye göre de 1D izomerinin diğerlerine göre; HOMO-LUMO enerjileri ve sertlik değerlerinin daha büyük olduğu, polarlığının daha küçük olduğu, bu nedenle 1D izomerinin daha kararlı yapıya sahip olduğu söylenebilir. Ayrıca maksimum sertlik ve minimum polarlığın Bent Kuralı ile uyumlu olduğu ifade edilebilir.

5.4.5. PCl_3F_2 molekülünün 1D izomerinin NBO incelenmesi

PCl_3F_2 molekülünün kararlı olan 1D izomerinin bağlanma birimlerinde lokalize elektron çiftlerinde yapılan MP2/6-31G (d) NBO incelemesi aşağıda verilmiştir:

Tablo 5.18. PCl_3F_2 molekülünün 1D izomerinin 6-31G (d) NBO incelenmesi

		Doğal Yoğunluk				
Doğal		-----				
Atom	No	Yük	Kor	Valans	Rydberg	Toplam

P	1	1.79499	9.99949	2.95245	0.25308	13.20501
Cl	2	-0.20868	9.99944	7.12011	0.08913	17.20868
Cl	3	-0.20868	9.99944	7.12011	0.08913	17.20868
Cl	4	-0.20868	9.99944	7.12011	0.08913	17.20868
F	5	-0.58447	1.99986	7.51179	0.07283	9.58447
F	6	-0.58447	1.99986	7.51179	0.07283	9.58447
=====						
* Toplam * 0.00000			43.99753	39.33636	0.66611	84.00000
		Doğal Yoğunluk				

		Kor	43.99753 (449%9.9944)			
		Valans	39.33636 (409%8.3409)			
		Doğal Minimal Taban	83.33389 (84%99.2070)			
		Doğal Rydberg Taban	0.66611 (84% 0.7930)			

Tablo 5.18. (Devamı) PCl_3F_2 molekülünün 1D izomerinin 6-31G (d) NBO incelenmesi

Atom No	Doğal Elektron Konfigurasyonu
P 1	[core]3S(1.01)3p(1.94)4S(0.01)3d(0.17)4p(0.08)
Cl 2	[core]3S(1.87)3p(5.25)4S(0.01)3d(0.06)4p(0.02)
Cl 3	[core]3S(1.87)3p(5.25)4S(0.01)3d(0.06)4p(0.02)
Cl 4	[core]3S(1.87)3p(5.25)4S(0.01)3d(0.06)4p(0.02)
F 5	[core]2S(1.90)2p(5.61)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.03)
F 6	[core]2S(1.90)2p(5.61)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.03)

P atomunun kor orbitallerinde 9.99949 \bar{e} , valans orbitallerinde 2.95245 \bar{e} , Rydberg orbitallerinde 0.25308 \bar{e} olmak üzere toplam 13.20501 \bar{e} vardır. Normal olarak fosforun elektron sayısı 15 olduğundan fosfor atomunun yükü 1.79499 \bar{e} ' dir. P atomunda valans elektronları orbitallere, 1.01 \bar{e} 3s, 1.94 \bar{e} 3p, 0.01 \bar{e} 4s , 0.17 \bar{e} 3d, 0.08 \bar{e} 4p orbitallerine dağılmıştır.

Ekvator düzleminde bulunan 2Cl atomunun kor orbitallerinde 9.99944 \bar{e} , valans orbitallerinde 7.12011 \bar{e} , Rydberg orbitallerinde 0.08913 \bar{e} olmak üzere toplam 17.20868 \bar{e} olduğundan yükü -0.20868 \bar{e} dir. 2Cl atomunda valans elektronları orbitallere, 1.87 \bar{e} 3s, 5.25 \bar{e} 3p, 0.01 \bar{e} 4s ,0.06 \bar{e} 3d, 0.02 \bar{e} 4p orbitallerine dağılmıştır.Eksen konumunda bulunan 5F atomunun kor orbitallerinde 1.99986 \bar{e} , valans orbitallerinde 7.51179 \bar{e} , Rydberg orbitallerinde 0.07283 \bar{e} olmak üzere toplam 9.58447 \bar{e} olduğundan yükü -0.58447' dir. 5F atomunda valans elektronları 1.90 \bar{e} 2S, 5.61 \bar{e} 2p, 0.01 \bar{e} 3s, 0.04 \bar{e} 3p, 0.03 \bar{e} 3d orbitallerine dağılmıştır. Doğal yoğunluk analizinden görüldüğü gibi ekvator düzleminde bulunan Cl atomunun yükü eksen konumunda bulunan F atomunun yükünden daha azdır.

PCl_3F_2 molekülünün kararlı olan 1D izomerinin 6-311G (d, p) ile yapılan Doğal Yoğunluk Analizi özeti aşağıdaki (Tablo 5.19.) gibidir:

Tablo 5.19. PCl_3F_2 Molekülünün 1D İzomerinin 6-311G (d, p) NBO İncelenmesi

Doğal	Doğal Yoğunluk				
	Atom No	Yük	Kor	Valans	Rydberg
P 1	1.67022	9.99935	3.10073	0.22970	13.32978

Tablo 5.19. (Devamı).PCl₃F₂ Molekülünün 1D İzomerinin 6-311G (d, p) NBO İncelenmesi

Cl	2	-0.18463	9.99954	7.09556	0.08953	17.18463
Cl	3	-0.18463	9.99954	7.09556	0.08953	17.18463
Cl	4	-0.18463	9.99954	7.09556	0.08953	17.18463
F	5	-0.55817	1.99981	7.49165	0.06671	9.55817
F	6	-0.55817	1.99981	7.49165	0.06671	9.55817

* Toplam * 0.00000 43.99758 39.37072 0.63170 84.00000

Doğal Yoğunluk

Kor	43.99758 (44 % 99.9945)
Valans	39.37072 (40 % 98.4268)
Doğal Minimal Taban	83.36830 (84 % 99.2480)
Doğal Rydberg Taban	0.63170 (84 % 0.7520)

Atom No Doğal Elektron Kondigürasyonu

P	1	[core]3S(1.02)3p(2.08)4S(0.01)3d(0.17)4p(0.04)
Cl	2	[core]3S(1.89)3p(5.21)3d(0.06)4p(0.02)
Cl	3	[core]3S(1.89)3p(5.21)3d(0.06)4p(0.02)
Cl	4	[core]3S(1.89)3p(5.21)3d(0.06)4p(0.02)
F	5	[core]2S(1.90)2p(5.60)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.02)
F	6	[core]2S(1.90)2p(5.60)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.02)

P atomunun kor orbitallerinde 9.99935 e⁻, valans orbitallerinde 3.10073 e⁻, Rydberg orbitallerinde 0.22970 e⁻ olmak üzere toplam 13.32978 e⁻ vardır. Normal olarak fosforun elektron sayısı 15 olduğundan fosfor atomunun yükü 1.67022 e⁻ dir. P atomunda valans elektronları orbitallere şu şekilde dağılmıştır: 3s 1.02 e⁻, 3p 2.08 e⁻, 4s 0.01 e⁻, 3d 0.17 e⁻, 4p 0.04 e⁻.

