

**T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
EĞİTİM BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ORTA ÖĞRETİM FEN VE MATEMATİK ALANLAR EĞİTİMİ
ANABİLİM DALI
FİZİK EĞİTİMİ BİLİM DALI**

**BAZI OKSİM BİLEŞİKLERİNİN GEOMETRİ
OPTİMİZASYONU HESAPLAMALARINDA EN UYGUN
GAUSSIAN BAZ SETLERİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Danışman
Yrd. Doç. Dr. Ömer DERELİ

Hazırlayan
Ayşe KILINÇ

KONYA 2010



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



BİLİMSEL ETİK SAYFASI

Öğrencinin	Adı Soyadı	Ayşe KILINÇ
	Numarası	075202041003
	Ana Bilim / Bilim Dalı	Fizik Öğretmenliği A.B.D.
	Programı	Tezli Yüksek Lisans <input checked="" type="checkbox"/> Doktora <input type="checkbox"/>
	Tezin Adı	BAZI OKSİM BİLEŞİKLERİNİN GEOMETRİ OPTİMİZASYONU HESAPLAMALARINDA EN UYGUN GAUSSIAN BAZ SETLERİNİN BELİRLENMESİ

Bu tezin proje safhasından sonuçlanmasına kadarki bütün süreçlerde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini, tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel kurallara uygun olarak atıf yapıldığını bildiririm.

Öğrencinin imzası



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



YÜKSEK LİSANS TEZİ KABUL FORMU

Yukarıda adı geçen öğrenci tarafından hazırlanan BAZI OKSİM BİLEŞİKLERİNİN GEOMETRİ OPTİMİZASYONU HESAPLAMALARINDA EN UYGUN GAUSSIAN BAZ SETLERİNİN BELİRLENMESİ başlıklı bu çalışma 21/07/2010 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunarak, jürimiz tarafından yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı Soyadı

Yrd. Doç. Dr. Ömer DERELİ

Yrd. Doç. Dr. Ercan TÜRKKAN

Yrd. Doç. Dr. Ömer Faruk YÜKSEL

Danışman ve Üyeler

Danışman

Üye

Üye

İmza

(Handwritten signatures)

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması S.Ü. Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakóltesi Fizik Öğretmenliği Bölümü Öğretim Üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Ömer Dereli yönetiminde hazırlanarak, S.Ü. Eğitim Bilimleri Enstitüsü'ne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans öğrenimim süresince karşılaştığım zorlukları aşmamda yardımcı olan ve bana her türlü desteği veren, engin bilgilerinden yararlandığım, çok değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Ömer DERELİ' ye teşekkürü bir borç bilir, saygılarımı sunarım.

Tez çalışmalarım esnasında bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşmaktan çekinmeyen, hesaplamalarda yardımlarını esirgemeyen çok değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Ercan TÜRKKAN 'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ve bütün çalışmalarımnda maddi manevi desteğini esirgemeyen, beni hep yüreklendiren, varlığı ile bana güç veren aileme teşekkür ederim.

Ayşe KILINÇ



Konya 2010

	T.C. SELÇUK ÜNİVERSİTESİ Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü		
Öğrencinin	Adı Soyadı	Ayşe KILINÇ	Numarası: 075202041003
	Ana Bilim/Bilim Dalı	Orta Öğretim Fen Ve Matematik Alanlar Eğitimi / Fizik Eğitimi	
	Danışmanı	Yrd. Doç. Dr. ÖMER DERELİ	
Tezin Adı		Bazı Oksim Bileşiklerinin Geometri Optimizasyonu Hesaplamalarında En Uygun Gaussian Baz Setlerinin Belirlenmesi	

ÖZET

Bu çalışmada Dimetilglioksim molekülünün geometri optimizasyonu yapılarak, bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları teorik olarak hesaplanmış ve deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. Hesaplamalarda literatürde sık kullanılan Yoğunluk fonksiyoneli teorisinin B3LYP metodu kullanılmıştır. Hesaplanan geometri parametrelerinin hesaplamada kullanılan baz setlerine bağlı değişimini araştırmak için 6-31G, 6-311G, 6-311G (d), 6-311G (d, p), 6-311+G (d) ve 6-311++G (d, p) baz setleri kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ab-initio, Dimetilglioksim, Geometri Optimizasyonu

	T.C. SELÇUK ÜNİVERSİTESİ Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü		
Student's	Name Surname	Ayşe KILINÇ	ID: 075202041003
	Department/Field	Middle School Science and Mathematics Education / Physical Education	
	Advisor	Assoc. Assist Dr. Ömer DERELİ	
Research Title		Determination Of The Most Suitable Gaussian Basis Sets For Geometry Optimization Of Some Oxime Compounds	

SUMMARY

In this study, bond distances, bond angles and dihedral angles of Dimethylglyoxime molecule were calculated theoretically performing geometry optimisation to this molecule. Mostly preferred B3LYP method of density functional theory was used in calculations. For investigate performance of the basis sets in calculations, 6-31G, 6-311G, 6-311G (d), 6-311G (d, p), 6-311+G (d) ve 6-311++G (d, p) were used

Key Words: Ab-initio, Dimethylglyoxime, Geometry Optimisation

İÇİNDEKİLER

BİLİMSEL ETİK SAYFASI.....	i
YÜKSEK LİSANS TEZİ KABUL FORMU	ii
ÖNSÖZ.....	iii
ÖZET	iv
SUMMARY	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
KISALTMALAR DİZİNİ	viii
GİRİŞ.....	1
1. GEOMETRİ OPTİMİZASYONU	4
2. TEORİK TEMELLER	7
2.1. Schrödinger Denklemi	7
2.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	9
2.3. Çok Elektronlu Sistemlerde Elektronik Schrödinger Denkleminin Yaklaşık Çözümleri ve Elektronik Yapı Teorisi Metodları.....	10
2.4 Yarı Deneysel Metodlar (Semi-Empirical).....	12
2.5. <i>Ab Initio</i> Moleküler Orbital Teori Metodları.....	13
2.5.1. Hartree-Fock Metodu	13
2.5.1.1. Hartree Denklemleri	13
2.5.1.2. Slater Determinantları.....	15
2.5.1.3. Fock Denklemleri ve Özuyumlu Alan Yaklaşımı	16
2.5.2. Spin Sınırsız Hartree-Fock Metodu	22
2.6. Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisi	23
2.7. Baz Setleri.....	29
2.7.1. Gaussiyen Tipi Orbitaller	31

2.7.2. Gaussiyen Baz Setleri.....	34
2.7.2.1. Küçük Ölçekli Baz Setleri (STO-NG).....	35
2.7.2.2. Genişletilmiş Baz Setleri	36
2.7.2.2.1. Bütün Orbitalleri Çok Zetalı Olan Baz Setleri.....	36
2.7.2.2.2. Değerlik Orbitalleri Çok Zetalı Olan Baz Setleri	36
2.7.2.2.3. Polarizasyon Fonksiyonu İçeren Baz Setleri	37
2.7.2.2.4. Difüzyon Fonksiyonları İçeren Baz Setleri	37
3. MATERYAL VE METOD	39
TARTIŞMA VE SONUÇ.....	45
KAYNAKÇA	47
ÖZGEÇMİŞ.....	51

KISALTMALAR DİZİNİ

SCF	: Öz Uyumlu Alan Yöntemi
HF	: Hartree-Fock Yöntemi
MO	: Moleküler Orbital
CI	: Konfigurasyon Etkileşmeleri (Configuration Interaction) Yöntemi
MP	: Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi Metodu
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisi (Density Functional Theory)
DMG	: Dimetil-glioksim
B3LYP	: Becke (B) Lee-Yang-Parr (LYP) Yöntemi
PEY	: Potansiyel Enerji Yüzeyleri
LCAO	: Atomik Orbitalerin Lineer Toplamı
MO-LCAO	: Moleküler Orbitalerin, Atomik Orbitalerin Lineer Toplamı cinsinden ifade edilmesi
RHF	: Spin Sınırlı Hartree-Fock Yöntemi
ROHF	: Spin Sınırlı Açık Kabuk Hartree-Fock Yöntemi
UHF	: Spin Sınırsız Hartree-Fock Yöntemi
HK	: Hohenberg ve Kohn
KS	: Kohn ve Sham
LDA	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation)
LSDA	: Yerel Spin Yoğunlukları Yaklaşımı (Local Spin Density Approximation)

GGA	: Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (General Gradient Approximation)
LYP	: Lee, Yang ve Parr
ETO	: Üstel Tipte Orbital (Exponential Type Orbitals)
GTO	: Gaussiyen Tipi Orbital (Gaussian Type Orbitals)
STO	: Slater Tipi Orbital (Slater Type Orbitals)
CGF	: Daraltılmış Gaussiyen Fonksiyonu (Contracted Gaussian Functions)
AO	: Atomik Orbital
DFT B3LYP	: Density Functional Theory Becke (B) Lee-Yang-Parr (LYP) Yöntemi
PM3	: Parametrizasyon Metodu 3
STO-NG	: Küçük Ölçekli Baz Setleri

GİRİŞ

Moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin teorik hesaplamalarında başlangıç aşaması, hesaplamaların yapılacağı molekülün doğru geometri parametrelerinin (bağ uzunluğu, bağ açısı, dihedral açılar) belirlenmesidir. Bu parametreler deneysel olarak X-ray ve nötron saçılma deneyleriyle belirlenebileceği gibi, teorik olarak geometri optimizasyonlarıyla da hesaplanabilir. Bu parametrelerin deneysel olarak ölçülen parametrelere uygun olduğu nisbette hesaplanacak olan fiziksel ve kimyasal özelliklerin güvenilirliğini de artıracaktır. Teorik olarak moleküler geometri parametreleri elektronik yapı teorisi hesaplamaları kullanılarak yapılan geometri optimizasyonlarıyla belirlenir. Geometri optimizasyonları elektronik yapı teorisi metodları ve çok farklı şekillerde düzenlenmiş gaussian temel setler kullanılarak yapılmaktadır.

Elektronik yapı teorisi hesaplamalarıyla, çok elektronlu sistemlerin elektronik Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümleri yapılmaktadır (Foresman, 1996). Elektronik yapı teorisi hesaplamaları, yarı deneysel teknikler ve *Ab-initio* hesaplama teknikleri olmak üzere iki farklı hesaplama tekniği kullanılmaktadır. Yarı deneysel hesaplama tekniklerinde bir takım deneysel ölçümler hesaplamalara katılmaktadır. *Ab-initio* hesaplama tekniklerinde ise hiçbir deneysel veri kullanmaksızın, kuantum mekaniğinin kanunları ve bir takım matematiksel yaklaşım teknikleri kullanılarak tamamen teorik hesaplamalar yapılmaktadır. Literatürde yarı deneysel veya *Ab-initio* hesaplama tekniklerini kullanarak çok elektronlu sistemlerin elektronik Schrödinger denkleminin tam çözümüne, yaklaşık çözümler veren pek çok hesaplama metodu vardır. *Ab-initio* metodlarının temeli 1928 yılında Hartree'nin yaptığı çalışmaya dayanmaktadır (Hartree, 1928). Hartree bu çalışmasında çok elektronlu sistemler için elektronların bireysel tek elektron dalga denklemlerini yazmış ve (Self Consistent Field) Öz Uyumlu Alan (SCF) yöntemiyle bu denklemlerini çözmüştür. Sonra Slater 1930 yılında çok elektronlu sistemlerin tam dalga fonksiyonlarını yani Slater determinant dalga fonksiyonlarını yazmıştır (Slater, 1930). Fock daha sonra Hartree ve Slater'in yaptığı çalışmaları sistematik bir şekilde birleştirerek Hartree-Fock (HF) denklemlerini

yazmıştır (Fock, 1930:126, Fock, 1930:795). Roothaan ve Hall tarafından moleküler orbitaller atomik orbitallerin lineer kombinasyonu şeklinde yazılmasıyla HF denklemlerinin analitik çözümleri yapılabilmektedir. Bütün bu çalışmaların birleşimi bugün literatürde HF metodu olarak bilinen metodu geliştirmiştir. HF metodu eksiklikleri olmakla birlikte kendisinden sonra geliştirilen bütün metodlara temel teşkil etmektedir. HF metodunun en büyük eksikliği HF Hamiltoniyenindeki elektron-elektron Coulomb etkileşmesi teriminin, elektron korelasyon etkilerini ifade edememesidir. Bu eksikliği gidermek amacıyla literatürde pek çok yeni metod geliştirilmiştir. Bu metodlar *Ab-initio* Moleküler Orbital Teori (*Ab-initio*-MO) metodları diye adlandırılan (Configuration Interaction) Konfigürasyon Etkileşmeleri Metodu (CI) (Szabo, 1996; Levine, 1983), (Moller-Plesset Perturbation Theory) Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi Metodu (MP) (Møller ve Plesset, 1934; Krishnan, Frisch ve Pople, 1980) ve (Density Functional Theory) Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) metodlarıdır (Parr ve Yang, 1989; Parr ve Yang, 1996).

Ab-initio-MO Teori metodlarıyla bilgisayar ortamında yapılan moleküler hesaplamalarda, molekül büyüdükçe hafıza gereksinimi çok aşırı bir şekilde artmakta ve hesaplama süreleri de aynı ölçüde artmaktadır. Bu nedenle bu metodlarla yapılacak olan hesaplamalarda araştırmacının sınırlarını elindeki bilgisayarların kalitesi ve hesaplamayı yapacağı sistemin büyüklüğü belirlemektedir. Bu sıkıntılar bu alanda çalışanları yeni metod arayışlarına itmiştir. DFT' nin gelişimi de bu sebeple olmuştur. Özellikle büyük moleküllerde yapılan hesaplamalarda araştırmacılar mecburen DFT metodlarını kullanmak zorunda kalmaktadır. Bununla birlikte DFT metodları halen gelişim sürecindedir ve hesaplamalardaki hassasiyeti artırmak amacıyla metodlar geliştirilmeye ve denenmeye devam etmektedir. Bütün *Ab-initio* hesaplamalarında moleküler orbitaller tam set olan baz fonksiyonları cinsinden yazılabilir. Bu baz setleri genellikle Slater tipi fonksiyonlardan ya da Gaussiyen tipi fonksiyonlardan oluşmaktadır. Slater tipi fonksiyonlarla yapılan moleküler hesaplamalarda ortaya çıkan çok merkezli integrallerin hesaplanmasında karşılaşılan sıkıntılar nedeniyle, moleküler hesaplamalarda Gaussiyen tipi fonksiyonlar ve bu fonksiyonlardan oluşturulan Gaussiyen baz setleri tercih edilmektedir.

Koordinasyon bileşiklerinden olan vic-dioksim kompleksleri, teknikte, ilaç kimyasında boyar madde olarak ve daha birçok alanda kullanıldığından büyük ölçüde üretilmekte, ayrıca yeni sentezlerin yapılması yönünde de yoğun çalışmalar sürdürülmektedir (Schrauzer, Windgassen ve Kohnle, 1965; Ravi Kumar, 2000). Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik yapılarıdaki önemi de gün geçtikçe artmaktadır. Son zamanlarda kanser araştırmalarında anti-tümör etkilerinin bulunması özellikle vic-dioksim kompleksleri üzerindeki araştırmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur (y.y, 1982). Vic-dioksim kompleksleri vitamin B₁₂ ve bitkilerin klorofil renk maddesine benzerliğinden dolayı biyolojik yapıların aydınlatılmasında kullanılmaktadır (Chakravorty, 1974: 13). Oksimler sağlık alanında da, ağrı kesici, lokal anestezi etkileri nedeniyle kullanılmaktadır (DeHaven-Hudkins vd., 1993; Ranise vd., 1990). Oksimlerin çoğunun antimikrobiyal etkilere sahip oldukları belirlenerek antibiyotik olarak kullanılmaya başlanmıştır (Brain vd., 1989; Cooper vd., 1992). Bazı oksim türevleri parazit öldürücü etkiye sahiptir (Tsukamoto, 1991; Bowman, 1993). Aritmi gibi bazı kalp rahatsızlıklarında, göz içi tansiyonunu düşürmekte, bazı psikiyatri hastalıklarının tedavisinde oksimlerden faydalanılmaktadır (Abdalla ve Khalili, 1992; Ballantyne, 1991). Ayrıca sanayide yarı iletken imalinde de oksimlerden faydalanılmaktadır.

