

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HETEROATOM İÇEREN BAZI AROMATİK MOLEKÜLLERİN
LİNEER OLMAYAN OPTİK VE SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Davut AVCI

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Yusuf ATALAY

Şubat 2009

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HETEROATOM İÇEREN BAZI AROMATİK
MOLEKÜLLERİN LİNEER OLMAYAN OPTİK VE
SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK
OLARAK İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Davut AVCI

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

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

Prof. Dr. Fahri ÇELİK Doç. Dr. Kadir ESMER Yrd. Doç. Dr. Yusuf ATALAY
Jüri Başkanı Üye Üye

Doç. Dr. S. Zeki YILDIZ
Üye

Yrd. Doç. Dr. Leyla ÖZDEMİR
Üye

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmam boyunca bana danışmanlık eden değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Yusuf ATALAY'a teşekkürlerimi sunuyorum. Ayrıca çalışmam süresince destek olan Arş. Gör. Adil BAŞOĞLU'na teşekkür ederim.

Tez çalışmasının izlenmesinde değerli katkılarından dolayı üniversitemiz Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. S. Zeki YILDIZ'a ve bölümümüz öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. Leyla ÖZDEMİR'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmada desteklerini esirgemeyen Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyeleri Prof. Dr. H. Murat TÜTÜNCÜ, Prof. Dr. İbrahim OKUR ve Prof. Dr. Recep AKKAYA, Yrd. Doç. Dr. H.Ahmet YILDIRIM ve Yrd. Doç. Dr. Erdoğan ŞENTÜRK başta olmak üzere diğer tüm bölüm öğretim üyelerine şükranlarımı sunarım. Tezin hazırlanmasında manevi desteklerini her zaman yanımda gördüğüm Yrd. Doç. Dr. Yılmaz GÜNEY'e, Yrd. Doç. Dr. Sıtkı DUMAN'a, Yrd. Doç. Dr. Sadık BAĞCI'ya, Arş. Gör. Hakan YAKUT'a, Arş. Gör. Zemine YILDIRIM'a, Arş. Gör. Güldem ÜRER'e, Arş. Gör. Betül KARAÇOBAN'a ve değerli arkadaşım Mustafa DURMUŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmamda doğrudan veya dolaylı olarak katkısı olan herkese teşekkür ederim.

Ayrıca bugüne kadar maddi ve manevi her konuda destek veren özellikle merhum babama, anneme ve diğer aile fertlerine çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
TABLolar LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xix
SUMMARY.....	xx
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
MOLEKÜLLERDE ELEKTRONİK YAPININ HESAPLANMASI	6
2.1. Temel Bilgiler.....	6
2.2. Hartree-Fock Öz-Uyumlu Alan Metodu.....	8
2.2.1. Yaklaşımın oluşturulması.....	8
2.2.2. Hartree-Fock yaklaşımı.....	9
2.2.3. Kısıtlanmış ve kısıtlanmamış Hartree-Fock hesaplamaları...	12
2.2.4. Roothaan eşitlikleri.....	14
2.3. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT; Density Functional Theory)...	19
2.3.1. B3PW91 ve B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorileri....	23
2.4. Mulliken Populasyon Analizi.....	25
2.5. Temel Setlerin Seçimi.....	26

BÖLÜM 3.

MOLEKÜLER ÖZELLİKLERİN HESAPLANMASI.....	33
3.1. Analitik Türevler İçin Moleküler Özellikler.....	34
3.2. Manyetik Özellikler	37
3.2.1 Kalitatif tartışma.....	37
3.2.2. Enerjinin 2. türevi olarak perdelemeler.....	39
3.2.3. Bir manyetik alanın varlığında moleküler Hamiltoniyen.....	40
3.2.4. Manyetik özelliklerin hesaplanmasında ayar-orijine (gauge- origin) bağımlılık.....	43
3.2.5. Yerel ayar orijini (Local gauge origin) metotları.....	47
3.2.6. GIAO yaklaşımı.....	50
3.2.7. IGAIM ve CSGT yaklaşımları.....	54

BÖLÜM 4.

MATERYAL VE METOT	59
-------------------------	----

BÖLÜM 5.

BAZI OKSADİAZOL MOLEKÜLLERİN LİNEER OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ.....	67
5.1. Bazı Oksadiazol Moleküllerin Geometrisi ve Yapısal Parametreleri.....	67
5.2. HOMO, LUMO Orbital Enerjileri, Moleküler Sertlik (η) ve Elektronegatiflik (χ) Parametreleri.....	77
5.3. İndüklenmiş Dipol Moment, Kutuplanabilirlik ve Yönelime Bağlı Kutuplanabilirlik.....	103
5.4. Yüksek Mertebeli Kutuplanabilirlik.....	112

BÖLÜM 6.

2-ARİL-1,3,4-OKSADİAZOL TÜREVLERİNİN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ.....	120
6.1. 2-Aril-1,3,4-Oksadiazol Türevlerinin (5a-g) Moleküler Geometrisi ve Yapısal Parametreleri.....	120

6.2. 2-Aril-1,3,4-Oksadiazol Türevlerinin (5a-g) Titreşim Frekanslarının İncelenmesi.....	125
6.3. 2-Aril-1,3,4-Oksadiazol Türevlerinin (5a-g) Kimyasal Kayma Değerlerinin İncelenmesi.....	143
BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	159
KAYNAKLAR.....	166
ÖZGEÇMİŞ.....	183

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A'	: Düzlem içi modlar
A''	: Düzlem dışı modlar
\vec{A}	: Vektör potansiyeli
a.u.	: Atomik birim
$\langle \alpha \rangle$: Ortalama kutuplanabilirlik (Average polarizability)
$\Delta\alpha$: Yönetime bağlı kutuplanabilirlik (Anizotropic polarizability)
β	: 1. mertebeden kutuplanabilirlik (First hyperpolarizability)
\vec{B}_{ind}	: İndüklenmiş manyetik alan vektörü
\vec{B}_{lokal}	: Yerel manyetik alan vektörü
B3LYP	: Lee-Yang-Parr korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu
B3PW91	: Perdew-Wang 91 korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu
\vec{B}	: Manyetik alan vektörü
β_{vek}	: Yüksek mertebeli kutuplanabilirliğin vektör bileşeni
c	: Işık hızı
$c_{\mu i}$: Moleküler orbital açılım katsayıları
CC	: Çiftlenmiş öbek (Coupled-cluster)
CI	: Konfigürasyon etkileşimi (Configuration interaction)
CS	: Kimyasal kayma (Chemical shift)
CSGT	: Ayar dönüşümlerinin Sürekli seti (Continuous Set of Gauge Transformations)
CT	: Yük transferi (Charge transfer)
ξ	: Orbital üsteli
δ	: Bağlı kimyasal kayma

ΔE	: Enerji düzeltmesi
ΔE_X^B	: Becke değiş-tokuş enerji düzeltmesi
$d(\vec{r})$: Ayar orijinde kaymayı veren fonksiyon
DFT	: Yoğunluk fonksiyon teorisi (Density Functional Theory)
DZ	: İkili-zeta (Double-Zeta) temel set
DZP	: İkili-zeta artı kutuplanma (Double-Zeta Plus) temel seti
E	: Molekülün toplam enerjisi
e	: Elektron yükü ($1e=1.6 \times 10^{-19}C$)
e.s.u	: CGS birim sisteminde elektrostatik yük birimi (electrostatic unit)
EA	: Elektron ilgisi (Electron Affinity)
E_e	: Molekülün elektronik enerjisi
E_d	: Molekülün dönme enerjisi
E_{HF}	: HF enerjisi
E_t	: Molekülün titreşim enerjisi
f_i	: Fock operatörü
HRS	: Yüksek mertebeli-Rayleigh Saçılması (Hyper-Rayleigh Scattering)
H	: Hamiltoniyen
HF	: Hartree-Fock
HF SCF	: Hartree-Fock metodunda öz-uyum alan (Hartree-Fock self-consistent field)
$E[\rho]$: Elektron yoğunluğunun elektronik enerjisi
E_{XC}	: Değiş-tokuş karşılıklı etkileşim enerjisi
E_{XC}^{karma}	: Karma değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisi
E_X^{HF}	: HF değiş-tokuş enerjisi
E_{XC}^{DFT}	: DFT değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisi
E_{XC}^{B3PW91}	: B3PW91 değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisi
E_X^{LSDA}	: Yerel spin yoğunluk yaklaşımı değiş-tokuş enerjisi
E_C^{LSDA}	: Yerel spin yoğunluk yaklaşımı karşılıklı etkileşim enerjisi

ΔE_C^{PW91}	: PW91 karşılıklı etkileşim enerji düzeltmesi
E_C^{LYP}	: LYP karşılıklı etkileşim enerjisi
ϵ_{HOMO}	: En yüksek dolu molekül orbital enerjisi
ϵ_{LUMO}	: En düşük boş molekül orbital enerjisi
E_T	: Kinetik enerji
η	: Sertlik parametresi (Hardness)
E_V	: Çekirdek-elektron çekim enerjisi
E_J	: Elektron-elektron itme enerjisi
E_{XC}^{B3LYP}	: B3LYP değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisi
F	: Fock matrisi
$\phi_a(i)$: i. elektronun spinorbitali
$\phi(\vec{r})$: Skaler potansiyel vektörü
Γ	: İndirgenemez gösterim
GIAO	: Ayar içeren atomik orbital (Gauge Including Atomic Orbital)
Gaussian 98W	: Gaussian 98 bilgisayar paket programı
Gaussian-View	: Moleküler görüntüleme programı
GTO	: Gaussian tipi orbitaller (Gaussian-type orbitals)
γ_K	: K çekirdeğinin jromanyetik oranı
HOMO	: En yüksek dolu molekül orbital (Highest Occupied Molecular Orbital)
IE	: İyonlaşma enerjisi (Ionization Energy)
IGAIM	: Moleküldeki atomlar için tek tek ayarlar (Individual Gauges for Atoms in Molecules)
IGLO	: Yerleşmiş orbital (Individual Gauge for Localized Orbital)
\vec{I}_K	: K çekirdeğinin spin vektörü
IMS	: İzotropik manyetik perdeleme (Isotropic Magnetic Shielding)
$\vec{J}^{(1)}(\vec{r})$: İndüklenmiş 1. mertebeden elektronik akım yoğunluğu
J_u	: Coulomb operatörü
χ	: Elektronegatiflik parametresi
KS	: Kohn-Sham