Ekvator düzlemindeki 2Cl atomunun kor orbitallerinde 9.99954 e⁻, valans orbitallerinde 7.09556 e⁻, Rydberg orbitallerinde 0.08953 e⁻ olmak üzere toplam 17.18463 e⁻ olduğundan yükü -0.18463 e⁻ dir. 2Cl atomunda valans elektronları orbitallere, 3s 1.89 e⁻, 3p 5.21 e⁻, 3d 0.06 e⁻, 4p 0.02 e⁻.

Eksen konumunda bulunan 5F atomunun kor orbitallerinde 1.99981 e⁻, valans orbitallerinde 7.49165 e⁻, Rydberg orbitallerinde 0.06671 e⁻ olmak üzere toplam

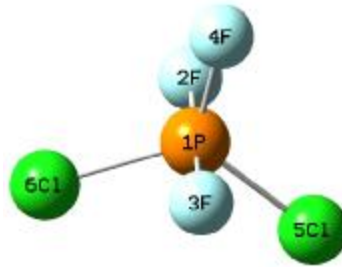
9.55817 \bar{e} olduğundan yükü -0.55817 \bar{e} ' dir. 5F atomunun valans elektronları: 2s 1.90 \bar{e} , 2p 5.60 \bar{e} , 3s 0.01 \bar{e} , 3p 0.04 \bar{e} , 3d 0.02 \bar{e} olarak orbitallere dağılır.

6-311G (d, p) ile yapılan Doğal yoğunluk analizinden görüldüğü gibi ekvator düzleminde bulunan Cl atomunun yükü eksen konumunda bulunan F atomunun yükünden daha azdır.

5.5. PCl_2F_3 Molekülünün Kuantum Mekaniksel İncelenmesi

PCl_2F_3 molekülünün de üç izomer vardır. İlk yapı flor atomlarının 3'te 2'sinin eksen bölgesinde bulunduğu (Şekil 5.10.)1E izomeridir. İkinci molekül yapısı florların 3'te 2'sinin ekvator bölgesinde bulunduğu 2E izomeri (Şekil 5.11.) ve üçüncü izomer ise flor atomlarının tamamının ekvator bölgesinde olduğu (Şekil 5.12.) 3E'dir. Bu molekülde MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G (d,p) taban kümesine göre yapıların elektronik ve geometrik özellikleri(Tablo 5.14) incelenmiştir.

5.5.1. PCl_2F_3 molekülünün 1E izomerinin kuantum mekaniksel incelenmesi



Şekil 5.10. PCl_2F_3 molekülünün 1E izomeri

PCl_2F_3 molekülünün 1E izomerinde Şekil 5.10.'da görüldüğü gibi flor atomlarının 3'te 2'si eksen 1'i ekvator konumundadır. Bu yapıda 2F ve 3F atomları eksende 4F atomu ekvator, 5Cl ve 6Cl atomları ekvator bölgesindedir.(Şekil 5.10.). MP2/6-31G (d) metoduna göre molekülün elektronik ve geometrik özellikleri (Tablo 5.20.) aşağıdaki gibidir:

Bağ uzunlukları; fosfor ile eksenindeki flor arasında (1P-2F): 1.615 Å, fosfor ile ekvatordaki flor arasında (1P-4F): 1.584 Å, fosfor ile ekvatordaki klor arasında (1P-5Cl): 2.009 Å'dır.

Bağ açıları; fosfor ile ekvatordaki klor ve eksenindeki flor arasında (6Cl-1P-3F): 90.49°, fosfor ile ekvatordaki klor ve flor arasındaki (6Cl-1P-4F): 119.14°, fosfor ile ekvatordaki klorlar arasında (6Cl-1P-5Cl): 121.72°, fosfor ile eksenindeki florlar arasında (3F-1P-2F): 177.968°, fosfor ile ekvatordaki flor ile eksenindeki flor (4F-1P-2F) arasında: 88.98°'dir.

Tablo 5.20. PCl_2F_3 molekülünün 1E izomerinin MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G (d,p) metoduna göre elektronik ve geometrik özellikleri

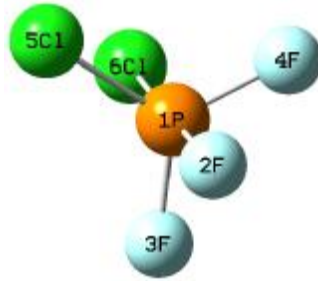
	MP2/6-31G(d)	MP2/6-311G(d,p)
	Bağ Uzunluğu (Å)	
1P-2F	1.615	1.608
1P-4F	1.584	1.569
1P-5Cl	2.009	2.008
	Bağ Açısı (°)	
6Cl-1P-3F	90.50	90.46
6Cl-1P-4F	119.14	119.37
6Cl-1P-5Cl	121.72	121.27
3F-1P-2F	177.97	178.14
4F-1P-2F	88.98	89.07
Atom No	Mulliken Atom Yükleri (\bar{e})	
1P	1.289	1.391
2F	- 0.371	- 0.382
3F	- 0.371	- 0.382
4F	- 0.294	- 0.316
5Cl	- 0.126	- 0.155
6Cl	- 0.126	- 0.155
Dipol Moment	0.5172	0.700

Mulliken atom yükleri; merkez fosforun (1P): 1.289 \bar{e} , eksenindeki flor atomlarının (2F-3F): - 0.371 \bar{e} , ekvatordaki flor atomunun (4F): - 0.294 \bar{e} , ekvatordaki klor atomlarının (5Cl-6Cl): - 0.126 \bar{e} 'dir.

5.5.2. PCl_2F_3 molekülünün 2E izomerinin kuantum mekaniksel incelenmesi

PCl_2F_3 molekülünün 2E izomerinde flor atomlarının 3'te 2'si ekvatorda 1'i eksendedir. Burada 3F ve 4F atomları ekvatorda 3F atomu eksendedir. Klor atomları

ise biri ekseninde (6Cl) biri ekvatorunda(5Cl) olacak şekilde yerleşmişlerdir (Şekil 5.11.).Tablo 5.21.' de molekülün MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G (d,p) metoduna göre hesaplanmış elektronik ve geometrik özellikleri görülmektedir.



Şekil 5.11. PCl_2F_3 molekülünün 2E izomeri

Tablo 5.21 incelendiğinde, izomerin MP2/6-31G (d) metoduna göre;

Bağ uzunlukları; fosfor ile eksenindeki flor arasında (1P-2F): 1.610 Å, fosfor ile ekvatordaki flor arasındaki (1P-3F): 1.583 Å ve fosfor ile biri ekseninde diğeri ekvatorunda olan klor atomları arasındaki (1P-5Cl,1P-6Cl): 2.010 Å'dur.