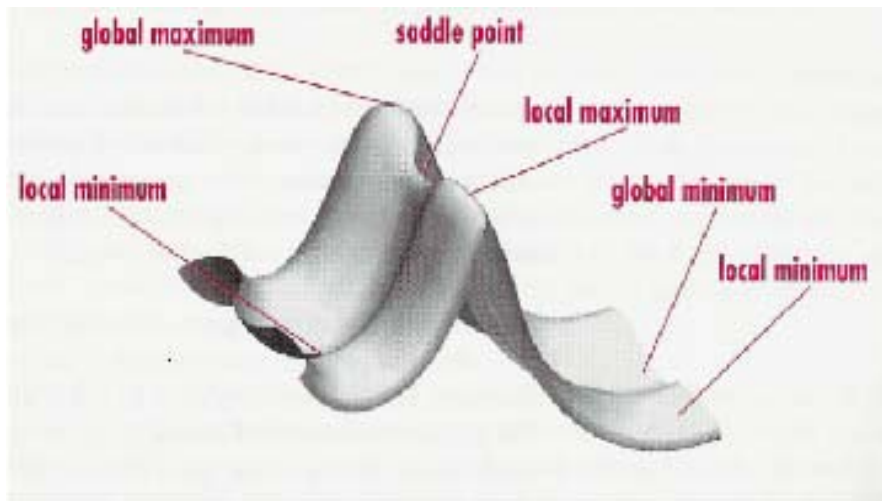
Bu çalışmada diğer vic-dioksim ligantlarının sentezlenmesinde başlangıç maddesi olarak kullanılan dimetilglioksim (DMG) molekülünün geometri parametreleri farklı baz setleri kullanılarak hesaplanmış ve bu parametrelerin hesaplamada kullanılan baz setlerine bağlı değişimleri incelenmiştir. Hesaplama metodu olarak DFT nin literatürde en çok kullanılan (Scheyley, 1998) , hesaplama süreleri ve hesaplama hassasiyeti açısından en çok tercih edilen fonksiyonellerinden B3LYP (Lee, Yang ve Parr, 1988; Stephens, Devlin ve Chabalowski , 1994) metodu kullanılmıştır.

1. GEOMETRİ OPTİMİZASYONU

Molekül enerjisinin ve diğer özelliklerinin teorik olarak hesaplanmasında, molekülün geometrisinin önemi büyüktür. Molekül içindeki elektronların koordinatları, atomların dizilişlerine, atomların dizilişleri de molekül geometrisine bağlıdır. Bu nedenle molekül enerjisinin hesaplanmasında molekül geometrisinin önemi büyüktür. Molekül geometrisindeki küçük değişiklikler bile, molekülün enerjisini etkiler. Geometri optimizasyonunun amacı molekülün en kararlı olduğu durumları belirlemektir. Moleküllerin en kararlı olduğu durumlar da enerjilerinin minimum olduğu atomik dizilişlere karşılık gelir.

Farklı molekül geometrilerinin molekül enerjisi üzerindeki etkisi, moleküle ait potansiyel enerji yüzeylerinin incelenmesi ile görülür. Bir molekülün enerjisi, çekirdeklerinin konumlarının bir fonksiyonudur. Böyle bir fonksiyon molekül içindeki atomların bütün olası dizilişlerine karşılık gelen Şekil-1.1' deki gibi bir potansiyel enerji yüzeyi tanımlar.

Şekil-1.1 Potansiyel enerji yüzeyi (PEY)



Potansiyel enerji yüzeyi molekülün geometrisi ile enerjisi arasında matematiksel bir ilişki kurmaktadır. Potansiyel enerji yüzeyi üzerindeki her bir nokta, farklı bir geometri tanımlar. Potansiyel enerji yüzeylerinde özel önemi olan bazı noktalar Şekil-1.1' de gösterilmiştir.

Genel Maksimum (Global Maximum): Potansiyel enerji yüzeyinin en yüksek noktasıdır.

Yerel Maksimum (Local Maximum): Potansiyel enerji yüzeyinin belli bir bölgesindeki en yüksek noktadır.

Genel Minimum (Global Minimum): Potansiyel enerji yüzeyinin en düşük noktasıdır.

Yerel Minimum (Local Minimum): Potansiyel enerji yüzeyinin belli bir bölgesindeki en düşük noktadır.

Semer Nokta (Saddle Point): Potansiyel enerji yüzeyi üzerinde bir yönde maksimum iken diğer yönde minimum olan noktadır.

Yerel ve genel maksimumlar reaksiyon mekanizması çalışmalarında kullanılır. Yerel ve genel minimumlar ise molekülün farklı konformasyonlarının veya yapısal izomerlerinin kararlı durumlarını ifade etmektedir. Genel minimum en düşük enerjili konformasyonu belirlerken, yerel minimumlar molekülün diğer kararlı konformasyonlarını belirler. Molekül eğer farklı konformasyonlara sahip değilse, potansiyel enerji yüzeyi bir tek minimuma sahip olacaktır. Semer nokta iki kararlı yapı arasındaki geçiş durumlarını ve reaksiyonlarda oluşan ara ürünleri temsil eder. Ara ürünler de kararlı yapılardır.

Geometri optimizasyonunda amaç minimumları belirlemektir. Bir başlangıç geometrisi ile hesaplamaya başlanır. Daha sonra bu geometriye karşılık gelen enerji hesaplanır. Bu enerji potansiyel enerji yüzeyi üzerinde bir noktaya karşılık gelir. Sonra enerji gradyenti hesaplanarak enerjinin artış hızının minimum olduğu yönde potansiyel enerji yüzeyinde gidilecek yönelim belirlenir. Enerji gradyentinin büyüklüğüne bağlı olarak geometri değiştirilir. Bu işleme

$$\frac{\partial E}{\partial R_i} = 0 \quad i = 1, 2, 3, \dots, 3N - 6 \quad (1.1)$$

enerji gradyenti sıfır oluncaya kadar devam edilir. Gradyentin sıfır olduğu nokta molekülün kararlı durumlarından birine karşılık gelir. Optimizasyon sonucunda

geldiğimiz nokta moleküle ait kararlı durumu temsil eden minimumlar olabileceği gibi, ara ürünleri temsil eden semer noktalar da olabilir. Bu ikisini ayırt edebilmek için harmonik titreşim frekanslarının analizi yapılmalıdır. Molekülün kararlı durumlarında yani potansiyel enerji yüzeylerinin minimum noktalarına karşılık gelen durumlarda bütün frekanslar reel sayılar iken, semer noktalara karşılık gelen durumlarda bir tane imajiner frekans vardır (Ballantyne, 1991).

Eğer üzerinde çalışılan molekülün birden çok yapısal izomeri veya konformasyonu yoksa geometri optimizasyonu ile molekülün en kararlı durumuna karşılık gelen atomik dizilişler kolaylıkla belirlenecektir. Molekülün birden çok konformasyonu olması durumunda, konformasyonlara ait açık formüllerin bilinmesi gerekir. Açık formüller potansiyel enerji yüzeyleri üzerinde, ilgili konformasyonun minimumuna en yakın bölgeden optimizasyona başlamamızı sağlarlar. Ayrıca literatürde araştırmacılar tarafından kullanılan ve belli bazı atomlar arasındaki bağ açılarını, bağ uzunluklarını ve dihedral açıları veren referans kartların kullanımı da optimizasyon başlangıcında uygun bir geometrinin belirlenmesinde yararlı olmaktadır.

Moleküllerin geometri optimizasyonları *ab-initio* metotlarıyla yapılmaktadır. Geometri optimizasyonunda ard arda yapılan SCF hesaplamaları içeren bir döngü kurulmaktadır. Bazı durumlarda bu döngülerin sayısı oldukça fazladır. Bu ise hesaplama süresini artırmaktadır. Bu nedenle optimizasyon hesaplamalarında genellikle küçük ve orta ölçekte baz setlerinin kullanılması tercih edilmektedir.

2. TEORİK TEMELLER

Kuantum mekaniğinin birinci postülası bir sistemin durumunun Ψ_0 dalga fonksiyonu ile tanımlanabileceğini ifade eder. İkinci postülasına göre her fiziksel niceliğe karşılık gelen bir \hat{O} operatörü vardır. Üçüncü postülasına göre ise bir operatörün öz fonksiyonları o operatörün işleyeceği uzayı geren baz vektörlerini oluştururlar. Baz vektörleri yani Ψ_0 dalga fonksiyonları normalize değilse operatörün beklenen değeri

$$\langle \Psi_0 | \hat{O} | \Psi_0 \rangle = \frac{\int \Psi_0^* \hat{O} \Psi_0 dx dy dz}{\int \Psi_0^* \Psi_0 dx dy dz} \quad (2.1)$$

ile tanımlanır. Ψ 'ler normalize fonksiyonlar iseler bu ifade

$$\langle \Psi_0 | \hat{O} | \Psi_0 \rangle = \int \Psi_0^* \hat{O} \Psi_0 dx dy dz \quad (2.2)$$

şeklinde olur (Aygün ve Zengin, 1994). Moleküler bir sistemde herhangi bir fiziksel niceliği hesaplamak için öncelikle o fiziksel niceliğe karşılık gelen operatör belirlenir. Daha sonra o moleküler sisteme ait Schrödinger denkleminin çözümünden elde edilen, normalize edilmiş dalga fonksiyonları kullanılarak Denk. (2.2)'deki integraller hesaplanır. Moleküler sistemlerde bu tip hesaplamalar yapılmadan önce sistemi tanımlayan dalga fonksiyonlarının çok iyi belirlenmesi gerekir. Bu ise sisteme ait Schrödinger denkleminin yazılmasını ve çözülmesini gerektirir. Schrödinger denkleminin yazılmasında ve çözülmesinde ise molekülün geometrisi önem taşımaktadır. Moleküler geometriler deneysel olarak belirlenebileceği gibi, teorik olarak geometri optimizasyonu ile de belirlenebilir. Bu aşamadan sonraki en büyük zorluk moleküler sisteme ait dalga fonksiyonlarını elde etmektir. Çünkü moleküller çok atomlu ve çok elektronlu sistemlerdir. Çok elektronlu sistemlerde Schrödinger denkleminin tam çözümlerini elde etmek çok zordur. Bu nedenle çok elektronlu sistemlerde Schrödinger denkleminin çözümü için yaklaşık yöntemler geliştirilmiştir.

2.1. Schrödinger Denklemi

Moleküllerin kuantum mekaniksel hesaplamalarında öncelikle moleküle ait,

$$\mathcal{H} \Psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \Psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.3)$$

şeklindeki zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümlerinin bilinmesi gerekir (Aygün ve Zengin, 1994). Burada \mathbf{r} elektronların, \mathbf{R} çekirdeklerin konum vektörlerini temsil etmektedir. \mathcal{H} hamiltoniyen operatörü, E sistemin enerjisi, $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ ise sistemin dalga fonksiyonlarıdır. Hamiltoniyen operatörü, sistemin toplam kinetik enerjisi,

$$T = -\sum_i \frac{h^2}{8\pi^2 m_i} \nabla_i^2 \quad (2.4)$$

ile potansiyel enerjisi,

$$V = \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

e karşılık gelen operatörlerinin toplamı,

$$\mathcal{H} = T + V$$

$$\mathcal{H} = -\sum_i \frac{h^2}{8\pi^2 m_i} \nabla_i^2 + \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.6)$$

şeklinindedir. Buradaki toplamlar bütün parçacıklar üzerindedir. m_i parçacıkların kütlesi, h Planck sabiti, r_{ij} iki parçacık arasındaki mesafe, q_i ve q_j sırasıyla parçacıkların yükleridir. Elektronlar için $q_i = -e$ çekirdekler içinse $q_i = +Z_i e$ 'dir.

N elektron ve M çekirdekten oluşan bir molekülün Denklem (2.6)'daki hamiltoniyeni atomik birimlerde yazarsak

$$\mathcal{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.7)$$

şeklinde olur. Burada $r_{iA} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_A|$, i.elektronla A. çekirdek arasındaki mesafe, $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, i. elektronla j. elektron arasındaki mesafe, $R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$, A ile B çekirdeği arasındaki mesafe, M_A , A. çekirdeğin kütlesi ile elektron kütlesi arasındaki

oran ve Z_A , A. çekirdeğin atom numarasıdır. Bu hamiltoniyendeki ilk terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim atom çekirdeklerinin kinetik enerjisini, üçüncü terim elektronla atom çekirdekleri arasındaki Coulomb etkileşmesini, dördüncü terim elektron-elektron etkileşmesini, beşinci terim ise çekirdek-çekirdek etkileşmesini temsil eder.

2.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Çok elektronlu atom ve moleküller için Denk. (2.3)'deki Schrödinger denkleminin tam çözümleri yapılamaz. Problemi daha basit hale indirmek amacıyla Born ve Oppenheimer nükleer hareketlerle, elektron hareketlerini birbirinden ayıran bir yaklaşım önermişlerdir (Born ve Oppenheimer, 1927).

Born-Oppenheimer yaklaşımına göre çekirdeğin kütlesi elektronlarınkinden çok büyük olduğundan çekirdekler elektronlardan çok daha yavaş hareket ederler. Bu nedenle elektronlar sabit bir çekirdeğin alanında hareket eden parçacıklar olarak kabul edilebilir. Bu durumda Denk. (2.7)'deki Hamiltoniyen içindeki çekirdeklerin kinetik enerjisi terimi ihmal edilebilir. Çekirdekler arasındaki etkileşme ise bir sabit kabul edilir. Hamiltoniyenin kalan terimleri elektronik hamiltoniyen olarak tanımlanır. Elektronik hamiltoniyen M tane sabitlenmiş çekirdek yükü etrafında hareket eden N elektronu tanımlar.

$$H_{elekt} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.8)$$

Bu durumda elektronik Schrödinger denklemi,

$$\mathcal{H}^{elekt} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E^{elekt} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.9)$$

şeklinde yazılır. Burada çekirdeklerin koordinatları olan \mathbf{R} hesaplara parametrik olarak katılır. E^{elekt} elektronik enerjidir. Sisteme ait toplam enerji ise,

$$E^{topl}(\mathbf{R}) = E^{elekt} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.10)$$

şeklinde yazılır.

Denk. (2.9)'daki elektronik Schrödinger denkleminin çözümü, Denk. (2.3)'dekinden daha kolay gibi görünse de çok elektronlu sistemlerde denklemin çözümü hala imkansızdır. Denklem çözümü imkansız kılan, Hamiltoniyen içindeki elektron-elektron Coulomb etkileşim operatörüdür. Bu terim çok elektronlu sistemlerde elektronik Schrödinger denkleminin değişkenlerine ayrılmasını imkansız kılmaktadır. Çok elektronlu sistemlerin elektronik Schrödinger denklemi ancak bir takım yaklaşımlar yapılarak çözülebilir. Elektronik Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümleri elektronik yapı teorisi hesaplamaları ile yapılır. Bu amaçla Elektronik yapı teorisi içerisinde pek çok farklı metod geliştirilmiştir. Bu metodlar ya varyasyonel metodlar ya da pertürbasyon metodlarıdır.