K_u	: Değiş-tokuş operatörü
LUMO	: En düşük boş molekül orbital (Lowest Occupied Molecular Orbital)
\vec{m}_K	: K çekirdeğinin spin manyetik momenti vektörü
MP2	: 2. mertebeden Møller Plesset pertürbasyon teorisi
λ	: Uyum faktörü
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans (Nuclear Magnetic Resonance)
NLO	: Lineer olmayan optik (Non-Linear Optics)
NPA	: Doğal populasyon analizi (Natural Population Analysis)
l	: Kuantum sayısı
\vec{l}	: Açısal momentum vektörü
LAO	: London atomik orbital
LCAO	: Atomik orbitallerin lineer kombinasyonu (Linear Combination of Atomic Orbitals)
LDA	: Yerel yoğunluk yaklaşımı (Local Density Approximation)
LDA-NL	: Yerel olmayan düzeltmeli (Nonlocal corrections) LDA'lar
LORG	: Yerelleşmiş orbital/yerel orijin (Localized orbital/Local origin)
μ	: Dipol moment
μ	: Kimyasal potansiyel
μ_{ij}	: Nükleer ağırlık fonksiyonu
\vec{p}	: Momentum operatörü
\hat{p}	: İzdüşüm operatörü
ψ	: Dalga fonksiyonu
P_{lm}	: Yoğunluk matris elemanları
ppm	: Milyonda bir kısım (Part per million)
$\vec{\pi}$: Momentum operatörünün mekaniksel karşılık vektörü
P_i	: Atomik orbital populasyonu
P_I	: Atomik populasyon
q_I	: Net yük
R^2	: Lineer korelasyon katsayısı
R_{ij}	: Çekirdekler arası uzaklık
RHF	: Kısıtlanmış (Restricted) Hartree-Fock

RMS_{tot}	: Tüm modlar üzerinden ortalama karekök hata
\vec{R}_Ω	: Nükleer pozisyon vektörü
\vec{R}_o	: Ayar orijini (Gauge origin)
$\rho(r)$: r uzayında toplam elektron yoğunluğu
S	: Çakışma matrisi
σ_K	: Kimyasal perdeleme tensörü
STO	: Slater tipi orbitaller
STO-NG	: N ilkel Gaussian biçiminde bir slater tipi orbitallerin genişlemesi
SV	: Yarıлма-değerlik (Split-valans) temel seti
TMS	: Tetrametilsilan
TZ	: Üçlü-zeta (Triple-Zeta) temel set
UHF	: Kısıtlanmamış (Unrestricted) Hartree-Fock
V_{XC}	: Değiş-tokuş karşılıklı etkileşim potansiyeli
x_c, y_c, z_c	: \vec{r}_c 'deki Gaussian merkezinin kartezyen koordinatları
\vec{x}_i	: i. elektronun spin koordinatları ve uzay grubu
Z_I	: Çekirdek yükü
$\Lambda(\vec{r})$: Ayar faktörü
1 Hartree	: Hartree enerji birimi = 27,192 eV

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	2. mertebeden lineer olmayan etkiler için π elektron halka sistemlerinde bağlı olan electron sağlayıcı (D)-çekici (A) gruplarını gösteren tipik organik materyaller (i) tek halka sistemleri (benzen analogları) (ii) iki halka sistemleri (stilben analogları).....	2
Şekil 2.1.	Bir Hartree-Fock öz-uyum alan hesaplaması için iterasyon işleminin özeti.....	17
Şekil 2.2.	(a), (b) ve (c) Gaussian orbitaller e^{-r^2} , xe^{-r^2} ve xye^{-r^2} formları ile s-, p- ve d- tipi Gaussianlar için kapalı eğrileri gösterir. (d) üç dalga fonksiyonuna ait tesir-kesitleri.....	27
Şekil 2.3.	İki Gaussian'ın çarpımının kendisi iki orijinal fonksiyon arasına uzanan bir Gaussian'dır. Bu gösterimde çarpım sonucunun genişliği 100 ile çarpılmıştır.....	28
Şekil 2.4.	Hidrojenik 1s-orbitali bir üstel fonksiyondur, dolayısıyla çekirdekte bir maksimum çakışması vardır. Bir Gaussian'ın çekirdekte maksimum çakışması yoktur.....	28
Şekil 2.5.	Şekil bozuklukları p- ve d- orbitallerinin doğrudan açısall bağımlılığını göstermek için Gaussian'a katılmıştır (dış hat çizgileriyle gösterilen).....	30
Şekil 3.1.	Hidrojen Florür'ün ^1H perdeleme sabitinin hesaplanmasında temel set yakınsaması. Tüm hesaplamalar hidrojende ayar orijini ile gerçekleştirilir.....	46
Şekil 3.2.	Hidrojen Florür'ün ^1H perdeleme sabitinin yaygın ayar-orijini ve GIAO hesaplamasında temel set yakınsamasının karşılaştırılması	52
Şekil 4.1.	Bazı oksadiazol moleküllerin yapısı, adlandırılması ve temsili gösterimi.....	61

Şekil 4.2.	2-aril-1,3,4-oksadiazol türevlerinin (5a-g) şematik gösterimi.....	64
Şekil 5.1a.	Bazı oksadiazol moleküllerin (5a-f) HF/6-31G modeli ile elde edilen geometrik yapıları.....	68
Şekil 5.1b.	Bazı oksadiazol moleküllerin (8a-f) HF/6-31G modeli ile elde edilen geometrik yapıları.....	69
Şekil 5.1c.	Bazı oksadiazol moleküllerin (9a-f) HF/6-31G modeli ile elde edilen geometrik yapıları.....	70
Şekil 5.2a.	Oksadiazol moleküllerin (5a-f) elektron sağlayıcı (D)-çekici (A) gruplarının HF metodu ile değişik temel setlerde hesaplanan Mulliken atomik yük (e) değerlerinin temel setlere göre değişim grafiği.....	88
Şekil 5.2b.	Oksadiazol moleküllerin (5a-f) elektron sağlayıcı (D)-çekici (A) gruplarının B3LYP metodu ile değişik temel setlerde hesaplanan Mulliken atomik yük (e) değerlerinin temel setlere göre değişim grafiği.....	89
Şekil 5.3a.	Oksadiazol moleküllerin (8a-f) elektron sağlayıcı (D)-çekici (A) gruplarının HF metodu ile değişik temel setlerde hesaplanan Mulliken atomik yük (e) değerlerinin temel setlere göre değişim grafiği.....	90
Şekil 5.3b.	Oksadiazol moleküllerin (8a-f) elektron sağlayıcı (D)-çekici (A) gruplarının B3LYP metodu ile değişik temel setlerde hesaplanan Mulliken atomik yük (e) değerlerinin temel setlere göre değişim grafiği.....	91
Şekil 5.4a.	Oksadiazol moleküllerin (9a-f) elektron sağlayıcı (D)-çekici (A) gruplarının HF metodu ile değişik temel setlerde hesaplanan Mulliken atomik yük (e) değerlerinin temel setlere göre değişim grafiği.....	92
Şekil 5.4b.	Oksadiazol moleküllerin (9a-f) elektron sağlayıcı (D)-çekici (A) gruplarının B3LYP metodu ile değişik temel setlerde hesaplanan Mulliken atomik yük (e) değerlerinin temel setlere göre değişim grafiği.....	93
Şekil 5.5.	Oksadiazol moleküllerin (5a-f) B3LYP/6-31++G(d,p) modelinde HOMO ve LUMO gösterimleri.....	96

Şekil 5.6.	Oksadiazol moleküllerin (8a-f) B3LYP/6-31++G(d,p) modelinde HOMO ve LUMO gösterimleri.....	98
Şekil 5.7.	Oksadiazol moleküllerin (9a-f) B3LYP/6-31++G(d,p) modelinde HOMO ve LUMO gösterimleri.....	100
Şekil 5.8.	Bazı oksadiazol moleküllerin (5a-f, 8a-f ve 9a-f) HF ve B3LYPmetotları ile değişik temel setlerde hesaplanan moleküler sertlik parametresinin(η , eV) temel setlere göre değişim grafiği..	102
Şekil 5.9.	Bazı oksadiazol moleküllerin (5a-f, 8a-f ve 9a-f) HF ve B3LYP metotları ile değişik temel setlerde hesaplanan indüklenmiş dipol moment değerlerinin(μ , Debye) temel setlere göre değişim grafiği.....	107
Şekil 5.10.	Bazı oksadiazol moleküllerin (5a-f, 8a-f ve 9a-f) HF ve B3LYP metotları ile değişik temel setlerde hesaplanan ortalama kutuplanabilirlik değerlerinin ($\langle\alpha\rangle$, 10^{-24} e.s.u.) temel setlere göre değişim grafiği.....	108
Şekil 5.11.	Bazı oksadiazol moleküllerin (5a-f, 8a-f ve 9a-f) HF ve B3LYP metotları ile değişik temel setlerde hesaplanan yönelime bağlı kutuplanabilirlik değerlerinin($\Delta\alpha$, 10^{-24} e.s.u.) temel setlere göre değişim grafiği.....	109
Şekil 5.12.	Bazı oksadiazol moleküllerin (5a-f) (a) HF ve (b) B3LYP metotları ile değişik temel setlerde hesaplanan 1. mertebeden kutuplanabilirlik değerlerinin (β , 10^{-30} e.s.u.) temel setlere göre değişim grafiği.....	115
Şekil 5.13.	Bazı oksadiazol moleküllerin (8a-f) (a) HF ve (b) B3LYP metotları ile değişik temel setlerde hesaplanan 1. mertebeden kutuplanabilirlik değerlerinin (β , 10^{-30} e.s.u.) temel setlere göre değişim grafiği.....	116
Şekil 5.14.	Bazı oksadiazol moleküllerin (9a-f) (a) HF ve (b) B3LYP metotları ile değişik temel setlerde hesaplanan 1. mertebeden kutuplanabilirlik değerlerinin (β , 10^{-30} e.s.u.) temel setlere göre değişim grafiği.....	117

Şekil 6.1.	2-aril-1,3,4-oksadiazol türevlerinin (5a-g) B3LYP/6-31++G(d,p) modeli ile elde edilen geometrik yapıları.....	121
Şekil 6.2.	2-aril-1,3,4-oksadiazol türevlerinin (5a-g) teorik (B3LYP/6-31++G(d,p) ve 6-311++G(d,p) modellerinde) ve deneysel (FTIR) IR spektrumları.....	139
Şekil 6.3.	2-aril-1,3,4-oksadiazol türevlerinin (5a-g) düzlem açısı (ϕ =C4-C3-C2-O) bağlı şematik gösterimi.....	144

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Metal-ligand için hesaplanan ve deneysel bağ enerjilerinin ifadesi.....	23
Tablo 3.1.	Enerjilerin türevleri olarak hesaplanabilen moleküler özelliklerin listesi.....	36
Tablo 3.2.	Farklı temel setler ve farklı ayar orijinleri kullanılarak HF-SCF’de hesaplanan hidrojen florür için ¹ H perdeleme sabitleri (ppm).....	45
Tablo 5.1a.	Bazı oksadiazol moleküllerin (5a-f) HF/6-31G ve B3LYP/6-31G modellerinde optimize edilmiş geometrik parametreleri.....	71
Tablo 5.1b.	Bazı oksadiazol moleküllerin (8a-f) HF/6-31G ve B3LYP/6-31G modellerinde optimize edilmiş geometrik parametreleri.....	72
Tablo 5.1c.	Bazı oksadiazol moleküllerin (9a-f) HF/6-31G ve B3LYP/6-31G modellerinde optimize edilmiş geometrik parametreleri.....	73
Tablo 5.2.	Bazı oksadiazol moleküllerin (5a-f, 8a-f ve 9a-f) HF metodu ile değişik temel setlerde hesaplanan HOMO, LUMO enerji değerleri (ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO} , eV biriminde).....	78
Tablo 5.3.	Bazı oksadiazol moleküllerin (5a-f, 8a-f ve 9a-f) HF ve B3LYP metotları ile değişik temel setlerde hesaplanan sertlik parametresinin değerleri (η , eV biriminde).....	80
Tablo 5.4.	Bazı oksadiazol moleküllerin (5a-f, 8a-f ve 9a-f) HF ve B3LYP metotları ile değişik temel setlerde hesaplanan elektronegatiflik değerleri (χ , eV biriminde).....	81
Tablo 5.5.	Bazı oksadiazol moleküllerin (5a-f, 8a-f ve 9a-f) HF metodu ile değişik temel setlerde hesaplanan elektron çekici (A) ve elektron sağlayıcı (D) grupların Mulliken atomik yük değerleri (e biriminde).....	84