Tablo 5.21. PCl_2F_3 molekülünün 2E izomerinin MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G (d,p) metoduna göre elektronik ve geometrik özellikleri

	MP2/6-31G(d)	MP2/6-311G(d,p)
Bağ Uzunluğu (Å)		
1P-2F	1.610	1.604
1P-3F	1.583	1.568
1P-5Cl	2.010	2.097
1P-6Cl	2.010	2.097
Bağ Açısı (°)		
5Cl-1P-3F	119.999	120.242
5Cl-1P-2F	90.179	90.073
5Cl-1P-6Cl	93.763	93.346
4F-1P-6Cl	89.501	89.364
6Cl-1P-2F	176.058	176.581
Atom No	Mulliken Atom Yükleri (\bar{e})	
1P	1.334	1.385
2F	- 0.365	- 0.378
3F	- 0.299	- 0.309
4F	- 0.299	- 0.309
5Cl	- 0.119	- 0.131
6Cl	- 0.251	- 0.257
Dipol Moment	0.665	0.853

Bağ açıları; fosfor ile ekvatordaki klor ve flor arasında(5Cl-1P-3F): 119.999°, fosfor ile ekvatordaki klor ve eksendeki flor arasında(5Cl-1P-2F): 90.179°, fosfor ile ekvatordaki klor ve eksendeki klor arasında(5Cl-1P-6Cl): 93.763° , fosfor ile ekvatordaki flor ve eksendeki klor arasında(4F-1P-6Cl):89.501°, fosfor ile ekvatordaki flor ve eksendeki klor arasında(6Cl-1P-2F): 176.058° dir.

Mulliken atom yükleri; merkez fosfor atomunun(1P): 1.334 e⁻, eksendeki flor atomunun (2F): - 0.365 e⁻, ekvatordaki flor atomlarının (3F-4F): - 0.299 e⁻, ekvatordaki klor atomunun (5Cl): - 0.119 e⁻ eksendeki klor atomunun (6Cl) yükü ise: - 0.251 e⁻ dir.

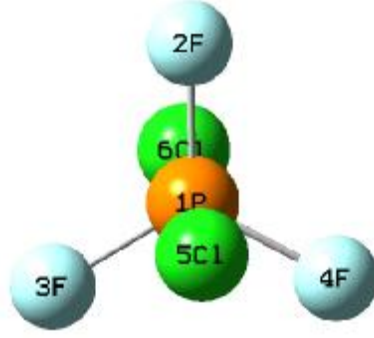
5.5.3. PCl₂F₃ Molekülünün 3E izomerinin kuantum mekaniksel incelenmesi

PCl₂F₃ molekülünün 3E izomerinde her iki flor atomu da eksen bölgesindedir (5Cl ve 6Cl) flor atomları ise (2F, 3F ve 4F) ekvator bölgesinde bulunur. (Şekil 5.12.) Bu izomerin MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G (d,p) metoduna göre hesaplanmış elektronik ve geometrik özellikleri Tablo 5.21.'de görülmektedir.

MP2/6-31G (d) hesaplamalarına göre; merkezdeki fosfor ile ekvatordaki flor atomu arasındaki(1P-2F) bağ uzunluğu: 1.582 Å, merkezdeki fosfor ile eksendeki klor arasında(1P-5Cl): 2.068 Å'dur.

Atomlar arasındaki bağ açıları; merkezdeki fosfor ile ekvatordaki flor atomları arasındaki (2F-1P-3F): 120.00°, fosfor ile ekvatordaki flor ve eksendeki klor arasındaki (2F-1P-5Cl): 90.00°, fosfor ile eksendeki klor atomları arasındaki (5Cl - 1P-6Cl): 180.00° dir.

Aynı metotla Mulliken atom yükleri; fosfor atomunun(1P): 1.431 e⁻, ekvatordaki flor atomlarının (2F, 3F, 4F) : - 0.300 e⁻ ve eksen düzlemindeki klor atomlarının (5Cl ve 6Cl): - 0.265 e⁻ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.12. PCl_2F_3 molekülünün 3E izomeri

Tablo 5.22. PCl_2F_3 molekülünün 3E izomerinin MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G (d,p) metoduna göre elektronik ve geometrik özellikleri

	MP2/6-31G(d)	MP2/6-311G(d,p)
Bağ Uzunluğu (Å)		
1P-2F	1.582	1.569
1P-5Cl	2.068	2.077
Bağ Açısı (°)		
2F-1P-3F	120.000	120.000
2F-1P-5Cl	90.000	90.000
5Cl -1P-6Cl	180.000	180.000
Atom No	Mulliken Atom Yükleri (\bar{e})	
1P	1.431	1.429
2F	- 0.300	- 0.300
3F	- 0.300	- 0.300
4F	- 0.300	- 0.300
5Cl	- 0.265	- 0.264
6Cl	- 0.265	- 0.264
Dipol Moment	0.00	0.00

5.5.4. PCl_2F_3 Molekülünün izomerlerinin Bent Kuralı'na uygunluğu

PCl_2F_3 molekülünün izomerlerinin 6-31G(d) ve 6-311G(d,p) metodu kullanılarak hesaplanan sıfır-nokta ve elektronik enerjisi HOMO –LUMO enerjileri Tablo 5.14.' te verilmiştir. Enerjiler denge geometrileri, MP2 metodu ile 6-31G(d) ve 6-311G(d,p) taban kümeleri kullanılarak optimizasyonu yapıldı. Her bir yapı için sıfır-nokta enerji (ZPE) düzeltmesi yapıldı. Tablo 5.14.' ten görüldüğü gibi üç izomeri olan PCl_2F_3 molekülünün izomerleri 1E, 2E ve 3E olarak adlandırılmıştır.

PCl₂F₃ molekülünün 1E izomerinin sıfır-nokta ve elektronik enerjisi 6-31G (d) taban kümesi ile yapılan hesaplama göre -1558.968 au, 2E izomerinin sıfır-nokta ve elektronik enerjisi: -1558.961 au ve 3E izomerinin: -1558.954 au'dur.

6-31G (d) taban kümesi ile yapılan hesaplama göre PCl₂F₃ molekülünün 1E izomerinin sıfır-nokta ve elektronik enerjisi daha düşüktür. Enerji ne kadar küçükse molekül o kadar kararlı olduğundan PCl₂F₃ molekülünün 1E izomeri daha kararlıdır. 6-311G (d,p) taban kümesi ile yapılan hesaplama göre ise; 1E izomerinin sıfır nokta ve elektronik enerjisi: -1559.217 au, 2E izomerinin: -1559.211 au ve 3E izomerinin: -1559.204 au bulunmuştur. Buradan 6-311G (d,p) taban kümesi ile yapılan hesaplama göre de sıfır-nokta ve elektronik enerjisi daha düşük olan 1E izomerinin daha kararlı olduğu görülür.