2.3. Çok Elektronlu Sistemlerde Elektronik Schrödinger Denkleminin Yaklaşık Çözümleri ve Elektronik Yapı Teorisi Metodları

Çok elektronlu sistemlerin elektronik Schrödinger denkleminin tam çözümü yapılamamaktadır. Elektronik yapı teorisi çok elektronlu sistemlerde bazı matematiksel yaklaşımlar kullanarak Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümler sağlamayı amaçlayan bir teoridir.

Elektronik yapı teorisinde hesaplama metodları ikiye ayrılır;

- Yarı deneysel metodlar
- *Ab-initio* metodları

Yarı deneysel metodlarda bilinen bazı deneysel ölçüm sonuçları teorik hesaplamalarda kullanılarak Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümler elde edilmeye çalışılmaktadır.

Ab-initio metodlarında ise hiçbir deneysel veri kullanılmaksızın kuantum mekaniğinin kanunları kullanılarak teorik hesaplamalar yapılmaktadır. *Ab-initio* metodları, *Ab-initio* Moleküler Orbital Teori (*Ab-initio* MO) ve (Density Functional Theory) Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) olmak üzere iki farklı teoriye dayandırılarak türetilen metodlardan oluşmaktadır. Her iki teorisinin de temelinde elektronik Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümler sağlamak vardır. Bu çalışmada

yapılan hesaplamalar tamamen teorik olduğundan yarı deneysel metodlardan bahsedilmeyecektir.

Ab-initio metodlarıyla hesaplama yapılırken öncelikle hesaplamanın yapılacağı sisteme ve hesaplanacak özelliklere uygun olacak şekilde bir hesaplama yöntemi kurulmalıdır. Hesaplama yöntemi kurulurken dikkat edilmesi gereken iki önemli nokta vardır.

- Hesaplamanın yapılacağı metodun seçilmesi
- Hesaplama için kullanılacak olan baz setinin seçimi

Hesaplamanın yapılacağı metodun seçilmesi

Daha sonraki bölümlerde çok elektronlu sistemlerde Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümlerini hesaplamaya yönelik olan *Ab-initio* metodlarının teorik temelleri ayrıntılı olarak incelenecektir. *Ab-initio* metodlarıyla hesaplama yapmak demek, bu metodlardan herhangi birisinin kullanılması ile elde edilen dalga fonksiyonlarının hesaplamalarda kullanılması demektir. Hesaplanacak olan fiziksel parametreye, istenilen hassasiyet değerine ve hesaplamanın yapılacak olduğu bilgisayar sistemine bağlı olarak uygun olan metodlardan biri seçilerek hesaplamada kullanılır. Burada metod seçimi tamamıyla araştırmacının konu hakkındaki bilgi ve deneyimine bağlıdır. *Ab-initio* hesaplamalarında kullanılacak olan bir metodun aşağıda belirtilen özelliklere sahip olması istenir.

- *Büyüklik uyumlu*: Birbirinden bağımsız olarak parçalara ayrılabilen herhangi bir moleküler sistem düşünelim. Öyle ki parçalardan her biri yine bir molekül olsun. Böyle bir sistemin herhangi bir özelliği bir metodla hesaplanmak istendiğinde; ayrı ayrı parçalar için yapılan hesaplama sonuçlarının toplamı, toplam sistem için parçalar arasındaki mesafe sonsuza gittiği zaman yapılan hesaplamaların sonucuna eşitse hesaplamada kullanılan metod, büyüklik uyumludur. Başka bir ifade ile bir dizi molekül için yapılan hesaplamalarda ortaya çıkan hatalar molekül büyüklüğü ile orantılı olarak artıyorsa hesaplamada kullanılan metodun büyüklik uyumlu olduğu söylenebilir.

- *Schrödinger denkleminin tam çözümüne uygun:* Hesaplamalarda kullanılan metodun teorik alt yapısı çok elektronlu sistemler için Schrödinger denkleminin tam çözümüne mümkün olduğu kadar yakın sonuçlar verecek şekilde olmalıdır.

- *Varyasyonel:* Hesaplamalarda kullanılacak olan metod varyasyonel olmalıdır. Metodla hesaplanan enerji gerçek enerji değerinin bir üst sınırı olmalıdır.

- *Verimli:* Atomik ve moleküler sistemlerde yapılan *ab-initio* hesaplamaları oldukça fazla sayıda integral hesaplaması gerektirmekte ve hesaplamalarda varyasyonel bir döngü kurulmaktadır. Bu nedenle bu hesaplamalar ancak bilgisayarda yapılabilmektedir. Hesaplamalarda kullanılacak olan metod bilgisayar için verimli olmalıdır. Yani metodun çok fazla hafıza gereksinimi olmamalı ve hesaplamalar makul bir süre içerisinde yapılabilmelidir.

- *Tam sonuçlar veren:* Hesaplamalarda kullanılacak olan metod hesaplanacak olan özelliği mümkün olduğunca doğru hesaplamalıdır.

Fakat henüz bütün bu kriterlerin hepsini birlikte sağlayan ideal bir metod yoktur.

Hesaplama da kullanılacak olan baz setinin seçimi

Baz setleri hesaplamalarda atomik veya moleküler orbitalleri temsil etmek üzere tasarlanmış matematiksel fonksiyonlar kümesidir. Baz setlerinin boyutu büyüdükçe atomik ve moleküler orbitaller daha iyi temsil edilebilmekte fakat buna bağlı olarak hesaplamalarda metodun verimini düşürmektedir.

2.4 Yarı Deneysel Metodlar (Semi-Empirical)

Yarı deneysel metodlarda kuantum mekaniğinin kanunları kullanılır. Bu yöntemlerde, molekül özelliklerinin deneysel değerlere yakın sonuçlar vereceği bir takım parametreler mevcuttur. Yarı deneysel metodlarda bilinen bazı deneysel ölçüm sonuçları teorik hesaplamalarda kullanılarak Schrödinger denklemine yaklaşık çözümler elde edilmeye çalışılır. Bu da o sisteme uygun parametrelerin kullanılmasıyla mümkündür. Yarı deneysel metodlar özellikle organik moleküller için faydalı olabilecek yeterli hassasiyete sahip sonuçlar verir.

Bu metodlar moleküler geometri ve enerjilerin tahmini için genellikle iyidir. Yarı deneysel metodlar titreşim modlarının ve geçiş yapılarının tahmini için kullanılabilir, fakat *ab-initio* metodlarına nazaran daha az güvenilirliğe sahiptir. Hesaplama süreleri bakımından yarı deneysel metodlarla yapılan hesaplamalar *ab-initio* metodlarıyla yapılan hesaplamalar göre çok daha kısa sürede sonuçlanmaktadır. Hesaplamalarda kullanılan yarı deneysel metodları arasında AM1, MNDO, CNDO ve PM3'ü örnek olarak verebiliriz.

2.5. *Ab Initio* Moleküler Orbital Teori Metodları

Hiçbir deneysel veri kullanmaksızın atomik ve moleküler sistemlere ait fiziksel ve kimyasal özelliklerin teorik olarak hesaplanmasında *Ab-initio* hesaplama teknikleri kullanılır. Hesaplamalarda deneysel verilere ihtiyaç duyulmaması ve tamamıyla teorik olması deneyicilerin çalışmalarını mukayese etme olanağı sağlamaktadır.

Bütün *ab-initio* hesaplamaları temelde zamandan bağımsız Schrödinger denklemlerini yaklaşık yöntemlerle çözmeyi amaçlamaktadır. Çok parçacıklı sistemlerde parçacıklar arasındaki etkileşimleri tanımlamakta karşılaşılan zorluklar nedeniyle Schrödinger denkleminin çözümü imkansız hale gelmektedir. Bu nedenle çok parçacıklı sistemleri kuantum mekaniksel olarak incelerken bir dizi yaklaşık metodlar kullanılır. Hartree-Fock (HF) metodu, (Configuration Interaction) Konfigurasyon Etkileşmeleri (CI) metodu, Moller-Plesset Perturbasyon Teorisi metodu (MP), *ab-initio* MO metodlarıdır.

2.5.1. Hartree-Fock Metodu

Hartree-Fock metodu çok elektronlu sistemlerde elektronik Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümlerinin hesaplanmasında kullanılır. Elde edilen dalga fonksiyonları anti simetriktir ve Pauli dışarlama ilkesine uygundur. Metodun en önemli özelliği varyasyonel mantığa uygun bir formalizme sahip olmasıdır.

2.5.1.1. Hartree Denklemleri

1928'de Hartree çok elektronlu atomlar için Schrödinger denkleminin çözümü hakkında, (Self Consistent Field) Öz Uyumlu Alan (SCF) adı verilen başarılı bir varyasyonel yöntem geliştirmiştir (Hartree, 1928). Bu yönteme göre her elektron

çekirdeğin çekim alanı ile diğer elektronlardan kaynaklanan itme etkileşmelerinin ortalama etkisini hesaba katan bir etkin potansiyelde hareket etmektedir. Bu nedenle çok elektronlu sistemdeki her elektron kendi dalga fonksiyonu ile tanımlanır. Yani çok elektronlu bir sistem için yazılan Denk. (2.9) Schrödinger denklemi tek elektron dalga denklemine dönüştürülür.

Hartree'ye göre atom veya moleküldeki elektronların birbiri ile etkileşmediği kabul edildiğinde her bir elektronu bağımsız olarak tanımlayan dalga fonksiyonuna *orbital* denir. Şayet atomlarla ilgileniliyorsa atom içindeki bir elektronu tanımlayan dalga fonksiyonuna **atomik orbital**, moleküllerle ilgileniliyorsa molekül içerisindeki bir elektronu tanımlayan dalga fonksiyonuna da **moleküler orbital** denir. Sadece radyal kısımları ile belirlenen $\psi(\mathbf{r})$ şeklindeki atomik ya da moleküler orbitallere **uzaysal orbitaller** adı verilir.

Atom veya moleküldeki bir elektronu tam olarak tanımlayabilmek için dalga fonksiyonuna o elektronun spinini tanımlayan bir spin fonksiyonun da ilave edilmesi gerekmektedir. Elektron spinini belirleyen $\alpha(\omega)$ ve $\beta(\omega)$ şeklinde ortonormal iki spin fonksiyonu vardır. Bunlardan birincisi elektron spininin yukarı yönlü, ikincisi de aşağı yönlü olduğunu ifade eder. Bir elektronun hem uzaysal hem de spin dalga fonksiyonlarını aynı anda tanımlayan dalga fonksiyonuna da $\chi(x)$ **spin orbitali** adı verilir.

Böylece her bir $\psi(\mathbf{r})$ uzaysal orbitalinin α ve β spin fonksiyonu ile çarpılmasından iki tane spin orbitali oluşmaktadır.

$$\chi(x) = \begin{cases} \psi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \equiv \psi(\mathbf{r}) \\ \psi(\mathbf{r})\beta(\omega) \equiv \bar{\psi}(\mathbf{r}) \end{cases} \quad (2.11)$$

Bu spin orbitalleri, N elektronlu bir sistem için,

$$\begin{aligned} \chi_{2i-1}(x) &= \psi_i(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \chi_{2i}(x) &= \psi_i(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{aligned} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.12)$$

şeklinde olup ortonormaldirler. Spin fonksiyonları da ortonormal olduğundan spin orbitalleri de ortonormal olacaktır. Hartree N elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonunu tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde ifade etmiştir.

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \chi_a(\mathbf{r}_1) \cdot \chi_b(\mathbf{r}_2) \cdot \dots \cdot \chi_n(\mathbf{r}_N) \quad (2.13)$$

Hartree sezgi yoluyla bireysel elektron dalga fonksiyonlarının denklemlerini yazmış ve öz uyum gerekliliğini temel alan bir tekraralama süreciyle (Self Consistent Field SCF) bu denklemleri çözmüştür. Fakat Hartree'nin Denk. (2.13)'deki dalga fonksiyonları Pauli ilkesine uygun değildir.

2.5.1.2. Slater Determinantları

1930 yılında Slater N elektronlu bir sistem için Hartree tarafından tanımlanmış olan dalga fonksiyonlarının yerine Slater determinant dalga fonksiyonlarını geliştirmiştir (Slater, 1930). Slater tarafından geliştirilen dalga fonksiyonları Pauli ilkesine uygundur.

Slater determinantlarında, Pauli'nin dışarlama ilkesini sağlamak üzere, herhangi iki elektronun uzay ve spin koordinatlarına göre antisimetrik olan toplam N elektron dalga fonksiyonu $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ tek elektron spin orbitallerinden oluşturulur. Burada bahsedilen N elektronlu sistem atom veya molekül olabilir. Atomda bağımsız parçacıkların durumlarına karşılık gelen (n, l, m_l, m_s) dört kuantum sayısını x_i ' ler ile gösterebiliriz.

N elektronlu bir sistem için en genel Slater determinant dalga fonksiyonu;

$$\Psi_0(x_1, x_2, \dots, x_N) = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \dots & \chi_k(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \dots & \chi_k(x_2) \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \dots & \chi_k(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.14)$$

dür. Slater determinantlarının sadece köşegen elemanları alınarak,

$$\Psi_0(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\chi_i(x_1), \chi_j(x_2), \dots, \chi_k(x_N)\rangle = |\chi_i, \chi_j, \dots, \chi_k\rangle \quad (2.15)$$

şeklinde kısa bir gösterim kullanılır. Determinantın açık ifadesi;

$$|\chi_i, \chi_j, \dots, \chi_N\rangle = (N!)^{-\frac{1}{2}} \sum_{n=1}^{N!} (-1)^{P_n} \wp_n \{ \chi_i(1), \chi_j(2), \dots, \chi_N(N) \} \quad (2.16)$$

şeklinindedir. Burada \wp_n permütasyon operatörü, $(N!)^{-\frac{1}{2}}$ normalizasyon faktörüdür. N tane elektron ve N tane spin orbitali vardır. Hangi elektronun hangi spin orbitalinde bulunduğu kesin olarak belli değildir. Bu durum elektronların fark edilmezliği ilkesini karşılar. Determinantın satırlarını elektronlar, sütunlarını da spin orbitalleri etiketlemiştir. İki elektronun koordinatlarının yer değiştirmesi, Slater determinantında iki satırın yer değiştirmesi anlamına gelir ve bu da determinantın işaret değiştirmesine sebep olur. Böylece Slater determinant dalga fonksiyonları antisimetrikliği de sağlar. İki elektronun aynı spin orbitalini işgal etmesi determinantın iki sütununun aynı olması anlamına gelir ve bu da determinantın değerini sıfır yapar. Bu ise Slater determinant dalga fonksiyonlarının Pauli ilkesine uygun olduğunu gösterir.

Ab-initio hesaplamalarında spin orbitalleri tam set olan bazı temel fonksiyonlar cinsinden yazılabilmektedir. Böylelikle dalga fonksiyonları spin orbitallerinin yerine kullanılan temel setlerin açılım katsayıları cinsinden ifade edilebilecektir.