Tablo 5.6.	Bazı oksadiazol moleküllerin (5a-f, 8a-f ve 9a-f) B3LYP metodu ile değişik temel setlerde hesaplanan elektron çekici (A) ve elektron sağlayıcı (D) grupların Mulliken atomik yük değerleri (e biriminde).....	86
Tablo 5.7.	Bazı oksadiazol moleküllerin (5a-f, 8a-f ve 9a-f) HF ve B3LYP metotları ile değişik temel setlerde hesaplanan indüklenmiş dipol moment değerleri (μ , Debye biriminde)	104
Tablo 5.8.	Bazı oksadiazol moleküllerin (5a-f, 8a-f ve 9a-f) HF ve B3LYP metotları ile değişik temel setlerde hesaplanan ortalama kutuplanabilirlik ($\langle\alpha\rangle$, 10^{-24} e.s.u. biriminde) değerleri.....	105
Tablo 5.9.	Bazı oksadiazol moleküllerin (5a-f, 8a-f ve 9a-f) HF ve B3LYP metotları ile değişik temel setlerde hesaplanan yönelime bağlı kutuplanabilirlik değerleri ($\Delta\alpha$, 10^{-24} e.s.u. biriminde).....	106
Tablo 5.10.	Bazı oksadiazol moleküllerin (5a-f, 8a-f ve 9a-f) HF ve B3LYP metotları ile değişik temel setlerde hesaplanan yüksek mertebeli kutuplanabilirlik değerleri (β , 10^{-30} e.s.u. biriminde).	113
Tablo 5.11.	Bazı oksadiazol moleküllerin (5a-f, 8a-f ve 9a-f) HF ve B3LYP metotları ile değişik temel setlerde hesaplanan yüksek mertebeli kutuplanabilirliğin vektör bileşeni değerleri (β_{vek} , 10^{-30} e.s.u. biriminde).....	114
Tablo 6.1.	2-aril-1,3,4-oksadiazol türevlerinin (5a-g) HF/6-31++G(d,p) ve B3LYP/6-31++G(d,p) modellerinde hesaplanan bazı geometrik parametreleri.....	123
Tablo 6.2.	2-aril-1,3,4-oksadiazol türevlerinin (5a-g) elde edilen uyum faktörleri ve tüm frekanslar üzerinden ortalama karekök hata (RMS_{top} , cm^{-1}).....	126
Tablo 6.3.	2-aril-1,3,4-oksadiazol türevlerinin (5a-g) teorik ve deneysel titreşim frekansları ve bağıl IR şiddetleri (I_{R} , km/mol biriminde).....	128
Tablo 6.4.	Farklı NMR modelleri ile temel setlerde hesaplanan TMS referans maddesindeki C ve H atomlarının her biri için elde edilen izotropik perdeleme tensörlerinin değerleri.....	144

Tablo 6.5.	2-Fenil-1,3,4-oksadiazol (5a) molekülünün teorik ve deneysel ^{13}C and ^1H izotropik kimyasal kayma değerleri (TMS'ye göre, ppm biriminde).....	148
Tablo 6.6.	2-(3-Bromofenil)-1,3,4-oksadiazol (5b) molekülünün teorik ve deneysel ^{13}C and ^1H izotropik kimyasal kayma değerleri (TMS'ye göre, ppm biriminde).....	149
Tablo 6.7.	2-(4-Bromofenil)-1,3,4-oksadiazol (5c) molekülünün teorik ve deneysel ^{13}C and ^1H izotropik kimyasal kayma değerleri (TMS'ye göre, ppm biriminde).....	150
Tablo 6.8.	2-(3-Klorofenil)-1,3,4-oksadiazol (5d) molekülünün teorik ve deneysel ^{13}C and ^1H izotropik kimyasal kayma değerleri (TMS'ye göre, ppm biriminde).....	151
Tablo 6.9.	2-(4-Klorofenil)-1,3,4-oksadiazol (5e)molekülünün teorik ve deneysel ^{13}C and ^1H izotropik kimyasal kayma değerleri (TMS'ye göre, ppm biriminde).....	152
Tablo 6.10.	2-m-Tolil-1,3,4-oksadiazol (5f) molekülünün teorik ve deneysel ^{13}C and ^1H izotropik kimyasal kayma değerleri (TMS'ye göre, ppm biriminde).....	153
Tablo 6.11.	2-p-Tolil-1,3,4-oksadiazol (5g) molekülünün teorik ve deneysel ^{13}C and ^1H izotropik kimyasal kayma değerleri (TMS'ye göre, ppm biriminde).....	154
Tablo 6.12.	2-Fenil-1,3,4-oksadiazol (5a) molekülünün farklı düzlem açılarda elde edilen teorik ve deneysel ^{13}C and ^1H izotropik kimyasal kayma değerleri (δ ; TMS'ye göre, ppm biriminde)	155
Tablo 6.13.	2-(3-Bromofenil)-1,3,4-oksadiazol (5b) ve 2-(4-Bromofenil)-1,3,4-oksadiazol (5c) moleküllerinin farklı düzlem açılarda elde edilen teorik ve deneysel ^{13}C and ^1H izotropik kimyasal kayma değerleri (δ ; TMS'ye göre, ppm biriminde).....	155
Tablo 6.14.	2-(3-Klorofenil)-1,3,4-oksadiazol (5d) ve 2-(4-Klorofenil)-1,3,4-oksadiazol (5e) moleküllerinin farklı düzlem açılarda elde edilen teorik ve deneysel ^{13}C and ^1H izotropik kimyasal kayma değerleri (δ ; TMS'ye göre, ppm biriminde).....	156

Tablo 6.15.	2-m-Tolil-1,3,4-oksadiazol (5f) ve 2-p-Tolil-1,3,4-oksadiazol (5g) moleküllerinin farklı düzlem açılarda elde edilen teorik ve deneysel ^{13}C and ^1H izotropik kimyasal kayma değerleri (δ ; TMS'ye göre, ppm biriminde).....	157
Tablo 6.16.	2-aril-1,3,4-oksadiazol türevlerinin (5a-g) ^{13}C izotropik kimyasal kaymalar için korelasyon katsayı değerleri (R^2).....	158

ÖZET

Anahtar kelimeler: 1,3,4-oksadiazol, DFT, B3LYP, HF, 1. mertebeden kutuplanabilirlik, Moleküler sınır orbital enerjiler, GIAO, IGAIM, CSGT, ¹H ve ¹³C NMR, TMS, IR spektrumları, Uyum faktörleri.

Bu tezin amacı, heteroatom içeren bazı aromatik moleküllerin taban durumunda lineer olmayan optik ve spektroskopik özelliklerini Hartree-Fock (HF) ve Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) metotları ile farklı temel setler kullanarak incelemektir. Bu özellikleri incelemek için, 1,3,4-oksadiazol içeren iki farklı moleküler yapı kullanılmaktadır. Bu moleküllerin seçilme nedeni, bunların birçok alanda özellikle farmasötik ve optoelektronik teknolojisinde etkin materyaller olmalarıdır. Bu teknolojik uygulamalardan dolayı 1,3,4-oksadiazol içeren farklı moleküller üzerinde literatürde birçok çalışma yapılmaktadır.

Lineer olmayan optik özellikleri incelemek için, 1,3,4-oksadiazol heterosiklik yapısına bağlı farklı elektron sağlayıcı ve çekici gruplardan oluşan 18 tane oksadiazol moleküler yapı (5a-f, 8a-f ve 9a-f) kullanılmıştır. Bu moleküllerde kararlı yapılar ve yapısal parametreler elde edildikten sonra, indüklenmiş dipol moment, kutuplanabilirlik, yüksek mertebeli kutuplanabilirlik, HOMO ve LUMO enerji değerleri incelenmiştir. Aynı zamanda bu enerjilerden sertlik ve elektronegatiflik parametreleri elde edilmiştir. Bu özelliklerin farklı elektron sağlayıcı ve çekici grupların etkisi ile nasıl değiştiği araştırılmıştır. Bu durumda, iyonik moleküllerde (9a-f) yük transferi etkileşimi diğer nötr moleküllerden (5a-f ve 8a-f) daha etkilidir. Daha açık şekilde $\beta \propto 1/\eta$ durumu elde edilmiştir.

Spektroskopik özellikleri incelemek için, 7 tane farklı moleküler yapıyı gösteren 2-aril-1,3,4-oksadiazol türevleri (5a-g) çalışılmıştır. 2-aril-1,3,4-oksadiazol türevleri (5a-g) için titreşim frekansları, uyum faktörleri ve kimyasal kayma değerleri farklı modellerde hesaplanmıştır ve sonuçlar yorumlanmıştır. Sonuç olarak, kullanılan hesaplama modellerinin güvenilirliği deneysel verilerle desteklenmiştir.

THEORETICAL INVESTIGATION OF NONLINEAR OPTICAL AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF SOME AROMATIC MOLECULES CONTAINING HETEROATOMS

SUMMARY

Key Words: 1,3,4-oxadiazole, DFT, B3LYP, HF, First hyperpolarizability, Molecular frontier orbital energies, GIAO, IGAIM, CSGT, ^1H and ^{13}C NMR, TMS, IR spectra, Scaling-factors.

The aim of this thesis is to investigate nonlinear optical and spectroscopic properties of some aromatic molecules containing heteroatoms in their ground states using Hartree-Fock (HF) and Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) methods with different basis sets. Two different molecular structures containing 1,3,4-oxadiazole are used to investigate these properties. The reason for choosing these molecules is that they are efficient materials in various fields, especially in pharmaceutical and optoelectronic technologies. Due to these technological applications, a number of studies have been performed on different molecules containing 1,3,4-oxadiazole in the literature.

To investigate nonlinear optical properties, 18 molecular structures (5a-f, 8a-f and 9a-f) which have heterocyclic 1,3,4-oxadiazole structure substituted by various electron donor and acceptor groups have been used. Having obtained optimized structures and structural parameters, induced dipole moment, polarizability, hyperpolarizability, HOMO and LUMO energy values have been investigated. Besides, the hardness and electronegativity parameters have been obtained from these energies. How these properties change with effects of different electron donor and acceptor groups have also been investigated. In this situation, the interaction of charge transfer (CT) in the ionic molecules (9a-f) is more strength than the other neutral molecules (5a-f and 8a-f). More explicitly, $\beta \propto 1/\eta$ has been obtained.