6-31G (d) taban kümesi ile yapılan hesaplama göre 1E izomerinin HOMO ve LUMO enerjileri: -0.347 au, -0.105 au, 2E izomerinin: -0.334 au ve -0.113 au' dur. 3E izomerinin ise: -0.348 au ve -0.100 au' dur. 6-311G (d,p) taban kümesi ile yapılan hesaplama göre ise 1E izomerinin HOMO ve LUMO enerjileri (sırasıyla): -0.347 au ve -0.104 au, 2E izomerinin: -0.334 au ve -0.114 au ve 3E izomerinin ise: -0.348 au ve -0.099 au' dur.

$$h = \frac{1}{2}(E_{LUMO} - E_{HOMO})$$
 eşitliği kullanılarak 6-31G (d) taban kümesi ile yapılan çalışmada, 1E izomerinin sertlik değeri (h):0.121, 2E izomerinin: 0.110 ve 3E izomerinin: 0.124 bulunmuştur.

HOMO-LUMO aralığı ile sertlik arasındaki ilişki fiziksel olarak açıktır. Daha kararlı yapının en geniş HOMO-LUMO enerji aralığına sahip olduğu açıktır .Bu nedenle daha geniş HOMO-LUMO aralığı olan bir elektronik sistem daha küçük aralığı olandan daha az reaktif olmalıdır. Bu, doğanın bir kanunu olarak moleküllerin mümkün olduğunca kendilerini düzenlediklerini ifade eden Maksimum Sertlik Prensiplerinin temelidir (Noorizadeh, 2005).

1E izomeri için 6-31G (d,p) taban kümesine göre; molekülün sertlik değeri: 0,122, 2E izomeri için: 0,110 ve 3E izomeri için: 0,124 olarak hesaplanmıştır. 6-31G (d) taban kümesi ile yapılan hesaplama göre 1E izomerinin polarlığı: 33.864, 2E izomerinin: 28.169 ve 3E izomerinin: 54.045 olarak hesaplanmıştır. 6-31G (d,p) taban kümesine göre; 1E izomerinin polarlığı ($\langle a \rangle$): 33.584, 2E izomerinin: 27.902 ve 3E izomerinin: 54.670'tir.

Polarlık, en kararlı izomerin en düşük polarlığa sahip olduğunu ve kimyasal reaksiyonlarda en kararlı türlerin (reaktant veya ürün) en düşük $a^{1/3}$ toplamına sahip olduğuna işaret eder (Hohm 2000). $a^{1/3}$, ün bir atomun sertliğinin tersiyle $1/h$ orantılı olduğu bulundu. Ghanty ve Ghosh' un da daha önce belirttiği gibi $a^{1/3}$ ($10^{-41} C^2 m^2 J^{-1}$) bazen kimyasal sistemin kararlılığını sertlik h ' dan daha uygun bir belirteçtir.

Bent kuralıyla zıt olarak seçilen taban kümelerden hiçbiri MPP kullanılarak izomerlerin doğru kararlılığını belirleyemez. Bütün hesaplamalar üç flor atomunun da ekvatorial olarak yerleştiği 3E izomeri için daha az polarlığı ve bu nedenle daha çok kararlılığı tespit etti. Bu molekül için MPP bütün durumlardaki izomerlerin doğru olmayan kararlılık eğilimini verir. Bu kullanılan taban kümelerinin eksikliğinden kaynaklanabilir.

5.5.5. PCl_2F_3 molekülünün 1E izomerinin NBO incelenmesi

PCl_2F_3 molekülünün kararlı olan 1E izomerinin bağlanma birimlerinde lokalize elektron çiftlerinde yapılan 6-31G (d) NBO incelemesi aşağıda Tablo 5.23' te verilmiştir.

P atomunun kor orbitallerinde 9.99948 \bar{e} , valans orbitallerinde 2.61079 \bar{e} , Rydberg orbitallerinde 0.23442 \bar{e} olmak üzere toplam 12.84468 \bar{e} vardır. Normal olarak fosforun elektron sayısı 15 olduğundan fosfor atomunun yükü 2.15532 \bar{e} ' dir. P atomunda valans elektronları orbitallere; 3s ye 0.92 \bar{e} , 3p ye 1.69 \bar{e} , 4s ye 0.01 \bar{e} , 3d ye 0.16 \bar{e} , 4p ye 0.07 \bar{e} olarak dağılmıştır.

Tablo 5.23. PCl₂F₃ molekülünün 1E izomerinin 6-31G (d) NBO incelenmesi

Atom No	Doğal Yoğunluk				Toplam
	Doğal Yük	Kor	Valans	Rydberg	
P 1	2.15532	9.99948	2.61079	0.23442	12.84468
F 2	0.58171	1.99986	7.50973	0.07212	9.58171
F 3	-0.58171	1.99986	7.50973	0.07212	9.58171
F 4	-0.53780	1.99985	7.46744	0.07051	9.53780
Cl 5	-0.22705	9.99951	7.13842	0.08911	17.22705
Cl 6	-0.22705	9.99951	7.13842	0.08911	17.22705
* Toplam * 0.00000					

Doğal Yoğunluk	
Kor	35.99808 (36 nın % 99.9947)
Valans	39.37453 (40 in % 98.4363)
Doğal Minimal Taban	75.37261 (76 nın % 99.1745)
Doğal Rydberg Taban	0.62739 (76 nın % 0.8255)

Atom No	Doğal Elektron Konfigürasyonu
P 1	[core]3S(0.92)3p(1.69)4S(0.01)3d(0.16)4p(0.07)
F 2	[core]2S(1.90)2p(5.61)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.03)
F 3	[core]2S(1.90)2p(5.61)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.03)
F 4	[core]2S(1.89)2p(5.58)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.03)
Cl 5	[core]3S(1.88)3p(5.26)4S(0.01)3d(0.06)4p(0.02)
Cl 6	[core]3S(1.88)3p(5.26)4S(0.01)3d(0.06)4p(0.02)

Ekvator düzleminde bulunan 4F atomunun kor orbitallerinde 1.99985 ē, valans orbitallerinde 7.46744 ē, Rydberg orbitallerinde 0.07051 ē olmak üzere toplam 9.53780 olduğundan yükü -0.53780 ē dir. 4F atomunda valans elektronları orbitallere, 2s 1.89 ē, 2p 5.58 ē, 3s 0.01 ē, 3p 0.04 ē, 3d 0.03 ē olarak dağılmıştır.

Eksen konumunda bulunan 3F atomunun kor orbitallerinde 1.99986 ē, valans orbitallerinde 7.50973 ē, Rydberg orbitallerinde 0.07212 ē olmak üzere toplam 9.58171 ē olduğundan yükü -0.58171' dir. 3F atomunda valans elektronları; 1.90 ē 2s, 5.61 ē 2p, 0.01 ē 3s, 0.04 ē 3p, 0.03 ē 3d orbitallerine dağılmıştır. Doğal yoğunluk

analizinden görüldüğü gibi ekvator düzleminde bulunan 4F atomunun yükü eksen konumunda bulunan 3F atomunun yükünden daha azdır.