2.5.1.3. Fock Denklemleri ve Özuyumlu Alan Yaklaşımı

Fock Slater'in Pauli ilkesine uygun olan Slater determinant dalga fonksiyonlarını kullanarak, Hartree'nin sezgi yoluyla yazdığı denklemlerin yerine literatürde Hartree-Fock denklemleri olarak bilinen denklemleri yazmıştır (Fock, 1930:126, Fock, 1930:795). Hartree-Fock denklemleri nümerik metodlarla çözülebilmekte ve bu yolla çok elektronlu sistemlerin dalga fonksiyonları elde edilebilmektedir. Fakat nümerik metodlarla yapılan çözümler varyasyonel olmadığı gibi pratik de değildir. Roothaan ve Hall HF denklemlerinin çözümünü basitleştirmek amacıyla moleküler orbitalleri atomik orbitallerin lineer kombinasyonları (MO-LCAO) şeklinde yazmışlardır (Roothaan, 1951; Hall, 1951). Böylece HF denklemlerinin

çözümü basit bir dizi matris denkleminin çözümüne indirgenmiştir. Bu nedenle HF metodu bazı kaynaklarda Hartree-Fock-Roothaan metodu olarak da isimlendirilmektedir. MO-LCAO yaklaşımı yapıldığında Fock denklemleri, Hartree tarafından ileri sürülen ve varyasyonel bir yöntem olan SCF yöntemiyle çözülebilmektedir. Çok elektronlu sistemler için Fock denklemlerinin SCF yöntemi ile çözülmesi işlemine HF metodu denilmektedir.

Fock, denklemlerini kurarken sisteme ait Denk. (2.15)'deki Slater determinant dalga fonksiyonunu yazmıştır. $\chi_i(x)$ spin orbitallerinin uzaysal kısımları, $\psi_i(r)$ moleküler orbitalleridir. Bu moleküler orbitaller atomik orbitallerin lineer kombinasyonlarından, atomik orbitaller ise Bölüm-2.7 de anlatılan baz setleri cinsinden yazılmış fonksiyonlardır. Fock daha sonra moleküler orbitallerini normalize etmiş,

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.17)$$

ortonormallik şartını sağlamıştır. Bu şekilde sistemi temsil eden determinant dalga fonksiyonları ile Denk (2.8)'deki elektronik Hamiltoniyenin beklenen değeri atomik birimlerde,

$$E = \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle = \langle \psi_1, \bar{\psi}_1, \dots, \psi_N | \left(-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} | \psi_1, \bar{\psi}_1, \dots, \psi_N \rangle \quad (2.18)$$

şeklinde yazılmıştır. Denk. (2.18)'deki enerji ifadesi bir elektron ve iki elektron integralleri cinsinden yazıldığında,

$$E = \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle = 2 \sum_{i=1}^N H_{ii} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.19)$$

şeklinde olmaktadır. Burada \mathcal{H}_{ii} tek elektron integralleri olup elektronun kinetik enerjisi ile çekirdeklerle etkileşim potansiyel enerjisinin toplamını temsil eder ve

$$\mathcal{H}_{ii} = \langle \psi_i(l) | -\frac{1}{2} \nabla_l^2 - \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}}{r_{l\mu}} | \psi_i(l) \rangle \quad (2.20)$$

şeklindedir. J_{ij} ve K_{ij} iki elektron integralleridir. J_{ij} elektronlar arasındaki etkileşimi temsil eden

$$J_{ij} = \left\langle \psi_i(1)\psi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_i(1)\psi_j(2) \right\rangle \quad (2.21)$$

biçimindeki **Coulomb İntegrali** dir. K_{ij} dalga fonksiyonunun antisimetrik olma şartından kaynaklanan **değiş tokuş (exchange) integrali** dir ve

$$K_{ij} = \left\langle \psi_i(1)\psi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_j(1)\psi_i(2) \right\rangle \quad (2.22)$$

şeklinde tanımlanır. Denk. (2.18) Lagrange belirsiz çarpanlar metoduna göre açıldığında,

$$\hat{F}(1)\psi_i(1) = \varepsilon_i\psi_i(1) \quad (2.23)$$

şeklindeki Fock denklemleri elde edilir. Burada ε_i 'ler Lagrange çarpanları, \hat{F} ise Fock operatörüdür. Fock operatörü,

$$\hat{F}(1) = \left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}}{r_{1\mu}} \right) + \sum_{j=1}^N (2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)) \quad (2.24)$$

şeklindedir. $\hat{J}_j(1)$ Coulomb operatörü,

$$\hat{J}_j(1) = \int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(2) \delta\tau \quad (2.25)$$

ve $\hat{K}_j(1)$ exchange operatörü,

$$\hat{K}_j(1) = \int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(2) \delta\tau \quad (2.26)$$

şeklinde verilmektedir. Denk. (2.23)'ün çözümünde Roothaan ve Hall tarafından ileri sürülen MO-LCAO yaklaşımı yapıldığında Fock denklemlerinin çözümü basit bir matris denkleminin çözümüne indirgenebilmektedir. MO-LCAO yaklaşımına göre

Slater determinant dalga fonksiyonları içerisindeki χ_i moleküler orbitalleri φ_μ atomik orbitallerinin lineer kombinasyonu şeklinde yazılabilmektedir.

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^n \zeta_{\mu i} \varphi_\mu \quad (2.27)$$

Burada $\zeta_{\mu i}$ sabit katsayılardır. Benzer şekilde φ_μ atomik orbitalleri de tam set olan G baz fonksiyonları cinsinden yazılabilmektedir. Atomik orbitaller d_{ki} 'ler sabit katsayılar olmak üzere,

$$\varphi_\mu = \sum_{k=1}^m d_{ki} G_k \quad (2.28)$$

şeklinde baz fonksiyonları cinsinden yazıldığında χ_i moleküler orbitalinin uzaysal kısmı,

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^n \zeta_{\mu i} \sum_{k=1}^m d_{ki} G_k = \sum_{y=1}^m c_{yi} G_y \quad (2.29)$$

şeklinde yazılabilir. Baz fonksiyonlarının moleküler orbitali tam olarak temsil edebilmeleri için m değeri sonsuza gitmelidir. Denk. (2.29) orbitalleri, Denk. (2.23)'deki Fock operatöründe yerine yazılırsa,

$$\sum_{y=1}^l c_{yi} \hat{F}(I) G_y = \sum_{y=1}^l c_{yi} \left[\left(-\frac{I}{2} \nabla_l^2 - \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}}{r_{l\mu}} \right) + \sum_{j=1}^N (2\hat{J}_j(I) - \hat{K}_j(I)) \right] G_y = \varepsilon_i \sum_{y=1}^l c_{yi} G_y \quad (2.30)$$

denklemini elde edilir. Denk. (2.30) soldan herhangi bir ψ_z orbitali ile çarpılıp bütün uzay üzerinden integrali alındığında,

$$\sum_{y=1}^l c_{yi} \langle \psi_z | \hat{F}(I) | \psi_y \rangle = \varepsilon_i \sum_{y=1}^l c_{yi} \langle \psi_z | \psi_y \rangle \quad (2.31)$$

elde edilir. Burada,

$$\langle \psi_z | \hat{F}(I) | \psi_y \rangle = F_{zy} \quad (2.32)$$

Fock integrali,

$$\langle \psi_z | \psi_y \rangle = S_{zy} \quad (2.33)$$

overlap integralidir. Denk. (2.31) tüm i orbitalleri üzerinden yazıldığında N tane denklem sistemi elde edilir. Bu denklem sistemleri matris biçiminde yazıldığında

$$\overline{FC} = E \overline{SC} \quad (2.34)$$

şeklinde bir ifade elde edilir. Burada F Fock matrisi, S overlap matrisi, E 'ler özdeğerler, C 'ler katsayılarıdır. Bu denklem HF denklemi olarak bilinir. HF matris denkleminin çözümü için öncelikle,

$$\sum_{y=1}^l c_{yi} (F_{zy} - \varepsilon_i S_{zy}) = 0 \quad (2.35)$$

şeklindeki seküler denklem diye adlandırılan denklemler oluşturulur. Bu denklem takımının aşikar olmayan çözümlerinin bulunması için parantez içinde verilen terimlerin sıfıra eşit olması gerekmektedir. Bu durum;

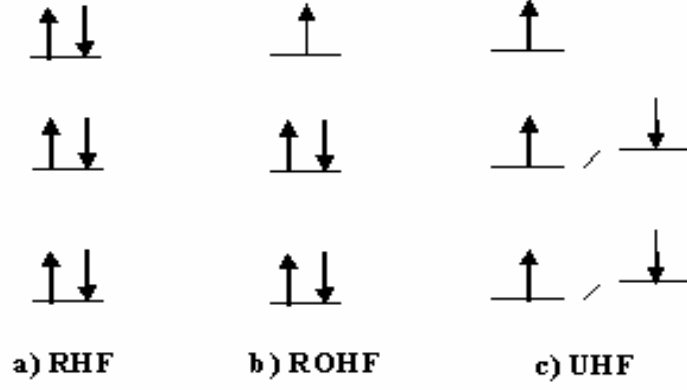
$$\det (F_{zy} - \varepsilon_i S_{zy}) = \begin{bmatrix} F_{11} - \varepsilon_i S_{11} & \dots & F_{1b} - \varepsilon_i S_{1b} \\ F_{21} - \varepsilon_i S_{21} & \dots & F_{2b} - \varepsilon_i S_{2b} \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ F_{l1} - \varepsilon_i S_{l1} & \dots & F_{lb} - \varepsilon_i S_{lb} \end{bmatrix} = 0 \quad (2.36a)$$

şeklindeki seküler determinantları ile ifade edilir. Seküler determinantın çözümünden elde edilen ε_i enerjisi Denk. (2.35) de yerine konularak c_{yi} katsayıları elde edilir. Artık enerjiyi minimum yapan moleküler orbitaller buradan bulunabilir. Bunun için öncelikle hesaplamada atomik orbitallerin, dolayısı ile moleküler orbitallerin yerine kullanılacak olan baz setleri seçilir. Başlangıçta seçilen baz setlerinin G_k baz fonksiyonları kullanılarak Coulomb ve Exchange operatörleri ve sonra Denk. (2.30) daki Fock operatörü hesaplanır. Sonra Denk. (2.35)'deki seküler denklemindeki F_{zy} ve S_{zy} 'ler hesaplanır ve Denk. (2.36) seküler determinantı çözülerek ε_i 'ler bulunur. Bu ε_i 'ler

tekrar Denk. (2.35) seküler denklemde yerine yazılarak bu defa yeni c_{ki} katsayıları elde edilir. Bu yeni katsayılar kullanılarak Denk. (2.30) yeniden kurulur. Sonra tekrar F_{zy} ve S_{zy} 'ler hesaplanır ve seküler determinant çözülür ve yeni ε_i 'ler bulunur. Bu ε_i 'ler seküler denklemde yerine yazılıp tekrar yeni c_{ki} katsayıları elde edilir. Ard arda gelen iki döngüde elde edilen enerji farkı istenilen değere ulaşınca kadar bu iteratif döngü devam eder. İki iterasyon arasındaki enerji farkı çok küçük değişimler göstermeye başladığında yakınsama sağlanmış olur. Yakınsama sağlandığında elde edilen c_{ki} katsayıları sistemin enerjisini minimum yapan baz fonksiyonlarını, yani atomik orbitalleri ve dolayısı ile moleküler orbitalleri vermektedir. Bu yöntem SCF yöntemi olarak bilinir. Çok elektronlu sistemler için yazılan Hartree-Fock denklemlerinin SCF yöntemi ile çözülmesi ile Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümleri elde edilmiş olur. Buna literatürde Hartree-Fock metodu denir.

Buraya kadar anlatılan HF metodu kapalı kabuklu sistemler için geçerlidir. Kapalı kabuklu sistemler için yapılan HF hesaplamalarına literatürde (Restricted HF) spin sınırlı HF (RHF) denir. Bu çalışmada radikallere ait hesaplamalar yapılmıştır. Radikaller en az bir tane eşleşmemiş elektron bulunduran moleküllerdir. Dolayısıyla radikaller açık kabuklu sistemlerdir. Açık kabuklu sistemlerin Hartree-Fock metoduyla çalışılabilmesi için iki farklı yöntem geliştirilmiştir. Bunlardan bir tanesi (Restricted Open Shell Hartree-Fock) spin sınırlı açık kabuk Hartree-Fock metodu (ROHF) dur. Diğer metod ise (Unrestricted Hartree-Fock) spin sınırsız Hartree-Fock metodu (UHF) dur. RHF metodunda herhangi bir spin orbitalinde bulunan α ve β spinli elektronların uzaysal orbitalleri Denk. (2.12) de verildiği gibi aynıdır. ROHF metodunda ise eşleşmemiş elektronların bulunduğu orbitalin dışında kalan spin orbitallerinin uzaysal kısımları aynı olmaktadır. UHF metodunda ise α ve β spinli elektronların uzaysal kısımları da birbirinden farklıdır. Şekil-2.1'de RHF, ROHF ve UHF metodlarında elektronların orbitallere dizilişleri şematik olarak gösterilmiştir.

Şekil-2.1. a) Kapalı kabuklu sistemlerde spin sınırlı b) açık kabuklu sistemlerde spin sınırlı c) Kapalı kabuklu sistemlerde spin sınırsız durumlarda orbitallerdeki elektron yerleşimi ve enerji seviyelerinin şematik gösterimi.



ROHF metoduyla magnetik özellikleri hesaplamak için spin polarizasyon etkilerinin ayrıca incelenmesi gerekmektedir. Ayrıca ROHF metodunda hesaplanan varyasyonel enerji değerleri gerçek değerinden oldukça yüksek çıkmaktadır ve hesaplamalar için pratik bir metod değildir. Bu nedenle hesaplamalarda pek tercih edilmez.

2.5.2. Spin Sınırsız Hartree-Fock Metodu

Kapalı kabuklu sistemler için Hartree-Fock metodu ve formalizmi yukarıda verilmiştir. Açık kabuklu sistemlerle yapılan çalışmalarda kullanılan UHF metoduna ait formalizm bundan biraz farklıdır. UHF metodunda HF denklemleri iki farklı spin durumu için ayrı ayrı yazılmalıdır. Bu durumda Denk. (2.34) 'deki HF denklemleri,

$$\overline{\overline{F^a c^a}} = \varepsilon^a \overline{\overline{S^a c^a}} \quad (2.36b)$$

$$\overline{\overline{F^b c^b}} = \varepsilon^b \overline{\overline{S^b c^b}}$$

biçiminde olur. Burada

$$\hat{F}^a(1) = \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}}{r_{1\mu}} \right) + \sum_{j=1}^N (2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j^a(1)) \quad (2.37)$$

$$\hat{F}^{\beta}(I) = \left(-\frac{1}{2} \nabla_I^2 - \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}}{r_{I\mu}} \right) + \sum_{j=1}^N (2\hat{J}_j(I) - \hat{K}^{\beta}_j(I)) \quad (2.38)$$

olup K ile temsil edilen exchange terimi sadece paralel spinli durumlarda ortaya çıkmaktadır (Szabo ve Ostlund, 1996). Açık kabuklu bir sistemde eşleşmemiş elektronun alfa spinli olduğunu düşünelim. Böyle bir sistemde alfa spinli elektronlar için yazılan Fock denklemindeki exchange etkileşmelerinin değerinde büyüyecektir. Bu değer enerjiye negatif katkı sağladığından alfa spinli elektronların işgal ettiği orbitallerin enerjileri, beta spinli elektronların işgal ettikleri orbitallerin enerjilerinden biraz daha düşük olacaktır. Bu durum eşleşmemiş elektronların kendisi ile zıt spinli olan diğer elektronları polarize etmesi şeklinde de yorumlanabilmektedir. UHF metoduyla elde edilen dalga fonksiyonları açık kabuklu sistemlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesinde kullanışlı olmasına rağmen, metod az da olsa spin kirlenmelerine yol açmakta örneğin doublet bir sistem bir miktar quadret özellik gösterebilmektedir.