To investigate spectroscopic properties, 2-aryl-1,3,4-oxadiazole derivatives (5a-g) represented by seven different molecular structures have been studied. The vibrational frequencies, scaling-factors and chemical shifts using different models for 2-aryl-1,3,4-oxadiazole derivatives (5a-g) have been calculated, and results have been discussed. As a result, the accuracy of computational models has been supported with experimental data.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

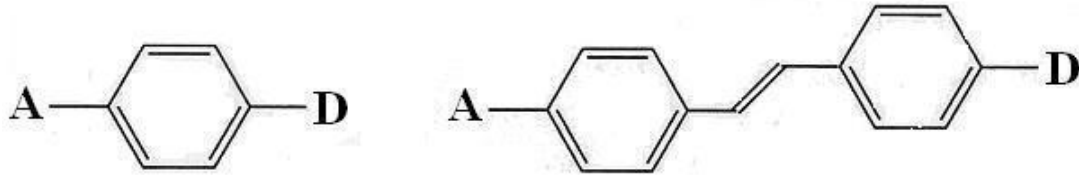
Materyallerin lineer olmayan optik (NLO; non-linear optics) özelliklerinin incelenmesine, 1875'de Kerr etkisi [1] olarak bilinen ve Kerr tarafından kırılma indisinde kuadratik (karesel) elektrik alanın değişiminin gözlenmesinden sonra başlanmıştır. Bu incelemeye 1893'te Pockel'in etkisi [1]'nin gözlenmesiyle devam edilmiştir. Bu iki incelemede lineer olmayan etkinin sınırlandırılmış kullanımı, Maiman [2] tarafından 1960'da lazerin keşfinden sonra tamamen değiştirilmiştir. Lazerin keşfinden sonra NLO özelliklerin incelenmesine 1961 yılında Franken ve çalışma arkadaşları [3] tarafından ilk kez yakut (ruby) lazeri kullanarak kuvars materyalinde yapılan deneysel çalışmayla devam edilmiştir. Daha sonraki yıllarda; 1975'de Levine, Bethea, ve 1977'de Oudar ve Chemla [4-6] tarafından organik bileşikler için, 1987'de Green ve çalışma arkadaşları [7] tarafından 1. organometalik bileşikler ve ferrosen türevleri için yapılmıştır. Son yıllarda özellikle optoelektronik teknolojide; optik iletişim, bilgi depolama ve optik anahtarlama gibi değişik uygulama alanlarıyla NLO özelliklerin incelenmesi dikkatleri üzerine çekmiştir. Bu durum sayesinde deneysel ve teorik birçok çalışma yapılmaktadır [8-24]. Bu çalışmalar NLO materyallerinin optoelektronik teknolojisinde etkin materyaller olarak kullanılabilirdiğini ortaya çıkarmaktadır.

Organik moleküllerin optiksel non-lineerliği, ya birleştirilmiş (conjugated) bağlar ya da elektron sağlayıcılar ve çekicilerin bağlanması ile çoğaltılabilir (Şekil 1.1). π sistemli yapıların uç noktalarına uygun fonksiyonel grup veya grupların eklenmesi ile temel hal ve uyarılmış hal etkileşmelerinin birinde ya da ikisinin de asimetric elektronik dağılım arttırabilir. Fonksiyonel gruplar, π elektron sistemi içinde elektronları almak ve vermek için onların yeteneğine dayanan iki kategoriye ayrılır. Yaygın sağlayıcı gruplar, sık sık bir p orbitali üzerinde mevcut elektron çifti ile ağırlıklı olarak p-karakterli aminlerdir. Çekici gruplar, genellikle nitro (NO_2) ve nitril ($-\text{C}\equiv\text{N}$) fonksiyonellerindeki gibi daha çok s karakterli orbital bağlamasına

sahiptirler. En yaygın sağlayıcıların ve çekicilerin şiddetlerinin (etkililiklerinin) sıralaması aşağıda verilmiştir [13]:

Elektron sağlayıcı: $N(CH_3)_2 > NH_2 > OCH_3 > OH$

Elektron çekici: $NO > NO_2 > CHO > CN$



Şekil 1.1. 2. mertebeden lineer olmayan etkiler için π elektron halka sistemlerinde bağlı olan elektron sağlayıcı (D)-çekici (A) gruplarını gösteren tipik organik materyaller (i) tek halka sistemleri (benzen analogları) (ii) iki halka sistemleri (stilben analogları) [13]

Daha önceki çalışmada, heteroaromatik sistemler (başlıca tiyofen, furan ve pirrol) için üç önemli gözlem yapılmıştır. Birinci olarak, köprünün elektron yoğunluğunun artışı yüksek mertebeli kutuplanabilirliği artırmıştır [14]. İkincisi, tipik olarak stilben'in aril halkasının biri için bir heteroaromatik halkanın yerine geçmesi sağlayıcıya karşı çekicinin farklı etkisine sahip olduğunu göstermiştir [14,15]. Bunun için, açık şekilde aromatik lokalize olmayan enerjilerdeki farklılıklar, bu sistemler için yalnızca NLO özellikleri etkileyen faktörler olamaz. Bu üçüncü duruma yol gösterir: heteroaromatikliğin elektronca zengin veya fakir doğası indüktif etkiler sayesinde sağlayıcı ve çekicinin gücünü etkileyebilir [14,15]. 2. mertebe NLO materyallerde, bir π elektron köprüsünde sağlayıcıdan çekiciye doğru yük transferi köprünün aromatikliğini bozar. Köprünün aromatik lokalize olmayan enerjisinin azalması gibi, taban durum karışımı ve yük transferinin artışı, kutuplanabilirlik ve yüksek mertebeli kutuplanabilirliğin artışına önderlik eder. Bu etkiyi tanımlamak için başka yol ifade edilir: aromatik lokalize olmayan enerji azalması olarak bağ uzunluğu değişimine karşı köprü azalmasıdır. Benzen, tiyofen ve tiyazol için aromatik lokalize olmayan enerji değerleri sırasıyla 36, 29 ve 25 kcal/mol olarak verilmiştir. Bu yüzden, organik NLO materyallerdeki π -elektron köprüsünün elemanları olarak tiyofen ve daha küçük büyüklük için tiyazol üzerine odaklanılmıştır [16].

Spektroskopi bilindiği gibi, enerji yüklü parçacıkların ya da fotonların madde ile etkileşmesi ve madde hakkında bilgi edinme tekniğidir. Spektroskopi günümüzde çok geniş uygulama alanına sahiptir. Tıptan ziraata olmak üzere birçok alanda tanı, tedavi ve bazı maddelerin içyapısının çözümlenmesinde kullanılır. Bu çalışmada, dalga boyu 10 m-1 m aralığında olan radyo dalgaları bölgesinde Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopisini, dalga boyu 100 µm-1 µm aralığında olan kızıl-ötesi bölgesinde moleküler dönme ve titreşimlerini ve dalga boyu 1 µm -10 nm aralığında olan görünür-mor ötesi bölgesinde elektron dağılımının değişimini (veya lineer olmayan optik özellikleri) [25] açıklayan elektromanyetik spektrum bölgelerinde çalışılmıştır.

1,3,4-oksadiazol içeren değişik türevli moleküllerin; böcek ilacı, anti-bakteriyel, anti-kanser, anti-fungal (mantar), ateş düşürücü, analjezik, merkezi sinir sistemini uyarmak, anti-sarsıcı ve yüksek tansiyon önleyici gibi geniş spektrumlu biyolojik aktivitelerde kullanıldığı rapor edilmektedir [26-37]. Son zamanlarda ateş düşürücü ve analjezik aktivitelerde geniş şekilde kullanılmaktadır [38-43]. Bu moleküllerin literatürde değişik biyolojik aktivitelerdeki rolünün öneminin belirtilmesinin yanında, bu moleküller üzerinde farklı moleküler özellikleri inceleyerek bilimsel ve teknolojik çalışmalarda ne kadar etkin materyaller olarak kullanılabilmesinin karakterize edilmesi son derece önemlidir. Son zamanlarda 1,3,4-oksadiazol içeren farklı organik [44-51], metal-kompleksler [52,53], organo-metalik [54] ve polimer [55-57] gibi birçok yapıların sentezlenmesi ve farklı özelliklerinin çalışılması, bu 1,3,4-oksadiazol kor moleküllerin etkinliğinin sürdürüldüğünü göstermektedir.

Bu çalışmada 1,3,4-oksadiazol içeren farklı moleküler yapıların seçilme nedeni birçok alanda önemli derecede kullanılabilen etkin materyaller olmasıdır. Bu durum göz önüne alınarak, bu moleküler yapılarda lineer olmayan optik ve spektroskopik özellikler teorik olarak incelenmiştir. Bu özellikler için iki farklı 1,3,4-oksadiazol içeren moleküler yapılar kullanılmıştır. Lineer olmayan optik özelliklerin incelenmesi için 1,3,4-oksadiazol heterosiklik yapısı üzerine farklı elektron sağlayıcı ve çekici grupların bağlanması ile oluşturulmuş 18 tane oksadiazol moleküler yapılar temel alınmıştır. Bu moleküler yapılarının sentezlenmesi, deneysel ve iki seviye modeli ile lineer olmayan optik özelliklerinin incelenmesi Masraqui ve arkadaşları

tarafından [22] çalışılmıştır. Spektroskopik özelliklerin incelenmesi için Souldazi ve Ramazani [51] tarafından sentezlenen ve deneysel olarak spektroskopik özellikleri karakterize edilen 2-aril-1,3,4-oksadiazol türevleri kullanılmıştır. Burada bu deneysel çalışmaları desteklemek için çeşitli hesaplama yaklaşımları kullanılmıştır ve bu yaklaşımların başarısı deneysel verilerle değerlendirilmiştir.

Bu tezin amaçları (i) incelenen toplam 25 molekülün kararlı yapılarının tayin edilmesi ve geometrik parametrelerinin hesaplanması, (ii) 1,3,4-oksadiazol heterosiklik yapısı üzerine farklı elektron sağlayıcı ve çekici grupların bağlanması ile oluşturulmuş 18 tane oksadiazol moleküller için lineer olmayan optik özelliklerinin incelenmesi, sınır orbital enerjilerinin hesaplanması, en yüksek dolu molekül orbital enerjileri (ϵ_{HOMO} ; highest occupied molecular orbital) ve en düşük boş molekül orbital enerjileri (ϵ_{LUMO} ; lowest unoccupied molecular orbital) ve bu enerjilerden moleküler parametrelerin (η ; sertlik ve χ ; elektronegatiflik) belirlenmesi, (iii) diğer 7 tane 2-aril-1,3,4-oksadiazol türevleri moleküllerinde spektroskopik özellikler için titreşim frekanslarının ve ^1H ve ^{13}C kimyasal kayma değerlerinin hesaplanması şeklinde sıralanabilir.