PCl₂F₃ molekülünün kararlı olan 1E izomerinin 6-311G (d, p) ile yapılan Doğal Yoğunluk Analizi özeti aşağıdaki (Tablo 5.24.) gibidir:

Tablo 5.24. PCl₂F₃ molekülünün 1E izomerinin 6-311G (d, p) NBO incelenmesi

Doğal Yoğunluk						
Atom	No	Doğal Yük	Kor	Valans	Rydberg	Toplam
P	1	2.01121	9.99937	2.76514	0.22428	12.98879
F	2	-0.55274	1.99980	7.48780	0.06514	9.55274
F	3	-0.55274	1.99980	7.48780	0.06514	9.55274
F	4	-0.51404	1.99978	7.45059	0.06367	9.51404
Cl	5	-0.19585	9.99957	7.10677	0.08950	17.19585
Cl	6	-0.19585	9.99957	7.10677	0.08950	17.19585
Toplam 0.00000 35.99789 39.40487 0.59724 76.00000						

Doğal Yoğunluk	
Kor	35.99789 (36 nın % 99.9941)
Valans	39.40487 (40 nın % 98.5122)
Doğal Minimal Taban	75.40276 (76 nın % 99.2142)
Doğal Rydberg Taban	0.59724 (76 nın % 0.7858)

Atom	No	Doğal Elektron Kondigürasyonu
P	1	[core]3S(0.90)3p(1.86)4S(0.01)3d(0.17)4p(0.04)
F	2	[core]2S(1.90)2p(5.59)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.02)
F	3	[core]2S(1.90)2p(5.59)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.02)
F	4	[core]2S(1.88)2p(5.57)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.02)
Cl	5	[core]3S(1.90)3p(5.21)3d(0.06)4p(0.02)
Cl	6	[core]3S(1.90)3p(5.21)3d(0.06)4p(0.02)

P atomunun kor orbitallerinde 9.99937 e⁻, valans orbitallerinde 2.765145 e⁻, Rydberg orbitallerinde 0.22428 e⁻ olmak üzere toplam 12.98879 e⁻ vardır. Normal olarak fosforun elektron sayısı 15 olduğundan fosfor atomunun yükü 1.37091 e⁻ dir. P atomunda valans elektronları orbitallere şu şekilde dağılmıştır: 3s 0.90 e⁻, 3p 1.86 e⁻, 4s 0.01 e⁻, 3d 0.17 e⁻, 4p 0.04 e⁻.

Ekvator düzlemindeki 4F atomunun kor orbitallerinde 1.99978 \bar{e} , valans orbitallerinde 7.45059 \bar{e} , Rydberg orbitallerinde 0.06367 \bar{e} olmak üzere toplam 9.51404 \bar{e} olduğundan yükü -0.51404 \bar{e} 'dir. Eksen konumunda bulunan 3F atomunun kor orbitallerinde 1.99980 \bar{e} , valans orbitallerinde 7.48780 \bar{e} , Rydberg orbitallerinde 0.06514 \bar{e} olmak üzere toplam 9.55274 \bar{e} olduğundan yükü -0.55274 \bar{e} 'dir. 3F atomunun valans elektronları: 2S (1.90 \bar{e}), 2p (5.59 \bar{e}), 3S (0.01 \bar{e}), 3p(0.04 \bar{e}), 3d (0.02 \bar{e}) olarak orbitallere dağılır.

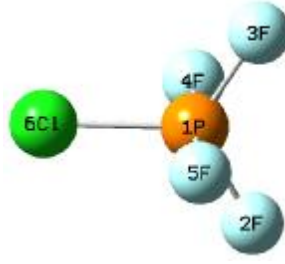
6-311G (d, p) ile yapılan Doğal Yoğunluk Analizi' ne göre de görüldüğü gibi ekvator düzleminde bulunan 4F atomunun yükü eksen konumunda bulunan 3F atomunun yükünden daha azdır.

5.6. PCIF₄ Molekülünün Kuantum Mekaniksel İncelenmesi

Son molekülümüz olan PCIF₄ molekülü de beş elektron çifti kuralına göre beş elektron çiftinin hepsi de bağ elektronu olduğu için, üçgen çift piramit şeklindedir. Bu molekülün 1F ve 2F ile gösterilen (Tablo 5.14) iki izomeri vardır. İzomerlerin MP2/ 6-31G (d) taban kümesine göre kuantum mekaniksel çalışmalar yapılmış ve moleküllerin elektronik ve geometrik özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçların Bent Kuralı'na uygunlukları tartışılmıştır.

5.6.1. PCIF₄ Molekülünün 1F izomerinin kuantum mekaniksel incelenmesi

PCIF₄ molekülünün 1F izomerinde flor atomlarının yarısı eksen konumunda yarısı ekvator konumunda olacak şekilde atomlar yerleşmiştir.(Şekil 5.13.). Bu molekül yapısının MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G (d,p) metoduna göre elektronik ve geometrik özellikleri Tablo 5.25.'te verilmiştir.



Şekil 5.13. PClF_4 molekülünün 1F izomeri

MP2/6-31G (d) metoduna göre molekülün atomları arasındaki bağ uzunlukları; merkez fosfor ile ekvatordaki flor arasında (1P-2F): 1.576 Å, fosfor ile eksenindeki flor arasında (1P-4F): 1.606 Å, fosfor ile ekvatordaki klor arasında (1P-6Cl): 2.001 Å olarak hesaplanmıştır.

Atomlar arasındaki açılar ise fosfor atomu ile ekvatordaki klor ve flor arasında (6Cl - 1P-3F): 120.78546°, fosfor ile ekvatordaki klor ve eksenindeki flor arasında (6Cl - 1P- 4F): 90.949°, fosfor ile ekvatordaki flor ve eksenindeki flor arasında (3F-1P-4F): 89.514°, fosfor ile eksenindeki flor atomları arasında (4F-1P-5F): 178.102° dir.

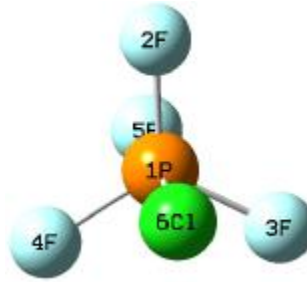
Tablo 5.25. PClF_4 molekülünün 1F izomerinin MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G (d,p) metoduna göre elektronik ve geometrik özellikleri

	MP2/6-31G (d)	MP2/6-311G (d,p)
	Bağ Uzunluğu (Å)	
1P-2F	1.576	1.563
1P-4F	1.606	1.598
1P-6Cl	2.001	2.001
	Bağ Açısı (°)	
6Cl - 1P-3F	120.785	120.827
6Cl - 1P-4F	90.949	90.855
3F-1P-4F	89.514	89.562
4F-1P-5F	178.102	178.290
Atom No	Mulliken Atom Yükleri (\bar{e})	
1P	1.489	1.562
2F	-0.303	-0.318
3F	-0.303	-0.318
4F	-0.368	-0.384
5F	-0.368	-0.384
6Cl	-0.147	-0.156
Dipol Moment	0.512	0.719

Aynı hesaplamalarla bulunan Mulliken atom yükleri; merkez fosfor atomunun (1P): 1.489 \bar{e} , ekvatordaki flor atomlarının (2F ve 3F): -0.303 \bar{e} , eksendeki flor atomlarının (4F ve 5F): -0.368 \bar{e} , ekvatordaki klor atomunun ise (6Cl): -0.147 \bar{e} 'dir.