2.6. Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisi

Hartree-Fock metodu, çok elektronlu sistemlerin taban durumlarının enerjilerini hesaplanmasında ve sisteme ait dalga fonksiyonlarının belirlenmesinde başarılı bir metod olmasına rağmen bir takım eksiklikleri de vardır. Hartree-Fock metodunda N elektronlu bir sistemde herhangi bir elektronun kendisi dışındaki $N-1$ tane elektrondan kaynaklanan ortalama bir potansiyelle etkileştiği düşünülerek elektronik potansiyel enerji yazılmaktadır. Bu durumda elektronların anlık pozisyonları dikkate alınmaktadır. Gerçek durumda elektronlar birbirini itmekte ve birbirinden uzaklaşmak istemektedir. Dolayısıyla bir elektronun uzayda diğer elektronlara yakın olduğu noktalardaki bulunma olasılıkları daha küçük olacaktır. Bu etki Coulomb korelasyonu şeklinde ifade edilmektedir. Bu etki Pauli'nin dışarılama ilkesiyle karıştırılmamalıdır. Pauli'nin dışarılama ilkesinde spinleri zıt olduğu sürece iki elektron uzayda aynı noktada bulunabilir. Halbuki Coulomb itişmesi gereğince iki elektronun aynı uzaysal konumda bulunma olasılığı sıfırdır. HF metodunda elektron-elektron etkileşmelerinde korelasyon etkileri dikkate alınmadığı için elektronlar arasındaki etkileşim potansiyel enerjisi gerçek enerjiden bir miktar fazla olmakta HF enerjisi gerçek toplam enerjiye bir

üst limit oluşturmaktadır. Bir sistemin görelî olmayan tam enerjisi (ε_0) ile Hartree-Fock metoduyla elde edilen (E_0) arasındaki farka korelasyon enerjisi (E_{corr}) denir.

$$E_{corr} = \varepsilon_0 - E_0 \quad (2.39)$$

HF metodunda dikkate alınan elektronlar arasındaki ortalama etkileşmeler, elektron-elektron etkileşmesinde en baskın etkileşme olduğundan enerji hesaplamalarında korelasyon enerjisinin değeri çok fazla değildir. Hatta HF enerjisine katkısının çok küçük olduğu da söylenebilir. Elektron korelasyon etkilerinin enerjiye katkısı çok az olmakla birlikte diğer moleküler özelliklerin hesaplanmasında çok büyük bir öneme sahiptirler.

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory (DFT)), elektron korelasyon problemine alternatif bir yaklaşım sunar. HF metoduyla DFT metodlarının çok elektronlu sistemlere bakış açıları arasında farklılıklar vardır. N elektronlu bir sistemde DFT, HF metodunda olduğu gibi bireysel olarak elektronların hareketleriyle ilgilenmez. DFT uzayın herhangi bir noktasında yerleşmiş elektron yoğunluklarıyla ilgilenir. HF metodunda sisteme ait dalga fonksiyonlarının yerini, DFT de sistemin elektron yoğunluk fonksiyonelleri almaktadır (Parr ve Yang, 1989; Parr ve Yang, 1996). DFT geçtiğimiz otuz yıl içerisinde oldukça büyük gelişmeler katetmiştir ve çalışmalar halen devam etmektedir.

DFT'nin temelinde 1964 yılında Hohenberg ve Kohn (HK) tarafından ortaya konmuş olan iki ana teorem vardır (Slater, 1974):

- Durağan bir kuantum mekaniksel sistemin her gözlenebilir, örneğin enerji, prensipte tam olarak sadece taban durum yoğunluğundan hareketle hesaplanabilir. Yani her gözlenebilir taban durum yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak yazılabilir.
- Taban durum yoğunluğu, varyasyonel metod kullanarak tam olarak hesaplanabilir.

Bu teoremler çok orijinal bir mantık ile türetilmiştir. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre, elektronlardan oluşmuş sistemde çekirdeklerin konumları sabit kabul edilir. Taban durumunda sistemin toplam enerjisini minimum yapan çekirdek

koordinatları seçilir. Dolayısıyla böyle bir çekirdek alanında elektron yoğunluğu dahil her şey sistemin toplam enerjisini en düşük yapacak şekilde kendilerini ayarlarlar.

HK ilginç bir soru sormuştur. Çekirdeklerin oluşturduğu dış potansiyel tek olarak elektron yoğunluğundan hesaplanabilir mi? Taban durumundaki elektron yoğunluğunu biliyorsak çekirdeklerin yerini bulabilir miyiz? Evet gerçekte bu dönüşüm vardır. Bunun önemi yoğunluğu bildiğimizde sistemle ilgili tüm bilgiye sahip olacağımızdır.

Birinci teorem N elektronlu bir sistemin $V(r)$ dış potansiyelinin bağımsız olarak $\rho(r)$ elektron yoğunluklarıyla belirlenebileceğini ifade eder. Sisteme ait hamiltoniyen ve taban durumu dalga fonksiyonları sadece elektron yoğunluğuna bağlıdır. Böylece sistemin enerjisi elektron yoğunluklarının bir fonksiyoneli olarak

$$E[\rho] = \int \rho(r) V(r) dr + T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.40)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $T[\rho]$ kinetik enerji, $V_{ee}[\rho]$ ise elektron-elektron etkileşme enerjisidir.

HK tarafından ortaya konan ikinci teorem ise varyasyon prensibine benzemektedir. Herhangi bir sisteme ait $\rho'(r)$ elektron yoğunluğuna karşılık gelen $E[\rho']$ enerjisi, sistemin taban durumuna karşılık gelen gerçek enerji değerine bir üst sınırdır.

$$E[\rho'] \geq E[\rho] \quad (2.41)$$

Burada $E[\rho]$ sistemin taban durumuna karşılık gelen gerçek enerjiyi temsil eder.

1965 yılında Kohn ve Sham (KS) teoriyi biraz geliştirerek DFT nin pratik bazı uygulamalarını yapmışlardır (Vosko, Wilk, Nusair, 1980). KS birbiriyle etkileşen N elektronlu bir sistemin Schrödinger denklemini, sistemin elektron yoğunluğunu veren bir dizi tek parçacık denklemi cinsinden yazdı.

Başlangıçta birbiriyle etkileşmeyen N elektronlu bir referans sistem olsun. KS tarafından bu N elektrona ait N tane orbitali elde etmek için önce,

$$\mathcal{H}_s = \sum_i^N -\frac{I}{2} \nabla_i^2 + V_N(r) \quad (2.42)$$

hamiltoniyen ifadesi yazılmıştır. Sistemin taban durumuna ait gerçek dalga fonksiyonu

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N\rangle \quad (2.43)$$

dür. Burada ψ_i 'ler tek elektron Hamiltoniyenin en düşük enerjili öz fonksiyonlarıdır.

Yani

$$h_s = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_N(r) \quad (2.44)$$

$$h_s \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (2.45)$$

şeklindedir. $V_N(r)$ dış potansiyeli içinde, birbiriyle etkileşmeyen sistemin toplam enerjisi

$$E_s[\rho] = T_s[\rho] + \int V_N(r) \rho(r) dr \quad (2.46)$$

dır. Burada $T_s[\rho]$ referans olarak alınan sistemin kinetik enerjisidir ve

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (2.47)$$

şeklinde verilir.

Gerçek bir sistemde N elektron birbiriyle etkileşmekte ve enerji ifadesi, $J[\rho]$ Coulomb etkileşim enerjisini ve $E_{XC}[\rho]$ exchange-korelasyon terimlerini de içermelidir. Böylece gerçek bir sistemin toplam enerjisi

$$E_s[\rho] = T_s[\rho] + \int V_N(r) \rho(r) dr + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (2.48)$$

şeklinde yazılmalıdır. Burada $T[\rho]$ gerçek sistemin kinetik enerji fonksiyoneli olmak üzere $E_{XC}[\rho]$ terimi,

$$E_{XC}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (2.49)$$

şeklinde yazılır. Sistemin efektif potansiyeli ise,

$$V_{eff}(r) = V_N(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{XC}(r) \quad (2.50)$$

dir. Burada $V_{XC}(r)$ exchange-korelasyon potansiyelidir ve

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2.51)$$

şeklindedir. Denk. (2.44) Hamiltoniyeni, referans sistemine ait kinetik enerji ile gerçek sisteme ait efektif potansiyel terimlerini içermektedir. Buraya kadar yapılan işlemlerin ışığında KS tek elektron denklemleri için

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}\right)\psi_i^{KS} = \varepsilon_i \psi_i^{KS} \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (2.52)$$

şeklinde bir ifade türetmiştir. Buradaki ψ_i^{KS} özfonksiyonları Kohn-Sham orbitalleridir. Bu orbitaller kullanılarak,

$$\rho(r) = \sum_i^N |\psi_i^{KS}|^2 \quad (2.53)$$

şeklinde sistemin elektron yoğunluğu yazılabilir. Denk. (2.52) ile verilen KS denklemleri Denk. (2.23) ile verilen HF denklemlerine benzemektedir. KS orbitalleri LCAO yaklaşımına göre yazıldığında ancak $E_{XC}[\rho]$ terimi bilinirse KS denklemleri, HF denklemlerinin çözüldüğü gibi çözülebilir. Ne yazık ki $E_{XC}[\rho]$ fonksiyoneli tam olarak yazılamamaktadır. Bu terimi yazabilmek için yerel yoğunluk yaklaşımı (Local Density Approximation LDA) (Parr ve Yang, 1989; y.y., 1995; Vosko, 1980; Ziegler, 1991) ve genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) ((a) Perdew, 1989: 33, 8822, (b) Perdew, 1989: 34, 7406; Becke, 1988) gibi yaklaşımlar yapılmaktadır. Bu yaklaşımlar yapıldığında E_{XC} terimi, exchange fonksiyonelleri E_X ve korelasyon fonksiyonelleri E_C şeklinde iki parçaya ayrılmaktadır:

$$E_{XC}[\rho] = E_X[\rho] + E_C[\rho]. \quad (2.54)$$

KS tarafından geliştirilen DFT teorisinin moleküler sistemlere uygulanabilmesi için yapılan ilk yaklaşım yerel spin yoğunlukları yaklaşımı (Local Spin Density Approximation, LSDA) (Parr ve Yang, 1989; y.y., 1995; Slater, 1974) dır. Bu yaklaşımda Exchange-korelasyon enerjisi,

$$E_{XC}^{LSDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{LSDA}[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] dr \quad (2.55)$$

şeklinde tanımlanır. Burada ε_{XC}^{LSDA} , parçacık başına exchange-korelasyon enerjisidir. Bu yaklaşım dahilinde exchange fonksiyonelleri Slater tarafından, korelasyon terimleri de Vasko, Wilk ve Nusair tarafından geliştirilmiş ve SVWN fonksiyonelleri oluşturulmuştur (Ziegler, 1991). LSDA fonksiyonelleri moleküler hesaplamalarda kullanışlı olmakla birlikte moleküler bağ enerjilerinin hesaplanmasında gerçek değerlerden çok büyük sapmalar tespit edilmiştir (Labanowski ve Andzelm, 1991).

GGA yaklaşımı LSDA yaklaşımı ile elde edilen exchange-korelasyon fonksiyonellerine yerel spin gradyentlerini de ilave eden düzeltmeler getirerek

$$E_{XC}^{GGA} = \int [\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r), \nabla\rho^\alpha(r), \nabla\rho^\beta(r)] dr \quad (2.56)$$

şeklinde yazılmaktadır. Korelasyon fonksiyonellerine GGA düzeltmelerini yaparak Perdew literatürde (P86) ((a) Perdew, 1989: 33, 8822, (b) Perdew, 1989: 34, 7406), Lee, Yang ve Parr literatürde (LYP) (Vosko, Wilk ve Nusair, 1980), Perdew ve Wang literatürde (PW91) (Weniger ve Steinborn, 1983) olarak bilinen korelasyon düzeltmeleri yapmışlardır. Bunlar içinde özellikle LYP fonksiyonelleri korelasyon enerjilerini oldukça iyi hesaplamaktadır.

Exchange fonksiyonellerine GGA düzeltmelerini yaparak Perdew ve Yang literatürde (PW86) (Perdew ve Wang, 1986), Becke (B88) (Becke, 1988) olarak bilinen fonksiyonelleri türetmişlerdir.

LSDA yaklaşımına GGA düzeltmeleri yapıldığında pek çok hesaplamada daha iyi sonuçlar elde edilmesine rağmen termokimyasal hesaplamalarda ve reaksiyon bariyer yüksekliklerinin hesaplanmasında bir takım sıkıntılarla karşılaşmıştır. Bu

sıkıntılarını gidermek amacıyla Becke tarafından adyabatik uyum formülü türetilmiş ve yarım-yarım fonksiyonelleri adı verilen fonksiyoneller elde edilmiştir (Becke, 1993).

DFT'ye en büyük katkılardan bir tanesi 1993 yılında Becke tarafından exchange teriminin hibrit fonksiyonelleri adı verilen fonksiyonellerle ifade edilmesi ile olmuştur (Becke, 1993). Becke'nin üç parametrelili hibrit fonksiyoneli B3LYP olarak bilinen bu fonksiyonel HF exchange, LSDA exchange-korelasyon, ve gradyent düzeltme terimlerini içermektedir. Becke'nin elde ettiği hibrit exchange fonksiyonelleri ile farklı korelasyon fonksiyonelleri birleştirilerek amaca göre farklı DFT metodları oluşturulabilmektedir. Örneğin B3LYP metodunda Exchange fonksiyoneli Becke'nin hibrit fonksiyonelleri ile LYP korelasyon fonksiyonellerinin birleşimi ile oluşturulmuştur.

2.7. Baz Setleri

Buraya kadar çok elektronlu sistemlere ait elektronik Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümlerini bulmak amacıyla tasarlanmış *Ab-initio* metodlarının teorik temelleri verilmiştir. *Ab-initio* metodlarının tamamında hesaplamalara Denk. (2.14)'de verilen başlangıç dalga fonksiyonları seçilerek başlanır. Bu dalga fonksiyonuna deneme dalga fonksiyonu adı verilir. Burada akla '*sisteme ait Schrödinger denkleminin çözümü bilinmiyorsa deneme dalga fonksiyonlarındaki moleküler orbitaller nasıl yazılıyor?*' şeklinde bir soru gelmektedir. Bilindiği gibi *Ab-initio* metodlarında moleküler orbitaller, Denk. (2.27) de verildiği gibi atomik orbitallerin lineer kombinasyonları şeklinde yazılmaktadır. Benzer şekilde atomik orbitaller de Denk. (2.28)'de olduğu gibi tam set olan baz fonksiyonları cinsinden yazılabilir. Böylece moleküler orbitaller Denk. (2.29) ifadesinde olduğu gibi baz fonksiyonları cinsinden ifade edilebilmektedir. Bu şekilde yalnız bir orbitali temsil eden fonksiyonlara **baz fonksiyonu**, atomun bütün orbitallerini temsil eden baz fonksiyonları kümesine de **baz seti** denir. Moleküler hesaplamalarda atomik orbitalleri temsil eden baz fonksiyonları iki grup altında toplanabilir. Bunlardan birincisi (Exponential Type Orbitals) Üstel Tipte Orbitaller (ETO), ikincisi ise (Gaussian Type Orbitals) Gaussiyen Tipi Orbitaller (GTO) den oluşur.