İlk olarak Hartree-Fock (HF) metodu ve yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) metodu olan Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) metodu ile 6-31G temel setinde geometrik parametreler ve 8 farklı 6-31G, 6-31G(d), 6-31+G(d), 6-31++G(d,p), 6-311G, 6-311G(d), 6-311+G(d) ve 6-31++G(d,p) temel setlerde lineer olmayan optik özellikler, sınır orbital enerjiler ve moleküler parametreler tayin edilmiştir ve Bölüm 5'te verilmiştir. Elde edilen geometrik parametre sonuçları literatürdeki sonuçlarla [58-63], lineer olmayan optik özellikler deneysel teknik HRS (Hyper-Rayleigh Saçılması) ve iki seviye modeli (two state model) ile elde edilmiş sonuçlarla [22] ve diğer parametreler daha önceki teorik ve deneysel [15,17,20,21,24,64-72] çalışmalarla karşılaştırılmıştır.

İkinci olarak, HF ve B3LYP metotları ile 4 farklı 6-31G(d), 6-31++G(d,p), 6-311G(d) ve 6-311++G(d,p) temel setlerde 2-aril-1,3,4-oksadiazol türevlerinin geometrik parametreleri, titreşim frekansları, ^1H ve ^{13}C kimyasal kayma değerleri hesaplanmıştır ve Bölüm 6'da verilmiştir. Bu moleküllerde geometrik parametreler,

deneysel sonuçlar olmadığı için 1,3,4-oksadiazol içeren farklı yapılarda [73-75] benzer parametreler için karşılaştırma yapıldı. Hesaplanan titreşim frekansları, ^1H ve ^{13}C kimyasal kayma değerleri deneysel sonuçlarla [51] karşılaştırıldı. Ayrıca titreşim frekansları için hesaplanan modellerde λ uyum faktörleri ve tüm modlar üzerinden ortalama karekök hatanın (RMS_{tot}) belirlenmesi ve literatürdeki önceki sonuçlar [58,76-85] ile karşılaştırılması yapılmıştır. Bu çalışmada elde edilen uyum faktörleri bundan sonraki çalışmalarda özellikle 1,3,4-oksadiazol içeren moleküler yapılar için titreşim frekans hesaplamalarında kullanılabilceği öngörülmektedir. Bunların yanında tetrametilsilan (TMS) için ^1H ve ^{13}C kimyasal kayma değerleri hesaplandı.

Sonuç olarak, 1,3,4-oksadiazol içeren farklı moleküllerin lineer olmayan optik ve spektroskopik özellikleri detaylı şekilde incelenmiştir ve moleküller üzerindeki elektron çekici ve sağlayıcı grupların etkileri geniş şekilde tartışılmıştır. Ele alınan moleküler yapılar için belirtilen özellikler ilk kez bu tezde teorik olarak çalışılmıştır. Son bölümde tüm sonuçlar özet olarak tartışılmış ve bundan sonra yapılabilecek bilimsel çalışmalarda literatür oluşturmasının önemi vurgulanmıştır.

BÖLÜM 2. MOLEKÜLLERDE ELEKTRONİK YAPININ HESAPLANMASI

2.1. Temel Bilgiler

Kuantum mekaniğine göre çok küçük sistemler için bir molekülün enerjisi, Schrödinger denklemi ile verilir. Schrödinger denkleminin tam çözümü mümkün değildir. Bu nedenle simülasyonla yaklaşık çözümler yapılır. Elektronik yapı metotları, yarı deneysel metotlar ve ab initio metotlar olarak ikiye ayrılır. Yarı deneysel metotlar oldukça fazla deneysel veriye ihtiyaç duyar. Ab initio metotlarda ise moleküler hesaplama için ışık hızı, Planck sabiti ve elektronun kütlesi gibi temel fiziksel büyüklükler yeterlidir [86].

Ab initio metotları olan Hartree-Fock ve yoğunluk fonksiyon teorisi metotları moleküllerin yapılarının tayin edilmesi, spektroskopik, elektronik ve lineer olmayan optik özellikler gibi moleküler özellikleri araştırmak için ideal metotlardır. Bu metotların son yıllarda oldukça popüler olmalarının nedeni, hiçbir deneysel veriye ihtiyaç duymadan kullanılabilmesidir. Günümüzde bilgisayar sistemlerindeki gelişme, bu metotların önemini iyice artırmıştır. Şimdiye kadar bu metotlarla yapılan araştırmalar, deneysel sonuçlarla mükemmel uyumlar vermiştir. Bununla birlikte deneysel çalışma yapmanın zor olduğu durumlarda taban durumu özellikleri bu metotlarla belirlenerek, atom ve molekül fiziğinin ve farklı temel bilimlerin kullanımına sunulabilir.

Molekülün farklı enerji düzeyleri arasındaki geçişler, molekül ile etkileşen elektromanyetik dalganın enerjisine bağlı olarak değişik spektrum bölgelerine ayrılır. Serbest bir molekülün toplam enerjisi, Born-Oppenheimer yaklaşımına göre dönme, titreşim ve elektronik enerjilerinin toplamı olarak ifade edilir [25]:

$$E = E_{dönme} + E_{tit.} + E_e \quad (2.1)$$

Molekülün yapısı ile ilgili olan molekül simetrisi, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar, bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arasındaki kuvvetler ile elektronik dağılım gibi molekülün fiziksel ve kimyasal özellikleriyle ilgili bilgiler spektroskopi çalışmalarından elde edilir. Molekül yapıları ve spektroskopik özellikleri deneysel ve teorik olarak incelenebilmektedir.

Moleküler bir sistem için Schrödinger denkleminin çözümü Born–Oppenheimer yaklaşımı üzerine teşkil edilir ve elektronik Schrödinger denkleminin çözümüne odaklanılır:

$$H\psi(\vec{r}; \vec{R}) = E(\vec{R})\psi(\vec{r}; \vec{R}) \quad (2.2a)$$

Bu eşitlik çekirdeklerin R konumlarının sabit bir setidir. Hamiltoniyen,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_l \frac{Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{li}} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.2b)$$

eşitliği ile verilir. Geleneksel olarak moleküler yapı hesaplamalarında H'nin çekirdek-çekirdek itme enerjisi hesaplanmaz, fakat eşitliğin sonuna klasik terim olarak eklenir. Bu eşitliğin çözümü için iki temel yaklaşım vardır. Birincisi, ab initio hesaplamalarında, elektronik dalga fonksiyonu için model seçilir. (2.2) eşitliklerinde sadece çekirdeklerin atomik numaraları ve temel setlerin değerleri girilerek kullanılan bir çözümdür. Bu yaklaşımın doğruluğu, genellikle dalga fonksiyonları için seçilen model tarafından belirlenir. Büyük moleküller için ab initio hesaplamalarının doğruluğunu kanıtlamak zordur. Bu nedenle daha geniş sayıdaki kimyasal türlere uygulanması için ikinci bir yaklaşım olarak yarı-deneysel metotlar geliştirilmiştir. Yarı-deneysel metotlarda hamiltoniyenin basitleştirilmiş şekli kullanılır ve deneysel verilerde elde edilen parametrelerin değerleri ayarlanabilir. Her iki durumda “kimyasal olarak kesin” enerjileri hesaplamak güç ama ilginç bir iştir.

Yani enerjiler, kesin değerlerinin yaklaşık 0.01 eV'u içinde (yaklaşık 1 kJmol⁻¹) hesaplanır.

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

2.2. Hartree-Fock Öz-Uyumlu Alan Metodu

2.2.1. Yaklaşımın oluşturulması

Tüm elektronik yapı hesaplamalarındaki temel zorluk (2.2b) eşitliğindeki üçüncü terim ile verilen elektron-elektron etkileşimine bağlı olan elektron-elektron potansiyel enerjisinin var oluşudur. İlk adım olarak, doğru elektronik dalga fonksiyonu, ψ , karmaşık özellikler ihmal edildiğinde elde edilecek dalga fonksiyonu ψ^o 'a benzer olduğu kabul edilir. Yani,

$$H^o \psi^o = E^o \psi^o \quad H^o = \sum_{i=1}^n h_i \quad (2.3)$$

şeklinde ψ^o , sıfıncı mertebeden denklemin çözümüdür. Burada h_i hamiltoniyeni elektronun kinetik işlemcisini ve çekirdeğin çekiminden doğan potansiyel enerjiyi içerir. Bu n elektronlu eşitlik, n tane tek-elektronlu eşitliklere ayrılabilir. Böylece ψ^o , $\psi_a^o(\vec{r}_i; \vec{R})$ n tane tek-elektron dalga fonksiyonlarının (orbitallerinin) bir çarpımı olarak yazılabilir. Basitlik olsun diye $\psi_a^o(\vec{r}_i; \vec{R})$ yerine $\psi_a^o(i)$ yazılabilir. Bu durumda $\psi_a^o(i)$ tek-elektron dalga fonksiyonu,

$$h_i \psi_a^o(i) = E_a^o \psi_a^o(i) \quad (2.4)$$

denklemden elde edilir. Burada E_a^o , elektron modelinden bağımsız a orbitalinde bir elektronun enerjisidir. Tüm dalga fonksiyonu ψ^o , tek-elektron dalga fonksiyonlarının çarpımıdır:

$$\psi^o = \psi_a^o(1)\psi_b^o(2)\dots\psi_z^o(n) \quad (2.5)$$

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

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

$$\psi^o(\vec{x}; \vec{R}) = (n!)^{-1/2} \det|\phi_a(1)\phi_b(2)\dots\phi_z(n)| \quad (2.6)$$

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

2.2.2. Hartree-Fock yaklaşımı

Elektron-elektron itmeleri çok önemlidir ve eksiksiz işleme tabi tutulmalıdır. Hartree-Fock metodunda (HF), elektron-elektron itmeleri ortalama bir yolda işleme tabi tutularak (2.6)'daki gibi bir dalga fonksiyonu çarpımı bulunur. Her bir elektronun çekirdeğin alanında ve diğer $n-1$ elektronun ortalama alanında hareket ettiği düşünülür. En iyi n -elektron determinantal dalga fonksiyonlarıyla spinorbitaller

varyasyon (değişim) teorisinin kullanılmasıyla bulunur. Spinorbitallerin ortonormal olması sınırlamasına maruz kalan bu teori minimize edilmiş Rayleigh oranını içerir:

$$\varepsilon = \frac{\int \psi^*(\vec{x}; \vec{R}) H \psi(\vec{x}; \vec{R}) d\vec{x}}{\int \psi^*(\vec{x}; \vec{R}) \psi(\vec{x}; \vec{R}) d\vec{x}} \quad (2.7)$$

ε 'nin en düşük değeri, seçilmiş çekirdek konfigürasyonu için elektronik enerji ile tanımlanır.