5.6.2. PCIF₄ Molekülünün 2F izomerinin kuantum mekaniksel incelenmesi

Flor atomlarının 4'te üçünün ekvator bölgesinde olduğu PCIF₄ molekülünün 2F izomerinin (Şekil 5.14.) MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G (d,p) metoduna göre hesaplanan elektronik ve geometrik özellikleri Tablo 5.26.'da görülmektedir.



Şekil 5.14. PCIF₄ molekülünün 2F izomeri

Tablo 5.26. PCIF₄ molekülünün 2F izomerinin MP2/6-31G (d) ve MP2/6-311G (d,p) metoduna göre elektronik ve geometrik özellikleri

	MP2/6-31G(d)	MP2/6-311G(d,p)
Bağ Uzunluğu (Å)		
1P-2F	1.575	1.563
1P-5F	1.601	1.595
1P-6Cl	2.063	2.073
Bağ Açısı (°)		
4F-1P-3F	119.986	119.991
4F-1P-5F	89.323	89.441
4F-1P-6Cl	90.677	90.559
5F-1P-6Cl	180.00	180.00
Atom No	Mulliken Atom Yükleri (\bar{e})	
1P	1.540	1.561
2F	-0.306	-0.308
3F	-0.306	-0.308
4F	-0.306	-0.308
5F	-0.360	-0.379
6Cl	-0.264	-0.260
Dipol Moment	0.186	0.048

MP2/6-31G (d) hesaplamalarına göre, izomerin atomları arasındaki bağ uzunlukları; merkez fosfor ile ekvatordaki flor arasında (1P-2F): 1.575 Å, fosfor ile eksenindeki flor arasında(1P-5F): 1.601 Å, fosfor ile eksenindeki klor arasında (1P-6Cl): 2.063 Å'dur.

Atomların Mulliken atom yükleri ise; fosforun (1P): 1.540 e⁻, ekvatordaki flor atomlarının (2F, 3F, 4F): -0.306 e⁻, eksenindeki flor atomunun (5F): -0.360 e⁻ ve eksenindeki klor atomunun (6Cl): -0.264 e⁻'dur.

5.6.3. PCIF₄ molekülünün izomerlerinin Bent Kuralı'na uygunluğu

PCIF₄ molekülünün izomerlerinin denge geometrileri, MP2 metodu ile 6-31G (d) ve 6-311G (d,p) taban kümeleri kullanılarak optimize edildi. Enerjiler hesaplanırken her bir yapı için sıfır-nokta enerji (ZPE) düzeltmesi yapıldı. Tablo 5.14' ten görüldüğü gibi PCIF₄ molekülünün iki izomeri bulunmaktadır. Bu izomerler 1F ve 2F olarak adlandırılmıştır. PCIF₄ molekülünün 1F izomerinin sıfır nokta ve elektronik enerjisi 6-31G (d) taban kümesi ile yapılan hesaplama göre -1198.990 au iken 2F izomerinin ki -1198.984 au olarak bulunmuştur. 1F izomerinin 2F'den daha az enerjisi olduğu görülmektedir. 1F izomerinin 2F'den daha az enerjiye sahip olduğu 6-311G (d,p) taban kümesi ile yapılan hesaplamalardan da görülmektedir ve bu nedenle 1F'nin daha kararlı olduğu bulunmuştur (1F>2F). Kararlılık için elde edilen eğilimler Bent Kuralı'na uyar.

MP2 metodu ile 6-31G (d) taban kümeleri kullanılarak izomerlerin HOMO-LUMO enerjileri (sırasıyla); 1F için:-0.352 au ve -0.081 au, 2F için:-0.353 au ve -0.081 au, 6-311G (d,p) taban kümeleri kullanılarak elde edilen HOMO-LUMO enerjileri:1F için:-0.352 au ve -0.079 au, 2F için:-0.353 au ve -0.079 au'dur.

$$h = \frac{1}{2}(E_{LUMO} - E_{HOMO})$$
 eşitliği kullanılarak hesaplanan sertlik değerlerinden izomerlerin kararlılık eğiliminin her zaman doğru olarak belirlenemediği bulunmuştur. 6-31G (d) taban kümesi ile yapılan hesaplama göre bulunan sertlik değerleri 1F ve 2F izomeri için sırasıyla 24.455 ve 23.845'dir ve 6-311G (d,p) taban kümesi ile elde edilen sertlik değerleri ise sırası ile 23.563 ve 23.013'tür. Görüldüğü gibi hesaplamaların her ikisi için de 1F 2F'ten daha serttir.

1F izomerinin polarlığı 6-31G(d) taban kümesi ile 28.113 iken 2F izomerinin polarlığı 27.847 olarak hesaplanmıştır. 6-311G (d, p) taban kümesi ile yapılan hesaplamalarda 1F izomerinin polarlığı: 35.022, 2F izomerinin ise: 35.390 olduğu bulunmuştur. Buradan difüze fonksiyonlar kullanıldığında polarlığın kararlılığı doğru olarak belirlediği görülmektedir.

5.6.4. PCl_4F molekülünün 1F izomerinin NBO incelenmesi

PCl_4F molekülünün kararlı olan 1F izomerinin bağlanma birimlerinde lokalize elektron çiftlerinde yapılan MP2/6-31G (d) NBO incelemesi aşağıda verilmiştir:

Tablo 5.27. PCl_4F Molekülünün 1F izomerinin 6-31G (d) NBO İncelenmesi

Atom No	Doğal Yük	Doğal Yoğunluk			Toplam
		Kor	Valans	Rydberg	
P 1	2.48624	9.99954	2.30208	0.21214	12.51376
F 2	-0.53931	1.99986	7.46861	0.07084	9.53931
F 3	-0.53931	1.99986	7.46861	0.07084	9.53931
F 4	-0.57981	1.99987	7.50854	0.07140	9.57981
F 5	-0.57981	1.99987	7.50854	0.07140	9.57981
Cl 6	-0.24799	9.99959	7.15938	0.08903	17.24799

Toplam 0.00000 27.99859 39.41575 0.58566 68.00000

Doğal Yoğunluk

Kor 27.99859 (28in % 99.9950)
Valans 39.41575 (40in% 98.5394)
Doğal Minimal Taban 67.41434 (68in % 99.1387)
Doğal Rydberg Taban 0.58566 (68in% 0.8613)

Atom No Doğal Elektron Konfigürasyonu

P 1 [core]3S(0.82)3p(1.48)4S(0.01)3d(0.15)4p(0.06)
F 2 [core]2S(1.90)2p(5.57)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.03)
F 3 [core]2S(1.90)2p(5.57)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.03)
F 4 [core]2S(1.91)2p(5.60)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.03)
F 5 [core]2S(1.91)2p(5.60)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.03)
Cl 6 [core]3S(1.89)3p(5.27)4S(0.01)3d(0.06)4p(0.02)

P atomunun kor orbitallerinde 9.99954 \bar{e} , valans orbitallerinde 2.30208 \bar{e} , Rydberg orbitallerinde 0.21214 \bar{e} olmak üzere toplam 12.51376 \bar{e} vardır. Normal olarak fosforun elektron sayısı 15 olduğundan fosfor atomunun yükü 2.48624 \bar{e} ' dir. P atomunda valans elektronları orbitallere, 0.82 \bar{e} 3s, 1.48 \bar{e} 3p, 0.01 \bar{e} 4s , 0.15 \bar{e} 3d, 0.06 \bar{e} 4p orbitallerine dağılmıştır.