ETO'leri üç grupta inceleyebiliriz. Bunlardan birincisi Hidrojen'e benzer atomlar için Schrödinger denkleminin çözümünde ortaya çıkarlar. Schrödinger

denkleminin çözümleri, genellikle, doğru değerlere en yakın olarak kabul edildiğinden atomlar için uygun baz olurlar. Bu dalga fonksiyonlarına **Hidrojenik dalga fonksiyonları** denir. Bu fonksiyonlar içerisindeki **Associated Legendre** ve **Associated Laguerre polinomları** tam bir settir. Ancak bunlar, atomik ve moleküler hesaplamalar için kullanışlı değildirler.

ETO'ların ikinci gurubunda Weniger ve Steinborn'un **B fonksiyonlarını** söyleyebiliriz (Pauling ve Wilson, 1935). Bu fonksiyonların asimptotik durumları, Bessel polinomlarının bazı özellikleri üzerine dayanmaktadır. Bessel polinomları ise indirgenmiş Bessel fonksiyonları ile yakından ilişkilidir. Ancak indirgenmiş Bessel fonksiyonlarının asimptotik açılımlarında yer alan, yüksek mertebeli terimlerin türetilmesi için uygun hızlandırıcı metodlara ihtiyaç vardır. İndirgenmiş Bessel fonksiyonları lineer ve logaritmik yakınsak seriler için kullanılan bağıntılarla hızlandırılmadıkça kullanışlı sayılmazlar (Pauling ve Wilson, 1935).

ETO'lerin üçüncüsü **Slater Tipi Orbital (STO)**'lerdir. Moleküler hesaplamalarda en çok kullanılan orbital tipi, bir elektron Slater fonksiyonlarıdır. İşgal edilmiş her bir orbital için, bir veya daha fazla STO'nun göz önüne alındığı çok elektronlu bir atoma ait temel bir set oluşturulabilir (Pauling ve Wilson, 1935). İşgal edilmiş her bir orbital için sıklıkla üstel terimleri aynı olan bir temel minimum set tanımlanabilir. Slater tipi orbitaller,

$$\psi_{nlm}(r, \zeta) = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (2.57)$$

şeklindeki fonksiyonlardan oluşur. Burada N normalizasyon sabiti, n orbitalin baş kuantum sayısı, ζ orbital üssü, ve $Y_l^m(\theta, \varphi)$ küresel harmoniklerdir. Slater buradaki ζ 'yı, Z atom numarası ve s ekranlaşma sabiti olmak üzere,

$$\zeta = \frac{Z - s}{n} \quad (2.58)$$

şeklinde tanımlamıştır.

Denk. (2.57)'de verilen fonksiyonlar ya da bu fonksiyonların lineer kombinasyonları atomik orbitalleri çok iyi bir şekilde temsil edebilmektedir. Atomlarda bu fonksiyonlar kullanılarak yapılan *ab-initio* çalışmalarında çok iyi sonuçlar elde

edilmektedir. Fakat moleküler hesaplamalarda karşılaşılan çok merkezli integrallerin hesaplamalarında sıkıntılar ortaya çıkmaktadır. Çok merkezli integraller STO'lar kullanıldığında hesaplanamamaktadır. Bu nedenle STO'lar moleküler hesaplamalarda verimli bir şekilde kullanılamamaktadır.

İlk olarak S.F. Boys 1950 yılında yaptığı bir çalışmada moleküler hesaplamalarda STO'lara alternatif olarak GTO'ların kullanılabilceğini göstermiştir (Boys, 1950). Bu çalışma moleküler *ab-initio* hesaplamalarında devrim niteliğindedir. Çünkü o zamanlarda tıkanmış olan moleküler hesaplamaların önünü açmış ve bu alanda çok büyük gelişmelere yol açmıştır. Günümüzde *ab-initio* hesaplamalarının hemen hemen hepsi GTO'lar kullanılarak yapılmakta, bu alanda hazırlanan paket programların hepsi GTO'lara uygun olarak düzenlenmektedir. Bu nedenle bu çalışmada GTO'lar kullanılmıştır.

2.7.1. Gaussiyen Tipi Orbitaller

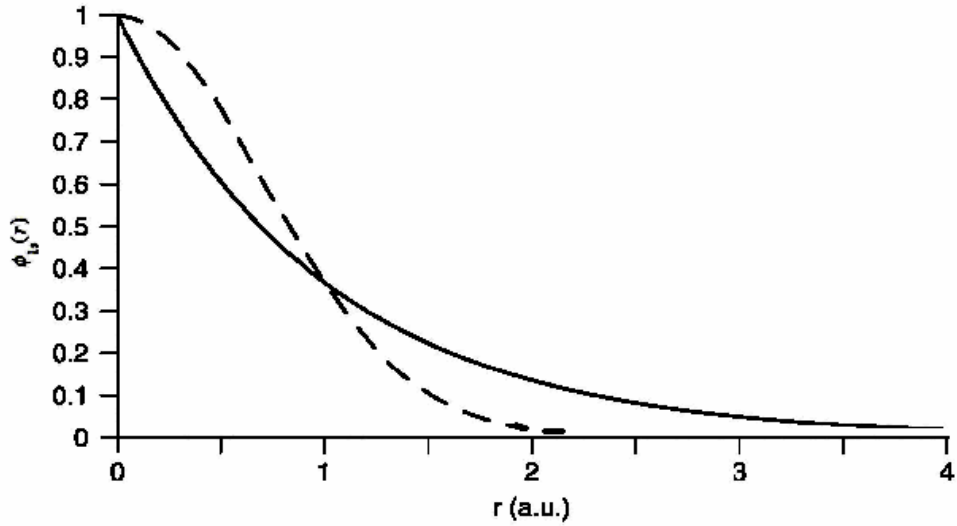
Gaussiyen tipi orbitaller

$$g(\alpha, l, m, n, x, y, z) = Ne^{-\alpha r^2} x^l y^m z^n \quad (2.59)$$

şeklindeki fonksiyonlar veya bu fonksiyonların lineer kombinasyonlarından oluşturulurlar. Bu fonksiyonlara Gaussiyen ilkel fonksiyonları denir. Burada N normalizasyon sabiti, l, m, n pozitif tam sayılar (Kuantum sayılarıyla karıştırılmamalıdır!), α orbital üssü, x, y, z kartezyen koordinatlarıdır. Gaussiyen ilkel fonksiyonlarındaki l, m, n tam sayılarının toplamı tanımladığı atomik orbitalin açısal momentum kuantum sayısına eşittir ($L = l + m + n$). Eğer $l + m + n = 0$ ise g fonksiyonu, S tipi bir Gaussiyen ilkel fonksiyon, $l + m + n = 1$ ise g, p tipi bir Gaussiyen ilkel fonksiyon, $l + m + n = 2$ ise g, d tipi bir Gaussiyen ilkel fonksiyondur. Gaussiyen ilkellerinin STO'lardan farkı r^{n-1} çarpanının olmamasıdır ve açısal momentuma bağlı kısmın kartezyen koordinatların bir fonksiyonu olarak yazılmasıdır. Ayrıca üstel ifadenin üssü ise r yerine r^2 olarak yazılır. Gaussiyen fonksiyonlarda veya Gaussiyen ilkellerinde r^{n-1} teriminin yokluğu nedeni ile sadece 1s, 2p, 3d, 4f tipi orbitaller belirlenebilir. Diğer orbitaller ise bu temel ilkel fonksiyonların lineer kombinasyonu şeklinde yazılabilir. Örneğin 2s, 1s'lerin lineer kombinasyonu, 3p, 2p'lerin lineer

kombinasyonu şeklinde yazılabilir. Bu durum ise integral hesaplamalarında bize kolaylık sağlamakta ve integrallerin hesaplanması daha az zaman almaktadır. Gaussiyen ilkel fonksiyonları ile çok merkezli integrallerin hesaplanması oldukça kolaydır (Dereli, 2002). Fakat bu fonksiyonlar atomik orbitalleri istenildiği gibi temsil edemezler. Gaussiyen ilkel fonksiyonları her ne kadar çok merkezli integrallerin hesaplanmasında kolaylıklar sağlasa ve ayrıca bu integrallerin hesaplanması bilgisayar tekniği açısından az zaman alsa da, bu fonksiyonlar moleküler orbitallere pek benzemezler. Yani Gaussiyen ilkel fonksiyonlarının fonksiyonel davranışları gerçek moleküler orbitallere uymaz.

Şekil-2.2. Hidrojen atomunun 1s orbitali için STO (düz çizgili) ile Gaussiyen ilkel fonksiyonların (kesik çizgili) karşılaştırılması.

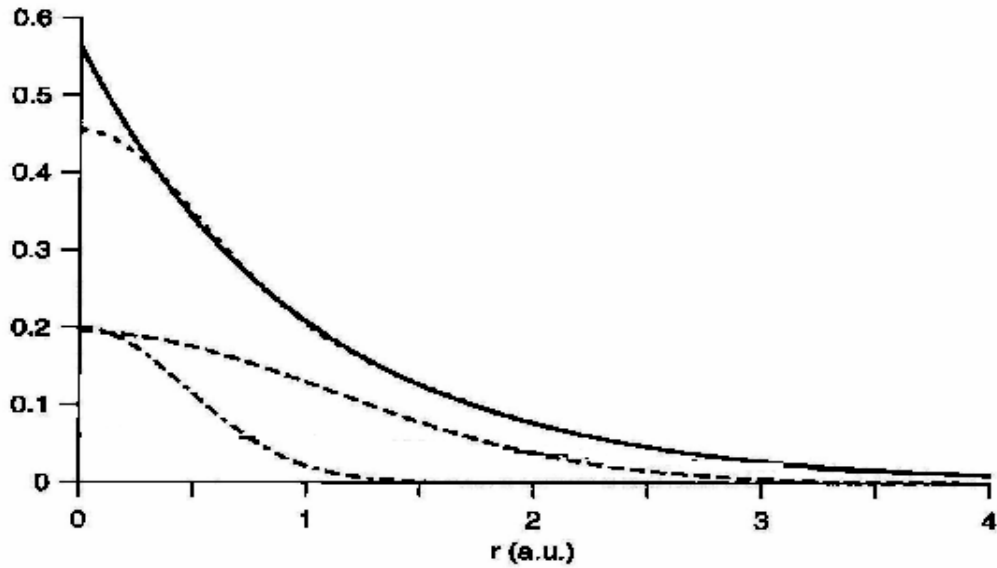


Şekil-2.2’de de görüldüğü gibi Gaussiyen ilkel fonksiyonlar bilhassa çekirdekten çok uzak ve çekirdeğe çok yakın bölgelerde gerçek atomik orbitalleri iyi tanımlayamazlar. Bu nedenle çok sayıda ilkel fonksiyonun lineer kombinasyonları kullanılarak oluşturulan baz fonksiyonlarının fonksiyonel davranışları gerçek moleküler orbitallere uydurulmaya çalışılır. Bu şekilde Gaussiyen ilkel fonksiyonlarının lineer kombinasyonu ile oluşturulan baz fonksiyonlarına,

$$G_{\mu} = \sum_i \zeta_{\mu i} g_i(\alpha_i, \mathbf{r}) \quad (2.60)$$

(Contracted Gaussian Functions) daraltılmış veya gruplanmış Gaussiyen baz fonksiyonları (CGF) denir. Burada $\zeta_{\mu i}$ açılım katsayılarını, $g_i(\alpha_i, \mathbf{r})$ Gaussiyen ilkel fonksiyonlarını göstermektedir. Bir orbitali temsil eden baz fonksiyonu G_μ , $\zeta_{\mu i}$ katsayıları ve α_i üsleri ile tanımlanır. Baz setleri ise bir atom için $\zeta_{\mu i}$ ve α_i lerin temsil ettiği baz fonksiyonlarından oluşan bir küme ile tanımlanır. CGF'ler STO lara uydurularak (fit edilerek) ya da atomik SCF hesaplamalarıyla elde edilir. Mesela bir STO iki, üç veya daha fazla ilkel fonksiyonun lineer kombinasyonu ile temsil edilebilir. Şekil 2.3 de Hidrojen atomunun 1s orbitali için tanımlanan STO, iki Gaussiyen ilkel fonksiyon ile temsil edilmektedir. Şekilden de görüleceği gibi çekirdeğe çok yakın bölgelerde iki eğrinin uyumu iyi değildir. Bu uyum daha fazla ilkel fonksiyon seçilerek sağlanmaya çalışılmaktadır ya da herhangi bir atomik orbitali temsil etmek üzere çok sayıda gaussiyen ilkel fonksiyon seçilerek atomik SCF hesaplaması yapılır. Hesaplama sonucunda elde edilen katsayılar veya üsler moleküler hesaplamalarda kullanılır. Fakat atomik SCF hesaplamalarıyla elde edilen bu baz fonksiyonları ve baz setleri moleküler hesaplamalar için kullanışlı olmayabilir. m baz fonksiyonundan oluşan bir baz seti için hesaplanacak olan $\frac{1}{2}m(m+1)$ tane bir elektron integrali ve $\frac{1}{8}(m^4 + 2m^3 + 3m^2 + 2m)$ tane iki elektron integrali vardır (Pauling ve Wilson, 1935). m oldukça küçük olsa bile hesaplanacak integrallerin sayısının oldukça çok olacağı görülmektedir. Bu durum bilgisayar tekniği açısından büyük bir hesaplama zamanını gerektirir. Bu durumda atomik veya moleküler orbitalleri temsil edecek olan temel setlerin mümkün olduğunca az sayıda fonksiyonlardan oluşan bir set olması istenir. Bu nedenle hesaplama sonunda elde edilen Gaussiyen ilkel fonksiyonları gruplandırılarak CGF'ler oluşturulur.

Şekil-2.3. Hidrojen atomunun 1s orbitali için farklı üslere sahip iki GTO (kesik çizgili, altta) nun lineer kombinasyonunun (kesik çizgili, üstte) bir STO'ya (düz çizgili, üstte) uydurulması.



2.7.2. Gaussiyen Baz Setleri

Gaussiyen baz setleri bu şekilde daraltılmış Gaussiyen fonksiyonlardan oluşturulur. CGF'lerin daraltma katsayıları, üsleri ve daraltmanın boyutu uygun bir şekilde seçilerek istenilen herhangi bir fonksiyona veya atomik orbitale uydurulabilir. Bu şekilde elde edilen fonksiyonlar moleküler hesaplamalarda kullanılabilir. Baz setlerini oluşturmakta kullanılan daraltılmış fonksiyonları oluştururken atomik SCF hesaplamalarının sonuçları kullanılmaktadır. Bu hesaplamalara başlarken oldukça fazla sayıda Gaussiyen ilkel fonksiyonu kullanılır. Sonra bu Gaussiyen ilkellerinin üsleri ve katsayıları SCF hesaplamaları ile bulunur. Bulunan bu üsler ve katsayılar daha sonra yapılacak olan moleküler hesaplamalar için gerekli olan CGF'leri oluşturmakta kullanılır.

Literatürde Gaussiyen baz setleri verilirken daraltmadan önceki ve sonraki baz fonksiyonlarını ifade etmek için sırasıyla normal parantez () ve köşeli parantez [] kullanılmaktadır. a , b , c ve x , y , z pozitif tam sayılar olmak üzere (a_s, b_p, c_d) notasyonu ile verilen bir baz setinde a tane s tipi, b tane p tipi, c tane d tipi Gaussiyen ilkel fonksiyonlarının atomik SCF hesaplamalarında kullanıldığını gösterir. Aynı baz

seti moleküler hesaplamalarda kullanılmak üzere gruplandırıldığında oluşturulan CGF'ler ise $[xs, yp, zd]$ notasyonu ile verilmektedir. Bunun anlamı ise a tane s tipi ilkel fonksiyon farklı şekillerde gruplandırılarak x tane s tipi CGF'nin oluşturulmuş, b tane p tipi ilkel fonksiyon farklı şekillerde gruplandırılarak y tane p tipi CGF'nin oluşturulmuş, c tane d tipi ilkel fonksiyon farklı şekillerde gruplandırılarak z tane d tipi CGF'nin oluşturulmuş olduğudur. Bu $(as, bp, cd)/ [xs, yp, zd]$ şeklinde veya $(a, b, c)/ [x, y, z]$ şeklinde gösterilir.