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

$$f_1 \phi_a(1) = \varepsilon_a \phi_a(1) \quad (2.8)$$

ile verilir. Burada ε_a spin-orbital enerjisidir ve f_1 Fock operatörüdür:

$$f_1 = h_1 + \sum_u \{2J_u(1) - K_u(1)\} \quad (2.9)$$

Bu anlatımda h_1 , tek-elektron hamiltoniyenidir. Toplam $u = a, b, \dots, z$ spinorbitalleri üzerindedir. Coulomb operatör J_u ve değiş-tokuş operatör K_u aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$J_u(1)\phi_a(1) = \left\{ \int \phi_u^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \phi_u(2) d\vec{x}_2 \right\} \phi_a(1) \quad (2.10)$$

$$K_u(1)\phi_a(1) = \left\{ \int \phi_u^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \phi_a(2) d\vec{x}_2 \right\} \phi_u(1) \quad (2.11)$$

Coulomb ve değiş-tokuş operatörlerinin anlamlarının benzer olmasına rağmen boyutsal dalga fonksiyonlar biçiminden ziyade spinorbitaller cinsinden tanımlanırlar. Coulomb operatörü elektronlar arasındaki Coulomb etkisini hesaba katar ve değiş-tokuş operatörü spine bağlılığın etkilerine atfedilebilen bu enerjinin düzenlenmesini temsil eder. (2.9)'da toplam, elektron-1'in ortalama potansiyel enerjisinin diğer n-1 elektronun bulunuşuna göre temsil edilişini takip eder:

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

Böylece (2.9)'da toplamın, hesaplanan ϕ_a dışında bütün ϕ_u 'deki spinorbitaller katkıları içerdiiğine dikkat edilmelidir.

Her bir spinorbital f_i Fock operatörüne karşılık gelen (2.8) şeklinde çözümlenmesiyle elde edilmelidir. Bununla beraber açıkça görülür ki HF eşitliklerini kurmak için f_i diğer $n-1$ elektronun tamamının spinorbitallerine bağlıdır. Dolayısıyla çözümlerin daha önceden bilinmesi gerekir. Bu elektronik yapı hesaplamalarında yaygın bir ikilemdir. Bu ikilem, birbirini izleyen çözümler uygulanması ve çözümler öz-uyumlu olduğunda işlemin durdurulması şeklindeki bu yaklaşıma öz-uyumlu alan (SCF) diye adlandırıldı ve pek çok eleştiriye maruz kaldı. Öz-uyum yönteminde, spinorbitallerin deneme seti formüle edilir ve Fock operatörünü formüle etmek için kullanılır, sonra HF eşitlikleri Fock operatörü ve benzerlerinin gözden geçirilmesiyle kullanılan spinorbitallerin yeni bir setini elde etmek için çözümlenir. Hesaplamanın döngüsü ve yeniden formüle edilmesi bir yakınsaklık ölçütü sağlanana kadar tekrarlanır [87,88].

Fock operatör (2.9)'da paylaştırlmış n spinorbitallere bağlı olarak tanımlanırlar. Bununla beraber spinorbitaller belirlenince Fock operatör iyi tanımlanmış hermityen operatör gibi işleme tabi tutulabilir. Diğer hermityen operatörler için (örneğin hamiltoniyen operatörü), Fock operatörünün sonsuz sayıda öz fonksiyonları vardır. Başka bir deyişle, her biri ϵ_u enerjisine sahip olan sonsuz sayıda ϕ_u spinorbitalleri vardır. Uygulamada, tabiki sonlu bir çözüm için spinorbitallerinin m sayısı $m \geq n$ ile ilgilenmek zorundayız. Hartree-Fock SCF işleminin tamamlanmasında elde edilen

m optimize edilmiş spinorbitallerin orbital enerjisi artma sırasına göre düzenlenir ve n tane en düşük enerji spinorbitaller doldurulmuş orbitaller diye adlandırılır. Geriye kalan doldurulmuş $m - n$ spinorbitalleride sözde (virtual) orbitaller diye adlandırılır. Spinorbitallerinin doldurulmasıyla oluşturulan Slater determinanı molekül için Hartree-Fock taban durumu fonksiyonudur ve ϕ_o ile gösterilir. Spinorbitallerinin uzaysal kısımlarının radyal ve açısız düğüm (nodal) şekillerinin analiz edilmesi ve orbital enerjilerinin düzenlenmesiyle bir $1s$ - spinorbitali, $2s$ - spinorbitali ve benzerleri tanımlanabilir.

2.2.3. Kısıtlanmış ve kısıtlanmamış Hartree-Fock hesaplamaları

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

$$\Phi_o = (n!)^{-1/2} \det|\psi_a^\alpha(1)\psi_a^\beta(2)\psi_b^\alpha(3)..\psi_z^\beta(n)| \quad (2.12)$$

ile verilir. Böyle bir fonksiyona kısıtlanmış Hartree-Fock (RHF; restricted Hartree-Fock) dalga fonksiyonu denir. Spinorbitaller için HF eşitliklerinde α ve β 'nın ortonormalleri kullanılır ve spin fonksiyonları üzerinden integral alınarak,

$$\left\{ h_1 + \sum_r (2J_r - K_r) \right\} \psi_s(1) = \varepsilon_s \psi_s(1) \quad (2.13)$$

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

$$J_r \psi_s(1) = \left\{ \int \psi_r^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_o r_{12}} \right) \psi_r(2) d\tau_2 \right\} \psi_s(1) \quad (2.14a)$$

$$K_r \psi_s(1) = \left\{ \int \psi_r^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \psi_s(2) d\tau_2 \right\} \psi_r(1) \quad (2.14b)$$

(Coulomb operatörü ifadesi ve spin etkileşiminin etkisini hesaba alan değiş-tokuş operatörü ifadesi) eşitliklerinde verilen boyutsal özdeğer eşitliklerinin setine dönüştürülür [89].

İki yöntem, atomların açık kabuk durumları için yaygın bir şekilde kullanılır. Kısıtlanmış açık kabuk yönteminde, açık kabuk orbitallerin oluşumunun dışındaki bütün elektronlar iki kez uzaysal orbitallerin oluşmasına zorlar. Örneğin Lityum atomu için kısıtlanmış açık kabuk fonksiyonu,

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

biçiminde olacaktır. Burada Slater determinantındaki ilk iki spinorbitalleri (1s spinorbitalleri olarak tanımlamış) benzer uzaysal dalga fonksiyonuna sahiptir. Bununla beraber kısıtlanmış dalga fonksiyonu çözüm üzerine keskin zorlamalar yapar. 1s α elektronu, 2s α elektronu ile değiş-tokuş etkileşmesine sahip olmasına karşın 1s β elektronu bu duruma sahip değildir. İki 1s-elektronları kısıtlanmamış Hartree-Fock (UHF; unrestricted Hatree-Fock) metodunda uzaysal dalga fonksiyonuna sınırlandırılmaz. Örneğin, Li için UHF dalga fonksiyonu,

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

biçiminde olacaktır. Burada üç uzaysal orbitallerin tamamı farklıdır. Çiftlerde oluşan orbitallerin sınırlarının düzeltilmesi ile açık-kabuk UHF, açık-kabuk RHF'den daha düşük varyasyon enerjisiyle verilir. UHF yaklaşımının dezavantajlarından biri, RHF dalga fonksiyonu S^2 'nin öz fonksiyonu olmasına karşın UHF dalga fonksiyonu S^2 'nin öz fonksiyonu değildir; yani, toplam spin açısai momentum UHF dalga fonksiyonu için iyi tanımlanmış bir nicelik değildir.

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

2.2.4. Roothaan eşitlikleri

HF metodunu atomlara uygulamak nispeten kolaydır. Onların küresel simetri ifadeleri için olan HF eşitlikleri, spinorbitalleri için sayısal olarak çözümlenebilir. Bununla birlikte böyle bir sayısal çözüm, moleküller için gerçekleştirilen hesaplamalarda hala mümkün değildir ve tekniğin bir değişik şekli kullanılmalıdır. 1951 öncesine kadar, C. C. J. Roothaan ve G. G. Hall bağımsız olarak spinorbitalleri genişletmek için temel fonksiyonların bir bilinen setinin (veya daha uygun olarak, spinorbitallerinin uzaysal kısımları) kullanılmasını önerdi. Kısıtlanmamış kapalı-kabuk Hartree-Fock metodu tasviriyle kısıtlanmış olan bu kısımda, bu öneri çiftlenmiş HF eşitliklerinin matris ayarlamalarının kullanılmasıyla çözülebilecek olan matris problemine nasıl dönüşeceğini göstermektedir.

Elektron-1 ile oluşturulan $\psi_a(1)$ uzaysal fonksiyonu için (2.13) ile başlanır ve elektron-1 durumunda Hartree-Fock denklemi,

$$f_1\psi_a(1) = \varepsilon_a\psi_a(1) \quad (2.15)$$

ifadesi ile verilir. Burada f_1 uzaysal dalga fonksiyonları cinsinden ifade edilen operatördür:

$$f_1 = h_1 + \sum_u \{2J_u(1) - K_u(1)\} \quad (2.16)$$

Coulomb operatörü

$$J_r \psi_s(1) = \left\{ \int \psi_r^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \psi_r(2) d\tau_2 \right\} \psi_s(1) \quad (2.17)$$

ve değiş-tokuş operatörü

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

şeklinde sadece uzaysal koordinatlar cinsinden tanımlanır.

Bir sonraki adım olarak, M tane θ_j temel fonksiyonların seti tanımlanmalıdır ve her bir uzaysal dalga fonksiyonu ψ_i bu fonksiyonların lineer kombinasyonu olarak yazılır:

$$\psi_i = \sum_{j=1}^M c_{ji} \theta_j \quad (2.18)$$

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

(2.18), (2.15)'te yerine yazıldığında,

$$f_1 \sum_{j=1}^M c_{ja} \theta_j(1) = \epsilon_a \sum_{j=1}^M c_{ja} \theta_j(1) \quad (2.19)$$

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

$$\sum_{j=1}^M c_{ja} \int \theta_i^*(1) f_1 \theta_j(1) d\vec{r}_1 = \epsilon_a \sum_{j=1}^M c_{ja} \int \theta_i^*(1) \theta_j(1) d\vec{r}_1 \quad (2.20)$$

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

$$S_{ij} = \int \theta_i^*(1) \theta_j(1) d\vec{r}_1 \quad (2.21)$$

Bu matris genelde birim matris değildir. Çünkü temel fonksiyonların ortogonal olması gerekmez ve

$$F_{ij} = \int \theta_i^*(1) f_1 \theta_j(1) d\vec{r}_1 \quad (2.22)$$

elemanlı Fock matrisi olarak alınır (2.20),

$$\sum_{j=1}^M F_{ij} c_{ja} = \varepsilon_a \sum_{j=1}^M S_{ij} c_{ja} \quad (2.23)$$

şeklinde yazılır. Bu anlatım Roothaan denklemleri olarak bilinen eşzamanlı denklemler M 'nin (i 'nin her bir değeri için) setlerinden biridir. Denklemlerin tüm seti tek matris ifadesi olarak yazılabilir:

$$Fc = Sc\varepsilon \quad (2.24)$$

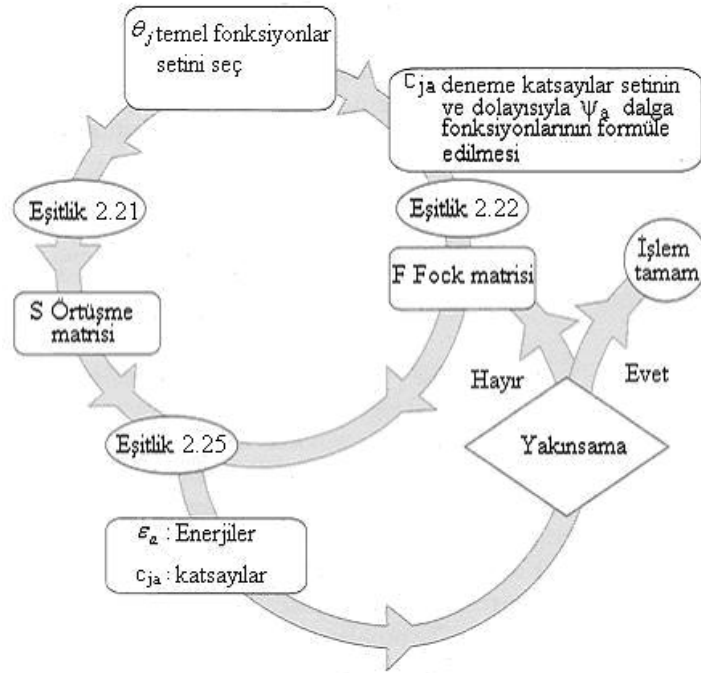
Burada c , c_{ja} elemanların birleşimi bir $M \times M$ matrisidir ve ε , ε_a orbital enerjilerinin bir $M \times M$ köşegen matrisidir.