Ekvator düzleminde bulunan 2F atomunun kor orbitallerinde 1.99986 \bar{e} , valans orbitallerinde 7.46861 \bar{e} , Rydberg orbitallerinde 0.07140 \bar{e} olmak üzere toplam 9.53931 \bar{e} olduğundan yükü -0.53931 \bar{e} dir. 2F atomunda valans elektronları orbitallere, 1.90 \bar{e} 2s, 5.57 \bar{e} 2p, 0.01 \bar{e} 3s ,0.04 \bar{e} 3p, 0.03 \bar{e} 3d orbitallerine dağılmıştır.

Eksen konumunda bulunan 4F atomunun kor orbitallerinde 1.99987 \bar{e} , valans orbitallerinde 7.50854 \bar{e} , Rydberg orbitallerinde 0.06682 \bar{e} olmak üzere toplam 9.57981 \bar{e} olduğundan yükü -0.57981' dir. 4F atomunda valans elektronları 1.91 \bar{e} 2S, 5.60 \bar{e} 2p, 0.01 \bar{e} 3S, 0.04 \bar{e} 3p, 0.02 \bar{e} 3d orbitallerine dağılmıştır.

Doğal yoğunluk analizinden görüldüğü gibi ekvator düzleminde bulunan F atomunun yükü eksen konumunda bulunan F atomunun yükünden daha azdır.

PCl₄F molekülünün kararlı olan 1F izomerinin 6-311G (d, p) ile yapılan Doğal Yoğunluk Analizi özeti aşağıdaki (Tablo 5.28.) gibidir:

Tablo 5.28. PCl₄F Molekülünün 1F İzomerinin 6-311G (d, p) NBO İncelenmesi

Doğal Yoğunluk						
Doğal -----						
Atom No	Yük	Kor	Valans	Rydberg	Toplam	
P 1	2.33213	9.99941	2.45021	0.21825	12.66787	
F 2	-0.51223	1.99977	7.45016	0.06229	9.51223	
F 3	-0.51223	1.99977	7.45016	0.06229	9.51223	
F 4	-0.54975	1.99980	7.48643	0.06352	9.54975	
F 5	-0.54975	1.99980	7.48643	0.06352	9.54975	
Cl 6	-0.20818	9.99961	7.11919	0.08938	17.20818	

Toplam		0.00000	27.99815	39.44258	0.55927	68.00000

Tablo 5.28.(Devamı). PCl_4F Molekülünün 1F izomerinin 6-311G (d, p) NBO incelenmesi

Doğal Yoğunluk	
Kor	27.99815 (28 % 99.9934)
Valans	39.44258 (40 % 98.6064)
Doğal Minimum Taban	67.44073 (68 % 99.1775)
Doğal Rydberg Taban	0.55927 (68 % 0.8225)

Atom No	Doğal Elektron Kondigürasyonu
P 1	[core]3S(0.79)3p(1.66)4S(0.01)3d(0.16)4p(0.04)
F 2	[core]2S(1.89)2p(5.56)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.02)
F 3	[core]2S(1.89)2p(5.56)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.02)
F 4	[core]2S(1.90)2p(5.59)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.02)
F 5	[core]2S(1.90)2p(5.59)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.02)
Cl 6	[core]3S(1.90)3p(5.22)3d(0.06)4p(0.02)

P atomunun kor orbitallerinde 9.99941 \bar{e} , valans orbitallerinde 2.45021 \bar{e} , Rydberg orbitallerinde 0.21825 \bar{e} olmak üzere toplam 12.66787 \bar{e} vardır. Normal olarak fosforun elektron sayısı 15 olduğundan fosfor atomunun yükü 2.33213 \bar{e} ' dir. P atomunda valans elektronları orbitallere şu şekilde dağılmıştır: 3s 0.79 \bar{e} , 3p 1.66 \bar{e} , 4s 0.01 \bar{e} , 3d 0.16 \bar{e} , 4p 0.04 \bar{e} .

Ekvator düzlemindeki 2F atomunun kor orbitallerinde 1.99977 \bar{e} , valans orbitallerinde 7.45016 \bar{e} , Rydberg orbitallerinde 0.06229 \bar{e} olmak üzere toplam 9.51223 \bar{e} olduğundan yükü -0.51223 \bar{e} 'dir. 2F atomunda valans elektronları orbitallere, 2s 1.89 \bar{e} , 2p 5.56 \bar{e} , 3s 0.01 \bar{e} , 3p 0.04 \bar{e} , 3d 0.02 \bar{e} şeklinde dağılmıştır.

Eksen konumunda bulunan 4F atomunun kor orbitallerinde 1.99980 \bar{e} , valans orbitallerinde 7.48643 \bar{e} , Rydberg orbitallerinde 0.06352 \bar{e} olmak üzere toplam 9.54975 \bar{e} olduğundan yükü -0.54975 \bar{e} ' dir. 4F atomunun valans elektronları: 2s 1.90 \bar{e} , 2p 5.59 \bar{e} , 3s 0.01 \bar{e} , 3p 0.04 \bar{e} , 3d 0.02 \bar{e} olarak orbitallere dağılır.

6-311G (d, p) ile yapılan Doğal Yoğunluk Analizi' ne göre de görüldüğü gibi ekvator düzleminde bulunan F atomunun yükü eksen konumunda bulunan F atomunun yükünden daha azdır.

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

SF₄, SF₄O, PCl₄F, PCl₃F₂, PCl₂F₃, PCIF₄ moleküllerinin farklı izomerlerinin Bent Kuralı' na uygunluğu üzerinde çalışılmıştır.

Çalışılan bileşiklerin moleküllerinin denge geometrileri için; ikinci-mertebe Møller-Plesset (MP2) metodunda 6-31G(d), 6-311G(d,p) taban kümeleri kullanılmıştır.

Yapıların HOMO, LUMO enerjileri, elektronik ve sıfır nokta enerjileri, dipol momenti, polarlanabilirliği, bağ uzunlukları, bağ açıları, Mulliken atom yükleri, NBO analizi hesaplamaları yapılmıştır.

Elektronik ve sıfır-nokta enerjilerine göre izomerlerin kuantum kimyasal hesaplamaları yapılmıştır.