Baz setleri iki ana grupta incelenmektedir. Bunlardan ilki literatürde kullanılan küçük ölçekli baz setleri (Minimal Basis Sets), diğeri ise genişletilmiş baz setleri (Extended Basis Sets) dir. Küçük ölçekli baz setlerinde her bir atomik orbital yalnızca bir baz fonksiyonuyla temsil edilirken, genişletilmiş baz setlerinde ise bir orbital birden fazla baz fonksiyonuyla temsil edilmektedir.

Küçük ölçekli baz setleri literatürde STO-NG'ler olarak bilinir. Genişletilmiş baz setleri ise bütün orbitalleri çok zetalı olan baz setleri (Double-Zeta, Triple-Zeta, Quadrupole-Zeta Basis Sets), değerlik orbitalleri çok zetalı olan baz setleri (Split-Valence Basis Sets), polarizasyon fonksiyonu içeren baz setleri (Polarised Basis Sets), difüzyon fonksiyonu içeren baz setleri (Diffuse Basis Sets) şeklinde pek çok farklı baz setinden oluşmaktadır.

2.7.2.1. Küçük Ölçekli Baz Setleri (STO-NG)

STO-NG baz setlerinde atomik orbitali temsil eden bir STO, N tane Gaussiyen ilkel fonksiyonun lineer kombinasyonundan oluşturulmaktadır. Dolayısıyla her orbital bir baz fonksiyonu ile temsil edildiğinden orbitallerin toplam sayısı ile baz fonksiyonlarının sayısı birbirine eşittir. Bu tip temel setlere bir tek STO'ya karşılık geldiğinden tek zetalı temel setler de denir. Bu tür temel setler küresel simetrik dağılımları çok iyi tanımlayabilirken, atom merkezli oldukları için moleküldeki çekirdekler arasındaki farklı elektron dağılımlarını çok iyi temsil edememektedirler. Ayrıca STO-NG'ler varyasyonel esnekliği de oldukça sınırlandırmaktadırlar. Çünkü atomik orbitaller bir tek STO'nun tek zeta değeri ile temsil edildiğinden molekül içerisindeki atomlarda çeşitli etkilerle oluşan genişleme ve daralmaları ifade edememektedirler.

2.7.2.2. Genişletilmiş Baz Setleri

2.7.2.2.1. Bütün Orbitaleri Çok Zetalı Olan Baz Setleri

Küçük ölçekli baz setlerinin, hesaplamalarda karşılaşılan eksikliklerini gidermek amacıyla geliştirilmiş olan baz setleridir. Bu baz setlerinde farklı zetalı STO'ların lineer kombinasyonu ile temsil edilen herhangi bir atomik orbital GTO'lar cinsinden ifade edilmektedir. Şayet atomik orbital iki farklı zetalı STO'nun lineer kombinasyonu ile temsil edilmekte ise iki zetalı (Double-Zeta Basis Set), üç farklı zetalı STO'nun lineer kombinasyonu ile temsil edilmekte ise üç zetalı (Triplet-Zeta Basis Set) baz setleri vb. şekilde ifade edilmektedir. Bu tip baz setlerinde s, p, d tipi atomik orbitaller aynı tipte çok sayıda Gaussiyen ilkel fonksiyonun lineer kombinasyonu kullanılarak SCF hesaplamalarıyla belirlenir ve daha sonra moleküler hesaplamalarda kullanılmak üzere CGF'ler oluşturulur. Bu tip baz setleri hesaplamalarda hassasiyeti artırırken, daha fazla hesaplama süresi ve hafıza gerektirir.

2.7.2.2.2. Değerlik Orbitaleri Çok Zetalı Olan Baz Setleri

Bütün orbitaleri çok zetalı olan baz setlerinde karşılaşılan hesaplama süresi ve hafıza ile ilgili sıkıntıları azaltmak amacıyla geliştirilmiş olan baz setleridir. Pek çok fiziksel ve kimyasal özelliğin incelenmesinde atomların değerlik orbitaleri, iç kabuk orbitalerinden daha fazla öneme sahiptir. Atomların molekülleri oluşturmak üzere bir araya geldiklerinde moleküler orbital teoriye göre iç kabuk orbitalerinde çok fazla değişiklik olmamaktadır. Bu nedenle değerlik orbitalerini temsil eden fonksiyonlar iç kabuk orbitalerini temsil eden fonksiyonlara göre daha esnek olmalıdır. Bu nedenle değerlik orbitaleri çok zetalı olan baz setlerinde iç kabuk orbitaleri tek zetalı Gaussiyen baz fonksiyonlarıyla ifade edilirken, değerlik orbitalerini temsil eden baz fonksiyonları iki veya daha fazla zetalı olmaktadır.

Bu baz setleri literatürde $n-ijG$ veya $n-ijkG$ şeklindeki bir notasyonlarla verilmektedir. Burada n, i, j, k pozitif tam sayılardır. n iç kabuk orbitalerini temsil eden baz fonksiyonundaki Gaussiyen ilkel fonksiyonlarının sayısını vermektedir. İlk notasyondaki ij değerlik orbitalerinin iki zetalı, ikinci notasyondaki ijk ise değerlik

orbitallerinin üç zetalı olduğunu göstermektedir. Her iki notasyondaki ij ve ijk ' lar değerlik orbitallerindeki CGF'lerin içerdiği ilkel fonksiyonların sayısını göstermektedir.

2.7.2.2.3. Polarizasyon Fonksiyonu İçeren Baz Setleri

Buraya kadar anlatılmış olan baz setleri bazı hesaplamalarda istenilen hassasiyette sonuçlar verse de bazı eksiklikleri de vardır. Bu baz setlerinde atomik orbitaller s , p , d , f şeklinde bağımsız olarak düşünülmektedir. Molekülde atomlar ve atomik orbitaller birbirinden tam olarak ayrık bir şekilde düşünülemez. Atomlar birbirine yaklaştıkça yük dağılımları bir polarizasyon etkisine sebep olmaktadır. Yani pozitif yükler bir tarafta negatif yüklerde başka bir tarafta yoğunlaşmaktadır. Bu durum atomik orbitallerin şeklini bozmaktadır. s orbitallerine bir miktar p , p orbitallerine de bir miktar d karakteri karışır. Bu durum hibrit orbitallerinin oluşması şeklinde de düşünülebilir. Moleküler sistemlerde gözlenen atomik orbitallerin bu şekildeki bozulmaları, hafif atomlarda baz setlerine d tipi ilkel fonksiyonlar, sadece $1s$ atomik orbitaline sahip olan hidrojen atomuna ise p tipi ilkel fonksiyonlar ilave edilerek sağlanır. Hesaplamalarda kullanılan baz seti tek zetalı, çok zetalı veya değerlik orbitalleri çok zetalı olabilir. Bu baz setlerine polarizasyon fonksiyonları ilave edilerek polarizasyon etkileri de hesaplamalara katılmış olur. Değerlik orbitalleri çok zetalı olan baz setlerine polarizasyon fonksiyonları ilave edildiğinde, $n-ijG^*$ [$n-ijG(d)$] veya $n-ijG^{**}$ [$n-ijG(d, p)$] şeklinde özel bir notasyon kullanılır. Burada ($*$) hafif atomlara d tipi polarizasyon fonksiyonlarının ($**$) ise hafif atomlara d tipi, hidrojen atomuna ise p tipi polarizasyon fonksiyonlarının ilave edildiğini göstermektedir.

2.7.2.2.4. Difüzyon Fonksiyonları İçeren Baz Setleri

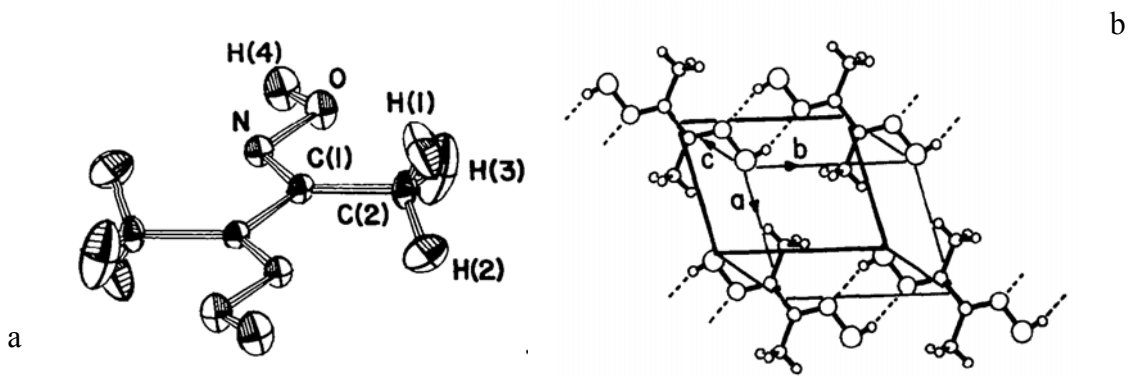
Bazı hesaplamalarda çekirdekten çok uzak bölgelerin hassas bir şekilde temsil edilmesi gerekebilir. Örneğin anyonlardaki hesaplamalarda, moleküllerdeki zayıf bağların doğru bir şekilde tanımlanmasında, dipol momentlerinin ve sistemlerin kutuplanabilirlik özelliklerinin hesaplanmasında dalga fonksiyonlarının çekirdekten uzak bölgeleri iyi tanımlaması gerekmektedir. Böyle durumlarda baz setlerine difüzyon fonksiyonları denen ilave fonksiyonlar eklenir. Bu fonksiyonların üsleri kullanılan baz

setindeki ilkel fonksiyonların üslerine göre çok küçüktür ve çekirdekten uzaklaştıkça dalga fonksiyonuna karşılık gelen enerji değerleri yavaş azalır. Difüzyon fonksiyonları çoğunlukla s ve p tipi Gaussiyen ilkel fonksiyonlarından oluşur. Değerlik orbitalleri çok zetalı olan baz setlerine difüzyon fonksiyonları ilave edildiğinde $n-ij+G$ veya $n-ij++G$ şeklinde özel bir notasyon kullanılır. $n-ij+G$ notasyonu hafif atomlar için baz setine aynı üslü bir s ve bir p tipi ilkel fonksiyonun ilave edildiğini, $n-ij++G$ notasyonu da hafif atomlar için baz setine aynı üslü bir s ve bir p tipi ilkel fonksiyonun, hidrojen atomuna ise bir s tipi Gaussiyen ilkel fonksiyonun ilave edildiğini gösterir.

3. MATERYAL VE METOD

Dimetilgliksim molekülünün geometri parametreleri Craven ve arkadaşları tarafından yapılan X-ray çalışmasıyla belirlenmiştir (Craven, Chang ve Ghosh, 1979:2962). Şekil-3.1’ de verilen molekül, P1 uzay gurubuna sahip triclinic yapıdadır. Birim hücre boyutları $a = 6.075 (3)$, $b = 6.314 (3)$, $c = 4.484 (2)$ Å, $\alpha = 122.50 (3)^\circ$, $\beta = 91.66 (4)^\circ$, $\gamma = 77.75 (3)^\circ$ olup birim hücre başına bir molekül bulunmaktadır.

Şekil-3.1 Dimetilgliksim molekülünün a) Molekül yapısı b) Kristal yapısı



Şekil-3.1’den de görüldüğü gibi X-ray çalışmasından elde edilen molekül *trans-anti* yapıdadır. Bu deneysel çalışmadan elde edilmiş olan geometri parametreleri bizim çalışmamızda referans olarak alınmıştır.

Molekülün Geometri optimizasyonu DFT/B3LYP metodu ve sırasıyla değerlik orbitalleri iki zetalı olan baz setlerinden 6-31G, değerlik orbitalleri üç zetalı olan baz setlerinden 6-311G, polarizasyon fonksiyonu içeren baz setlerinden hafif atomlara d tipi polarizasyon fonksiyonlarının ilave edildiği 6-311G (d), hafif atomlara d tipi, hidrojen atomuna ise p tipi polarizasyon fonksiyonlarının ilave edildiği 6-311G (d, p), polarizasyon ve difüzyon fonksiyonları içeren baz setlerinden hafif atomlar için baz setine aynı üslü bir s ve bir p tipi ilkel fonksiyonun ilave edildiği 6-311+G (d) ve hafif atomlar için baz setine aynı üslü bir s ve bir p tipi ilkel fonksiyonun, hidrojen atomuna ise bir s tipi gaussiyen ilkel fonksiyonun ilave edildiği 6-311++G (d, p) baz setleri kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamaları etkileyebilecek üç temel parametre olan

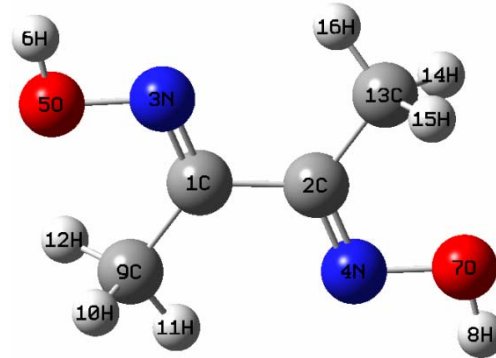
molekül, metod ve baz seti değişkenlerinden ilk ikisi sabit tutularak üçüncü değişken olan baz seti değişkeninin hesaplamalara etkisi araştırılmıştır.

Bütün teorik hesaplamalar için Gaussian 03 programı kullanılmıştır (Frisch vd., 2003). Hesaplamalar sonucunda elde edilen Geometri parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları) deneysel değerlerle karşılaştırılmış ve korelasyonları hesaplanmıştır.

4. BULGULAR

Geometri optimizasyonu için kullanılan bütün baz setleriyle yapılan hesaplamalarda molekül şekil-4.1 de görülen tras-anti yapıda çıkmıştır.

Şekil-4.1 Dimetilgliksim molekülünün optimize edilmiş yapısı



6-31G, 6-311G, 6-311G (d), 6-311G (d, p), 6-311+G (d) ve 6-311++G (d, p) baz setleri ile yapılan hesaplamalardan elde edilen molekül enerjileri ve dipol momentleri Tablo-4.1 de, bağ uzunlukları ve deneysel değerlerle korelasyonu Tablo-4.2 de, bağ açıları ve deneysel değerlerle korelasyonu Tablo-4.3 de, dihedral açıları ve deneysel değerlerle korelasyonu (r) Tablo-4.4 de verilmiştir.