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

$$\det|F - \varepsilon_a S| = 0 \quad (2.25)$$

Bu eşitlik direkt olarak çözülemeyebilir. Çünkü F_{ij} matris elemanları uzaysal dalga fonksiyonlarına bağlı olan Coulomb ve değiş-tokuş integrallerini içerir. Bu yüzden

önceki gibi bir öz-uyumlu alan yaklaşımı kabul edilmelidir. Her bir iterasyonla yeni bir c_{ja} katsayıları seti elde edilir ve bir yakınsama ölçütüne erişinceye kadar devam eder (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Bir Hartree-Fock öz-uyum alan hesaplaması için iterasyon işleminin özeti [90]

Elde edilen Hartree-Fock öz-uyum dalga fonksiyonlarının bazı hesaplama zorluklarını değerlendirebilmek için, Fock operatörün matris elemanlarını incelemek öğretici olacaktır. Bu doğrultuda F_{ij} matris elemanı açık olarak (2.16), (2.17) ve (2.14)'ten elde edilir ve

$$F_{ij} = \int \theta_i^*(1) h_1 \theta_j(1) d\vec{r}_1 + 2 \sum_u \int \theta_i^*(1) \psi_u^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \psi_u(2) \theta_j(1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \sum_u \int \theta_i^*(1) \psi_u^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \theta_j(2) \psi_u(1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.26)$$

ifadesi ile yazılır. Sağdaki birinci terim, h_{ij} ile gösterilen tek-elektron integralidir.

F_{ij} için aşağıdaki sonuçlar (2.18)'de ekleme ile genişlemesi sadece bilinen temel fonksiyonlar üzerinden integrallerin terimleridir:

$$\begin{aligned}
F_{ij} = h_{ij} + 2 \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \int \theta_i^*(1) \theta_l^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_o r_{12}} \right) \theta_m(2) \theta_j(1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\
- \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \int \theta_i^*(1) \theta_l^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_o r_{12}} \right) \theta_j(2) \theta_m(1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2
\end{aligned} \tag{2.27}$$

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

$$(ab | cd) = \int \theta_a^*(1) \theta_b(1) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_o r_{12}} \right) \theta_c^*(2) \theta_d(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \tag{2.28}$$

Bu ifadeyle (2.27),

$$F_{ij} = h_{ij} + \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \{2(ij | lm) - (im | lj)\} \tag{2.29}$$

şeklinde yazılabilir. Bu ifade, genellikle

$$F_{ij} = h_{ij} + \sum_{l,m} P_{lm} \left\{ (ij | lm) - \frac{1}{2} (im | lj) \right\} \tag{2.30}$$

olarak yazılır. Burada P_{lm} yoğunluk matris elemanıdır ve

$$P_{lm} = 2 \sum_u c_{lu}^* c_{mu} \tag{2.31}$$

şeklinde tanımlanır. Bu θ_l ve θ_m 'nin çakışma bölgesinde toplam elektron yoğunluğu olarak yorumlanır. Tek-elektron matris elemanları h_{ij} 'nin değerlendirilmesi gerekir. Çünkü onlar her bir iterasyon sırasında değişmeden kalırlar. Bununla beraber c_{lu} ve c_{mu} katsayılarının açılımına bağlı olan P_{lm} 'nin her bir iterasyonda yeniden değerlendirilmesi gerekmez. Orta büyüklükteki moleküller için az sayıda olan temel

setlerin hızlı bir şekilde milyonlarca ifade edilecek hale gelmesinden dolayı M^4 mertebesinde hesaplanacak iki-elektron integralleri söz konusu olmaktadır. Hartree-Fock SCF hesaplamasında, M^4 etkin hesaplama pozisyonlarının hızlı bir şekilde milyona yaklaşımına sebep olur. Problem, integrallerin bir kısmının simetriye göre sifıra özdeşleştirilmesiyle biraz azaltılabilir. Sıfır olmayan bazı integraller simetri ile eşitlenebilir ve integrallerin bazıları önemsenmeyecek küçüklükte olabilir. Çünkü temel fonksiyonlar geniş uzaklıklara yayılabilen atomik çekirdeklerin merkezinde olabilir. Yine de, genellikle, bilgisayarın kor hafızasında depo edilebilen pek çok iki-elektron integralleri olabilecek ve çalışmanın büyük bir bölümünde iki-elektron integrallerinin hesaplanması için etkin yaklaşımlar geliştirilmektedir [91].

2.3. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT; Density Functional Theory)

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

Kırk yıldan beri popüleritesinde büyüme olan HF metodunun alternatifi, yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT)'dir. Konfigürasyon durum fonksiyonları (CSF) [92] kullanan bu metotların tersine DFT, elektron olasılık yoğunluğu kavramı ile başlar. Karşılıklı elektron etkileşimini hesaba katan DFT'nin popüleritesinin artmasının sebeplerinden biri, örneğin konfigürasyon etkileşimi (CI) ve ikinci merteben Møller-Plesset pertürbasyon teorisinden (MP2) [92] daha az hesaplama gerektirmesidir. DFT, bu HF metotlarından önemli bir şekilde daha az sürede 100 veya daha fazla atomlu moleküllerde hesaplama yapmak için kullanılabilir. Bundan başka, d-bloğu metallerini içeren sistemler için DFT, HF hesaplamalarına göre deneysel sonuçlara daha yakın olan uyumlu sonuçlar verir.

Bir elektronik sistemin enerjisi olan DFT'nin arkasındaki temel iddia, ρ , elektron olasılık yoğunluğu biçiminde yazılabilesidir [93]. n elektronlu bir sistem için $\rho(r)$, r uzayında özel bir noktada toplam elektron yoğunluğunu gösterir. E elektronik enerjisi, elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneldir ve $E[\rho]$ olarak gösterilir. Burada verilen bir $\rho(r)$ fonksiyonu için bir tek enerji vardır.

Enerji için bir yoğunluk fonksiyoneli kavramı eski, fakat 1950'lilerde J. C. Slater'in çalışmalarında ortaya çıkan Hartree-Fock-Slater veya $X\alpha$ metodu ve Thomas-Fermi metodu (1920'lerin sonlarında E. Fermi ve L. H. Thomas'ın çalışmalarından ortaya çıkan) gibi kullanışlı yaklaşımlar ilk zamanlarda esastı. Bununla beraber 1964'e kadar taban-durum enerjisini ve diğer temel-hal elektronik özelliklerinin tamamını elektron yoğunluğuyla elde edilebileceğini veren resmi bir ispatlama yoktu [94]. Bununla beraber Hohenberg-Kohn teoremi, enerjinin yoğunluğa fonksiyonel bağımlılığını ifade etmez; sadece böyle bir fonksiyonelin varlığını doğrular. DFT'nin gelişmesinde bir sonraki büyük aşama, ρ 'nun elde edildiği elektron yoğunluğu teorisinden bir-elektron eşitliklerinin bir setinin türetilmesi ile bulundu [95].

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

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(\vec{r}_1) \nabla_1^2 \psi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 - \sum_{I=1}^N \int \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1I}} \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] \quad (2.32)$$

olarak yazılabilir. Burada bir-elektron boyutsal orbitalleri $\psi_i (i = 1, 2, \dots, n)$ Kohn-Sham orbitalleridir. Denklemlerin çözümü için şöyle bir yol takip edilir: Bir r konumunda tam taban-durumun yük yoğunluğu ρ ,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.33)$$

ile verilir. Burada toplam, doldurulmuş Kohn-Sham orbitalleri üzerindedir ve bu toplam, orbitaller hesaplandığında bilinir. (2.32)'de, ilk terim elektronların kinetik enerjisini temsil eder. İkinci terim atom numarası Z_I ve I indisiyle N tane çekirdeğin tamamı üzerinden toplam alınmasıyla elektron-çekirdek çekimini temsil eder. Üçüncü terim r_1 ve r_2 'de toplam yük dağılımı (tüm orbitaller üzerinden toplanan) ile Coulomb etkileşimini temsil eder ve son terim sistemin değiş-tokuş karşılıklı etkileşme enerjisidir. Aynı zamanda son terim sistemin fonksiyonel bir yoğunluğudur ve klasik olmayan elektron-elektron etkileşmelerinin tamamını hesaba katar. Dördüncü terim E_{xc} 'nin tam olarak nasıl elde edildiği bilinmiyor. Hohenberg-Kohn teoremi E için, E_{xc} 'nin elektron yoğunluğunun fonksiyonelleri olması gerektiğini söylemesine rağmen daha sonrakilerin tam analitik formu bilinmiyor ve böylece onlar için yaklaşım formları kullanmak gereklidir.

Kohn-Sham (KS) orbitalleri, Kohn-Sham eşitliklerinin çözümüyle bulunur, bu eşitlikler (2.33) tarafından verilen yük yoğunluğuna sahip elektronik enerji $E[\rho]$ 'ya bir varyasyon ilkesinin uygulanması ile türetilir. Bir elektron orbitalleri için KS eşitlikleri,

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_o r_{I1}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2) e^2}{4\pi\epsilon_o r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}(\vec{r}_1) \right\} \psi_i(\vec{r}_1) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}_1) \quad (2.34)$$

şeklinde. Burada ϵ_i , KS orbital enerjisidir ve değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim potansiyeli V_{xc} , değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisinin fonksiyonel değişimidir:

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.35)$$

Eğer E_{XC} bilinirse, V_{XC} kolayca elde edilir. KS orbitallerinin önemi, (2.33)'ten hesaplanan ρ yoğunluğunu hesaba katmaktır.