SF₄, SF₄O, PCl₄F, PCl₃F₂, PCl₂F₃, PCIF₄ molekülleri için Bent Kuralı' ndan beklenenle maksimum sertlik ve minimum polarlık prensiplerinden elde edilen eğilimlerin difüze fonksiyonlar kullanıldığı zaman birbiriyle uygunluk içinde olduğu bulunmuştur.

Daha elektronegatif atomların eksen pozisyonlarında bulunduğu izomerin, daha elektronegatif atomların ekvator pozisyonlarında bulunduğu izomerden daha çok sertliğe sahip olmasının MHP ile uygunluk gösterdiği bulunmuştur.

KAYNAKLAR

1. BALBUENA, P.B., SEMINARIO, J.M., “Molecular Dynamics From Classical to Quantum Methods-Theoretical and Computational Chemistry”, vol. 7, Chapter 6, *Elsevier Science B.V.*, 187-199, (1999).
2. BEISER, A., “Çağdaş Fiziğin Kavramları”, çeviri editörleri: Çetin, M., Yıldırım, H., Gülsün, Z., 2. baskı, 143-278, (1988-1989).
3. BENT, H.A., “Distribution of atomic s character in molecules and its chemical implications”, *J.Chem. Educ.*, 37, 616-623, (1960).
4. BENT, H.A., Electronegativities from Comparison of Bond Lengths in AH and AH⁺, *J.Chem. Phys.* 33, 1258-1259, (1960).
5. BENT, H.A., “An Appraisal of Valence-Bond Structures and Hybridization in Compounds of The First-Row Elements”, *Chem. Rev.* 61, 275, (1960).
6. BRANSDEN, B. H., JOACHAIN, C. J., “Atom ve Molekül Fiziği”, çevirenler.: Köksal, F., Gümüş, H., Samsun, 152-153 (1999).
7. BURDETT, J.K., CODDENS, B.K., KULKARNİ, G.V., *Inorg. Chem.*, 27, 3259, (1988).
8. CHANDRA, A. K., UCHIMARU, T., “Hadness Profile: A Critical Study”, *J. Phys.Chem.A*, 105,3578-3582, (2001).
9. CHATTARAJ, P. K., SENGUPTA, S., “Popular Electronic Structure Principles in a Dynamical Context”, *J. Phys.Chem.*, 100, 16126,(1996).
10. ÇINAR, Z., “Kuantum Kimyası”, *Çağlayan Kitabevi*, İstanbul, 2.baskı, 99-109, (1994).
11. DIMOGLO, A. S., KANDEMİRLİ, F., “Moleküler Orbital Teorisinin Prensipleri ve Uygulamaları”, Gebze/Kocaeli, 2005.
12. HENRY, B. R.(officer), “Molecular Orbital Theory”, The International Union of Pure and Applied Chemistry, <http://www.iupac.org/reports/1999/7110minkin/m.html>, (Ziyaret Tarihi:15 Mayıs, 2006).
12. HOHM, U., “Is There a Minimum Polarizability Principle in Chemical Reactions”, *J.Phys.. Chem.*,104, 8418 (2000).

13. ICZKOWSKI, R.P., MARGRAVE, J.L., "Electronegativity", *J. Am. Chem. Soc.* 83, 3547, (1961).
14. KARAOĞLU, B., "Kuantum Mekanikine Giriş", 2. basım, İstanbul, 137-145, (1994).
15. KOOPMANS, T., *Physica I*, 104, (1933).
16. LEVINE, I. N., "Quantum Chemistry", Fifth Edition, *Prentice-Hall, Inc.*, New Jersey, 550- 568, (2000).
17. MENDEZ, F., GAZQUEZ, J. L., "Chemical Reactivity of Enolate Ions: The Local Hard and Soft Acids and Bases Principle Viewpoint", *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 9298, (1994).
18. MIESSLER, G. L., TARR, D. A., "İnorganik Kimya", çeviri editörleri: Karacan, N., Gürkan, P., 47-150, 316-317, (2002).
19. NOORIZADEH, N., "The Maximum Hardness and Minimum Polarizability Principles in Accordance with the Bent Rule", *Journal of Molecular Structure*, 713, 27-32 (2005).
20. PARR, R.G., YANG, W., "Density Functional Theory of Atoms and Molecules", *Oxford University Press/Clarendon Press, New York/Oxford*, 1989.
21. PARR, R.G., PEARSON, R.G., "Absolute Hardness: Companion Parameter to Absolute Electronegativity", *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 7512-7516, (1983).
22. PEARSON, R.G., "Recent Advances in the concept of hard and soft acids and bases", *J. Chem. Educ.*, 64, 561, (1987).
23. PEARSON, R.G., "Electronic spectra and chemical reactivity", *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 2092, (1988).
24. PEARSON, R.G., "Maximum Chemical and Physical Hardness", *J. Chem. Educ.*, 76, 267-274, (1999).
25. PEARSON, R.G., "The Principle of Maximum Hardness", *Acc. Chem. Res.*, 26, 250-255, (1993).
26. PEARSON, R.G., "Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry", *Inorg. Chem.*, 27, 734, (1988).
27. PEARSON, R.G., "Chemical Hardness", *Wiley-VCH, Oxford*, (1997).
28. PEARSON, R.G., "The principle of maximum hardness", *Acc. Chem. Res.*, 26, 250-255, (1993).

29. PETRUCCI, R.H., HARWOOD, W.S., HERRING, F.G., “Genel Kimya-İlkeler ve Modern Uygulamalar”, 8.baskı, çeviri editörleri: Uyar, T., Aksoy, 410-455, (2002).
30. PÜTÜN, A.E., “Kimyasal Bağlanma”, Anadolu Üniversitesi Açık Öğretim Fakültesi, ders notları,ünite 3, (29-37).
31. SHRIVER, D. F., ATKINS, P.W., “Anorganik Kimya”, çevirenler: Özkar, S., Çetinkaya, B., Gül, A., Gök, Y., üçüncü baskı, *Oxford University Pres*, 26-88, (1999).
32. SIMONS, J., NICHOLS, J., “Quantum Mechanics in Chemistry”, *New York Oxford University Pres*, 125-133, (1997).
33. TAYLOR, J. R., ZAFARITOS, C., Çevir.:KARAOĞLU, B., “Fizik ve Mühendislikte Modern Fizik”, 126-127, (1996).
34. VAN DER VOORN, P.C., DRAGO, R.S., “Bonding in Phosphorus(V) Chlorofluorides”, *J.Am. Chem. Soc.* 88, 3255,(1966).
35. ZHOU, Z., PARR, R.G., “New Measures of Aromaticity: Absolute Hardness and Relative Hardness”, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 7376, (1989).

ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında İzmit'te doğdu. İlkokulu ve ortaokulu Derince'de, liseyi İzmit Lisesi'nde tamamladıktan sonra 1993 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nden 1998 yılında mezun oldu. Aynı yıl Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü'nde yüksek lisansa başladı. 2001 yılında başladığı öğretmenlik mesleğine halen özel öğretim kurumlarında devam etmektedir.