Tablo-4.1 B3LYP metodu ve farklı baz setleri hesaplanmış molekül enerji ve dipol momentleri

Baz Seti	Enerji (Hartree) E	Kısmi Enerji ΔE	Dipol Moment (Debye)
6-31G	-416.94666149	0	0.1613
6-311G	-417.06426803	0, 117607	0.1840
6-311G (d)	-417.18393707	0, 237276	0.1926
6-311G (d, p)	-417.20476321	0, 258102	0.1972
6-311+G (d)	-417.19654983	0, 249888	0.2328
6-311++G (d, p)	-417.21734974	0, 270688	0.2384

**Tablo-4.2 B3LYP metodu ve farklı baz setleri hesaplanmış bağ uzunlukları
(Angstrom biriminde)**

	6-31G	6-311G	6-311G (d)	6-311G (d, p)	6-311+G (d)	6-311++G (d, p)	Deneysel
R (1, 2)	1, 480	1, 478	1, 479	1, 479	1, 481	1, 481	1, 477
R (1, 3)	1, 301	1, 300	1, 286	1, 286	1, 286	1, 286	1, 283
R (1, 9)	1, 503	1, 501	1, 503	1, 503	1, 503	1, 503	1, 498
R (2, 4)	1, 301	1, 300	1, 286	1, 286	1, 286	1, 286	1, 283
R (2, 13)	1, 503	1, 501	1, 503	1, 503	1, 503	1, 503	1, 498
R (3, 5)	1, 451	1, 448	1, 397	1, 398	1, 400	1, 400	1, 403
R (4, 7)	1, 451	1, 448	1, 397	1, 398	1, 400	1, 400	1, 403
R (5, 6)	0, 978	0, 973	0, 963	0, 962	0, 965	0, 963	0, 870
R (7, 8)	0, 978	0, 973	0, 963	0, 962	0, 965	0, 963	0, 870
R (9, 10)	1, 096	1, 091	1, 093	1, 093	1, 093	1, 093	0, 980
R (9, 11)	1, 088	1, 084	1, 086	1, 086	1, 086	1, 086	0, 960
R (9, 12)	1, 096	1, 091	1, 093	1, 093	1, 093	1, 093	0, 950
R (13, 14)	1, 096	1, 091	1, 093	1, 093	1, 093	1, 093	0, 980
R (13, 15)	1, 096	1, 091	1, 093	1, 093	1, 093	1, 093	0, 960
R (13, 16)	1, 088	1, 084	1, 086	1, 086	1, 086	1, 086	0, 950
<i>r</i>	0, 9888	0, 9892	0, 9839	0, 9837	0, 9844	0, 9841	

Tablo-4.3 B3LYP metodu ve farklı baz setleri hesaplanmış bağ açıları (Derece Biriminde)

	6-31G	6-311G	6-311G (d)	6-311G (d, p)	6-311+G (d)	6-311++G (d, p)	Deneyisel
A (2, 1, 3)	115, 187	115, 206	115, 547	115, 494	115, 291	115, 224	114, 5
A (2, 1, 9)	121, 192	121, 364	121, 302	121, 262	121, 529	121, 458	120, 6
A (3, 1, 9)	123, 621	123, 430	123, 150	123, 244	123, 181	123, 319	124, 9
A (1, 2, 4)	115, 187	115, 206	115, 547	115, 494	115, 291	115, 224	114, 5
A (1, 2, 13)	121, 192	121, 364	121, 302	121, 262	121, 529	121, 458	120, 6
A (4, 2, 13)	123, 621	123, 430	123, 150	123, 244	123, 181	123, 319	124, 9
A (1, 3, 5)	110, 559	110, 781	111, 564	111, 616	111, 544	111, 654	113, 4
A (2, 4, 7)	110, 559	110, 781	111, 564	111, 616	111, 544	111, 654	113, 4
A (3, 5, 6)	102, 995	103, 270	102, 971	102, 367	103, 344	102, 791	99
A (4, 7, 8)	102, 995	103, 270	102, 971	102, 367	103, 344	102, 791	99
A (1, 9, 10)	109, 953	109, 959	109, 880	109, 706	109, 956	109, 768	112
A (1, 9, 11)	110, 733	110, 839	111, 164	110, 886	111, 182	110, 913	113
A (1, 9, 12)	109, 953	109, 959	109, 880	109, 706	109, 956	109, 768	115
A (10, 9, 11)	109, 833	109, 748	109, 656	109, 881	109, 541	109, 774	104
A (10, 9, 12)	106, 444	106, 493	106, 494	106, 690	106, 555	106, 755	99
A (11, 9, 12)	109, 833	109, 748	109, 656	109, 881	109, 541	109, 774	113
A (2, 13, 14)	109, 953	109, 959	109, 880	109, 706	109, 956	109, 768	112
A (2, 13, 15)	109, 953	109, 959	109, 880	109, 706	109, 956	109, 768	113
A (2, 13, 16)	110, 733	110, 839	111, 164	110, 886	111, 182	110, 913	115
A (14, 13, 15)	106, 444	106, 493	106, 494	106, 690	106, 555	106, 755	104
A (14, 13, 16)	109, 833	109, 748	109, 656	109, 881	109, 541	109, 774	99
A (15, 13, 16)	109, 833	109, 748	109, 656	109, 881	109, 541	109, 774	113
R	0, 7492	0, 7503	0, 7623	0, 7533	0, 7612	0, 7531	

TARTIŞMA VE SONUÇ

Tablo-4.1 incelendiğinde baz seti kalitesi artırıldıkça bununla orantılı olarak molekülün enerji değerleri de azalmaktadır. Bu beklenen bir sonuçtur çünkü baz setleri oluşturulurken moleküler enerji değerleri referans alınmaktadır. Aynı orantı çoğunlukla geometri parametreleri için geçerli olmamaktadır. Eğer öyle olsaydı bütün hesaplamalar en iyi denilebilecek bir baz seti kullanılarak yapılabilirdi. Oysa günümüzde farklı kimyasal yapılar ve atomik dizilişler için farklı baz setleri hesaplamalarda kullanılmaktadır.

Tablo-4.2 deki deneysel değerlerle teorik değerlerin korelasyonu incelendiğinde 6-311G baz seti ile yapılan hesaplamaların deneysel değerlere en yakın sonuçları verdiği görülmektedir. Bununla birlikte baz setine bağlı olarak hesaplanan bağ uzunluklarının çok fazla değişmediği de görülmektedir. Bütün hesaplamalarda deneysel değerlerden en fazla sapan bağ uzunlukları, R (5, 6) ve R (7, 8) şeklinde verilen OH bağ uzunlukları ile R (9, 10), R (9, 11), R (9, 12), R (13, 14), R (13, 15), R (13, 16) şeklinde verilen CH bağ uzunluklarıdır.

Tablo-4.3 deki deneysel değerlerle teorik değerlerin korelasyonu incelendiğinde 6-311G (d) baz seti ile yapılan hesaplamaların deneysel değerlere en yakın sonuçları verdiği görülmektedir. Yine baz setine bağlı olarak hesaplanan bağ açılarının çok fazla değişmediği de görülmektedir. Hesaplamalarda deneysel değerlerden en fazla sapan bağ uzunlukları hidrojen atomlarının diğer atomlarla yaptığı bağ açılarıdır.

Tablo-4.4 deki deneysel değerlerle teorik değerlerin korelasyonu incelendiğinde Hesaplanan dihedral açıların deneysel değerlerle korelasyonu oldukça iyidir.

Bağ uzunlukları ve dihedral açılarına göre bağ açılarında gözlenen kötü korelasyonun üç sebebi olabilir. Bunlardan birincisi, deneysel ölçümler katı fazda yapıldığı halde, bizim hesaplamamızın gaz fazında olmasıdır. Fakat bu faktörün tek başına bu kadar sapmaya neden olabileceğini düşünmüyoruz çünkü literatürde bu şekilde yapılan çok fazla karşılaştırma mevcuttur. Diğer bir sebep B3LYP metodu

olabilir. DFT nin başka metodlarıyla yapılacak olan hesaplamaların sonuçları deneysel değerlere daha fazla yakınsayabilir. Üçüncü ve bize göre en etkili sebep ise molekülün Şekil-4.1 deki kristal yapısında görülen çok sayıdaki moleküller arası hidrojen bağlarıdır.

Vic-dioksimler için yapılacak olan geometri optimizasyonlarında polarizasyon fonksiyonu içeren baz setlerinden hafif atomlara d tipi polarizasyon fonksiyonlarının ilave edildiği 6-311G (d) baz setlerinin hesaplamalarda kullanılmasının yeterli olacağı, daha büyük baz seti kullanmanın geometri parametrelerin hassasiyetlerin çok fazla katkı yapmayacağı bu çalışmada görülmüştür.

Bu çalışmanın asıl amacı da vic-dioksim bileşiklerinin geometri optimizasyonunda kullanılabilir en iyi baz seti hakkında bir fikir sahibi olabilmektir. Bu sayede çok büyük baz setleri seçerek çok uzun hesaplama sürelerine katlanmak, bilgisayar altyapımıza bağlı olarak hesaplamaların sonuçlandırılabilip sonuçlandırılmayacağı sorularını kestirebilmek ya da küçük baz setleri kullanarak hassasiyetten ödün vermek gibi seçeneklerden hangisi ile karşı karşıya olduğumuzu kestirebiliriz. Çalışma daha fazla sayıda molekül ve daha çeşitli metodlar kullanılarak daha genel sonuçlar elde edilebilecek şekilde genişletilebilir.

KAYNAKÇA

- Abdalla, S. ve Khalili, F. (1992). "Effects of Dichloroglyoxime on Isolated Guinea-Pig Smooth Muscle and Atrium", *Drug. Chem. Toxicol.*, 15, 145-159.
- Ballantyne, B. (1991). "Ophtalmic Effects of Oximes: A Review", *Vet. Hum. Toxicol.*, 33, 151-154.
- Becke, A. D. (1988). *Phys. Rev. A*, 38, 3098.
- Becke, A. D. (1993). *J. Chem. Phys.*, 98, 1372.
- Brain, E.G., Forrest, A.K., Hunt, E., et al. (1989). "Erythromycin A Oxime 11, 12-Carbonate and Its Oxime Ethers, *J. Antibiot. Tokyo.*, 42, 1817-1822.
- Born, M. ve Oppenheimer, J. (1927). *R. Ann. Physik*, 84, 457.
- Bowman, D.D., Daringrand, R.A., Frongillo, M.K., et al. (1993). "Treatment of Experimentally Induced Trichinosis In Dogs and Cats", *Am. J. Vet. Res.*, 54, 1303-1305.
- Chakravorty, A. (1974), *Coord. Chem. Rev.*, 13, 1.
- Boys S.F. (1950). *Proc. Roy. Soc. A*.200:542-554, London.
- Cooper, C.S., Klock, P.L., Chu, D.T., et al. (1992). "Preparation and In Vitro and In Vivo Evaluation of Quinolones With Selective Activity Against Gram-Positive Organisms", *J. Med. Chem.*, 35, 1392-1398.
- DeHaven-Hudkins, D.L., Komer, K.M., Peterson, J.A., et al. (1993) "Opioid Agonist Properties of Two Oxime Derivated of Naltrexone, NPC 831 and NPC 836", *Pharmacol. Biochem. Behav.*, 44, 45-50.
- Dereli Ö. (2002), *Moleküler Hesaplamlarda Gaussian Temel Setlerin Seçimi için Genel Kurallar ve Bazı Uygulamalar*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , Konya.

- Foresman JB, Frisch A (1996). Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods (2nd edn). Gaussian: Pittsburgh, PA.
- Fock V. (1930). Z. Phys., 61, 126.
- Fock V. (1930). Z. Phys., 62, 795
- Hall, G. G. (1951). Proc. Roy. Soc. London A, 205, 541.
- Hartree D R Proc. (1928). Camb. Phil. Soc. 24, 111.
- Krishnan, R., Frisch, M. J. ve Pople, J. A. (1980). J. Chem. Phys., 72, 4244.
- Labanowski, J. K. ve Andzelm, J. W. (1991). Eds.;Density Functional Methods in Chemistry, Springer: New York.
- Levine, N (1983). Quantum Chemistry, Allyn and Bacon Inc..
- Modern Density Functional Theory, A Tool for Chemistry, Seminario, I. M. (1995). Politzer, P., Eds.; Elsevier.
- Møller, C. ve Plesset, M. S. (1934). Phys. Rev., 46, 618.
- Parr, R. G. ve Yang, W. (1989). Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press.
- Parr, R. G.ve Yang, W. (1996). J. Phys. Chem., 100, 12974.
- (a) Perdew, J. P. (1986). Phys. Rev. B , 33, 8822. (b) Perdew, J. P. (1986) Phys. Rev. B, 34, 7406.
- Perdew, J. P.ve Wang, Y. (1986). Phys. Rev. B, 33, 8800.
- Ranise, A., Bondavalli, F., Bruno, o., et al. (1990). “Omega-dialkylaminoalkyl Ethers of 3-EXO-dialkylamino- (z)-camphoroximes With Anitarrhythmic and Local Anesthetic Activities”, Farmaco., 45, 187-202.
- Ravi Kumar, M.N.V (2000). React. Funct. Poly., , 46, 1.
- Roothaan, C. C. (1951). J. Rev. Mod. Phys., 23, 69

- Schrauzer, G.N., Windgassen, R.J. ve Kohnle, J. (1965). *Chem. Ber.*, 98, 3324.
- Schrödinger, E. (1926). *Ann. der Physik*, 79, 361.
- Slater, J.C. (1930). *Phys.Rev.*, 35, 210.
- Slater, J. C. (1974). *Quantum Theory of Molecules and Solids*, McGraw Hill: New York.
- Szabo, m.A.ve Ostlund, N. S. (1996). *Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, Inc.
- Tsukamoto, Y., Sato, K., Mio, S., et al. (1991). "Synthesis of 5-keto-5-oxime Derivates of Milbemycins and Their Activities Against Microfilariae", *Agric.Biol. Chem.*, 55, 2615-2621.
- Vosko, S. H., Wilk, L.ve Nusair, M. Can. (1980). *J. Phys.*, 58, 1200.
- Weniger E.J. ve Steinborn E.O. (1983). *Phys. Rev. A*, 28, 2026.
- Zengin, Mehmet ve Aygün, Erol (2003). *Kuantum Fiziği (6.baskı)*, Ankara: Bilim Yayınevi
- Ziegler, T. (1991). *Chem. Rev.*, 91, 651.
- "Metal Complexes May be Better Anticancer Drugs" (April 19, 1982) *Chem. And Eng. News*, 36.
- Craven, B.M., Chang, C.H., Ghosh, D. (1979), *Acta Crystallogr. B*35; 2962.
- Frisch, M.H. G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo,

R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, ve J. A. Pople, Gaussian 03, (2003). Revision E.01 Gaussian, Inc., Pittsburgh PA,.



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı:	Ayşe KILINÇ	İmza:	
Doğum Yeri:	Silifke		
Doğum Tarihi:	01.01.1986		
Medeni Durumu:	Bekar		
Öğrenim Durumu			
Derece	Okulun Adı	Program	Yıl
İlköğretim	Silifke Cengiz Topel İ.Ö.O		Mersin/ Silifke
Lise	Silifke Lisesi		Mersin/ Silifke
Lisans	Dicle Üniversitesi	Fizik Öğretmenliği	Diyarbakır / Merkez
Yüksek Lisans	S.Ü. Eğitim Bilimleri Enstitüsü	Fizik Öğretmenliği	Konya / Meram
Becerileri:			
İlgi Alanları:	Seyahat etmek, yürüyüş yapmak, müzik dinlemek, film izlemek.		
İş Deneyimi:	02/ 01/ 2008 tarihinde OYAKBANK A.Ş.de işe başlamış olup 07/ 07/ 2008 tarihinde isim değiştiren bankamda aynı pozisyonda ING BANK A.Ş. Karatay Sanayi Şubesinde Müşteri Hizmetleri Yetkili Yardımcısı olarak çalışmaktayım.		
Aldığı Ödüller:	Dicle Üniversitesi Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi Fizik Öğretmenliği 2006-2007 öğretim yılı Bölüm Birinciliği.		
Hakkımda bilgi almak için önerebileceğim şahıslar:			
Tel:	0535 883 3653		
Adres:	Yazır Mah. Sayılan Sok. Adıbelli Apt. No:3/7 Selçuklu/Konya		