KS eşitlikleri bir öz-uyum şeklinde çözümlenir. İlk olarak, yük yoğunluğu ρ 'yu tahmin ederiz (yapılanlara göre, moleküler sistemler için atomik yoğunluklarının bir süper pozisyonu sık sık kullanılır). E_{XC} 'nin yoğunluğa fonksiyonel bağımlılığı için bazı yaklaşım formlarını (bütün iterasyonlar esnasında sabit tutulur) kullanarak, bir sonraki durumda r 'nin bir fonksiyonu olarak V_{XC} 'yi hesaplarız. KS orbitallerinin başlangıç setinin elde edilmesi için KS eşitlikleri seti çözümlenir. (2.33)'ten geliştirilmiş bir yoğunluğu hesaplamak için orbitallerin bu seti kullanılır. Süreç yoğunluk, değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisi bir tolerans içinde yakınsayınca kadar tekrarlanır. Sonra elektronik enerji (2.32)'den hesaplanır.

KS orbitallerin her bir iterasyonu sayısal olarak hesaplanabilir veya temel fonksiyonların bir seti biçiminde belirtilebilirler. Sonraki durumlarda, çözümlenmiş KS eşitlikleri temel set genişlemesinde bulunmuş katsayılar toplamıdır. HF metodlarındaki gibi temel set fonksiyonlarının çeşitliliği kullanılabilir ve HF hesaplamalarında kazanılan deneyimlerin DFT temel setlerin seçiminde yararlı olduğu kanıtlanabilir. Hesaplama zamanı, bir DFT hesaplaması için gerekli zaman temel fonksiyonlarının tamamının üçüncü kuvveti mertebesinde dir.

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

$$E_{XC} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.36)$$

ile verilir. Burada $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$, sabit yoğunluklu bir elektron gazında, her bir elektronun değiş-tokuş karşılıklı etkileşme enerjisidir. Bir varsayıma dayanan homojen elektron gazında, sonsuz sayıdaki elektronlar bir sonsuz hacim uzayının her

yerinde dolaşırlar, ki orada elektrik nötrlüğü sağlamak için sürekli ve değişmeyen pozitif yüklerin varlığı kabul edilir [96].

Değiş-tokuş karşılıklı etkileşme enerjisi için bu ifade, açık bir şekilde bir yaklaşımdır. Çünkü ne pozitif yük ne de elektronik yük gerçek moleküllerde eşit olarak dağılmamıştır. Elektron yoğunluğunun eşit olmayan hesaplamasına göre, ρ 'nun yerel olmayan bir düzeltmeyi kapsayan gradyenti sık sık (2.36)'nın değiş-tokuş karşılıklı etkileşme enerjisine eklenir. Yerel olmayan düzeltmeli LDA'lar (LDA-NL), DFT içinde d-metal kompleksleri içeren hesaplamalar için etkin kesin bir yöntem olarak ortaya çıkar. Tablo 2.1'de birkaç d-bloğu metalleri için M-CO bağ uzunluklarının deneysel ve hesaplanan değerleri karşılaştırıldı. Hesaplanan metal-ligand bağ enerjileri ifadesi hemen hemen kimyasal doğruluktadır ($\pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Tablo 2.1. Metal-ligand için hesaplanan ve deneysel bağ enerjilerinin ifadesi (kJ mol^{-1}) [90]

	Hesaplanan	Gözlenen
Cr(CO ₆)	107	110
Mo(CO ₆)	126	151
W(CO ₆)	156	179

2.3.1. B3PW91 ve B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorileri

DFT, moleküllerin değiş-tokuş ve karşılıklı enerjilerini daha iyi vermesi nedeni ile tam enerji ifadesi için, yalnız HF veya DFT modelleri yerine bu modellerin her ikisinin de enerji ifadeleri toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılarak karma modeller üretilmiştir. Bu modeller, toplam enerjiyi, bağ uzunlukları ve iyonlaşma enerjileri gibi birçok büyüklüğü saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır. Bu modellerden bazıları [78,86,97]; (a) Kinetik enerji fonksiyoneli: Hartree 1928 (H28), Thomas-Fermi 1927 (TF27), ... (b) Değiş-tokuş enerji fonksiyoneli: Fock 1930 (F30), Dirac 1930 (D30), Becke 1988 (B88), ... (c) Karşılıklı etkileşim enerji fonksiyoneli: Lee-Yang-Parr (LYP), Vosko-Wilk-Nusair (VWN), Perdew-Wang 1991 (PW91), ... gibi üç farklı enerji fonksiyonelleri çok sık karşılaşılan fonksiyonellerdir.

Bir karma model, bu enerji ifadelerini birleştirerek yeni bir enerji ifadesi elde edebilir. Becke, değiş-tokuş karşılıklı etkileşme enerjisi E_{XC} için

$$E_{XC}^{karma} = c_{HF} E_X^{HF} + c_{DFT} E_{XC}^{DFT} \quad (2.37)$$

şeklinde karma model önermiştir [78]. Burada c 'ler sabitlerdir. Becke'nin önerdiği karma modeller B3PW91, BLYP ve B3LYP, gibi'dir. Bu modellerden B3PW91, ilk geliştirilen Becke'nin üç parametrelili karma metodudur [97]. Bu modelde değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerji ifadesi,

$$E_{XC}^{B3PW91} = (1-a)E_X^{LSDA} + aE_X^{HF} + b\Delta E_X^B + E_C^{LSDA} + c\Delta E_C^{PW91} \quad (2.38)$$

ile verilir. Burada a, b ve c katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir. Değerleri sırası ile 0.20, 0.72 ve 0.81'dir. Diğer karma model B3LYP, en iyi karşılıklı etkileşim enerjisi hesaplamak için Stephens ve arkadaşları tarafından PW91 yerine LYP karşılıklı etkileşim fonksiyoneli kullanılarak tasarlandı. B3LYP modeli

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a)E_X^{LSDA} + aE_X^{HF} + b\Delta E_X^B + (1-c)E_C^{LSDA} + cE_C^{LYP} \quad (2.39)$$

ile tanımlanır. Burada a, b ve c katsayıları B3PW91'deki benzer değerlere sahiptir. Dolayısı ile B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi,

$$E^{B3LYP} = E_T + E_V + E_J + E_{XC}^{B3LYP} \quad (2.40)$$

olarak elde edilir. Burada E^{B3LYP} ; B3LYP enerjisi, E^T ; elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, E^V ; çekirdek-elektron etkileşim enerjisi, E^J ; elektron-elektron itme terimi, E_{B3LYP}^{XC} ; B3LYP değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisi'dir [98].

2.4. Mulliken Populasyon Analizi

Mulliken populasyon analizi [99], molekülde elektronların dağılımı hakkında bazı kullanışlı bilgilerin kazanılmasının basit bir biçimidir. Tekrar UHF dalga fonksiyonunun aşağıdaki şekilde yazılabileceğini düşünelim:

$$\begin{aligned}
 N_e &= \sum_{a=1}^{N_e} \int \phi_a(1) \phi_a(1) d\tau \\
 &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{a=1}^{N_e} c_{ia} c_{ja} \int \psi_i(1) \chi_j(1) d\tau_1 \\
 &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n P_{ij} S_{ij} \\
 &= \sum_{i=1}^n P_i
 \end{aligned}$$

$$\text{Burada } P_i = \sum_{j=1}^n P_{ij} S_{ij}, \quad (2.41)$$

$$N_e = \sum_{I=1}^{N_N} P_I$$

ve

$$P_I = \sum_i^I P_i \quad (2.42)$$

şeklindedir. (2.41), P_i atomik orbital populasyonunu tanımlar. Benzer atomlara ait olan P_i 'nin tamamının toplamı, I , P_I atomik populasyonu verir (2.42). I atomu üzerindeki net q_I yükü Z_I çekirdek yükü ile atomik populasyon arasındaki farktır ve

$$q_I = Z_I - P_I$$

şeklinde ifade edilir [100].

2.5. Temel Setlerin Seçimi

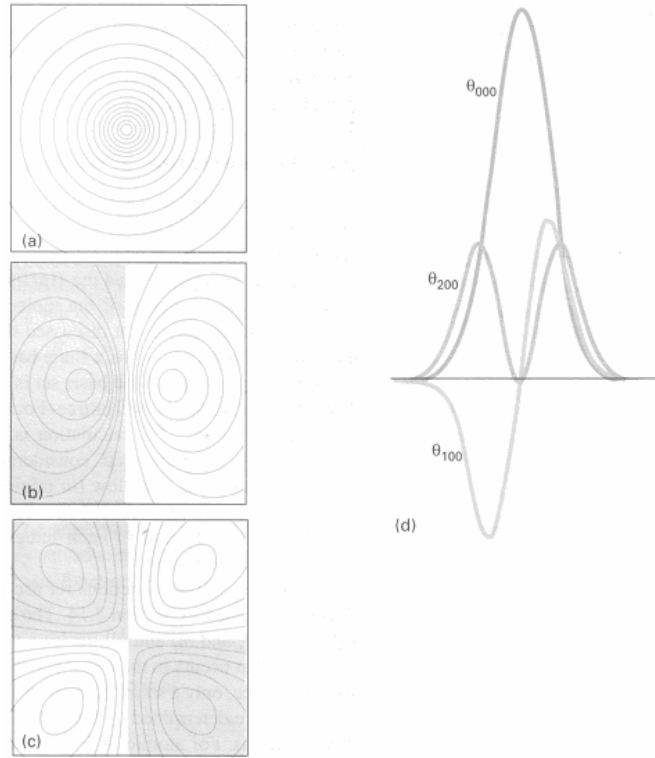
Esas itibariyle, temel fonksiyonların bir tam seti, tamamen spinorbitallerin temsil edilmesi için kullanılmalıdır ve fonksiyonların sonsuz sayıda kullanımı (2.7) varyasyonel ifadesinde verilen bir Hartree-Fock enerjisi ile sonuçlanır. Bu sınırlayıcı enerjiye Hartree-Fock sınırı denir. Elektronlar arası etkileşme ihmal edildiğinden HF sınırı molekülün kesin taban-durum enerjisi değildir. Sonsuz temel set hesaplaması mümkün olmadığından her zaman sonlu temel set kullanılır ve temel set eksikliğine göre hata, temel set kesme (truncation) hatası olarak adlandırılır. Hartree-Fock SCF hesaplamasında, hesaplanan en düşük enerji ve Hartree-Fock sınırı arasındaki fark temel set kesme hatasının bir ölçüsüdür. Bu nedenle sayısal çözümlemede önemli noktalar, temel fonksiyonların sayısını az tutmak (değerleri belirlenecek olan iki-elektron integrallerinin sayısını en aza indirmek için) ve bir integralin değerlendirilmesi için hesaplama çabasını en aza indirmek amacıyla onları akıllı bir şekilde seçmektir. Fakat yine de hesaplamayı küçük bir temel set kesme hatayla başarmaktır.

Slater tipi orbitaller (STO) (2.18)'de kullanılabilecek temel fonksiyonlar olarak seçilebilir. n, l, m_l 'nin izin verilmiş tüm integral değerlerine sahip STO'larının seti STO, $(\psi \propto e^{-\xi \cdot r})$ 'nin radyal kısmında bulunan ξ orbital üsteli parametresinin tüm pozitif değerleri tam bir set oluştururlar. Uygulamada, mümkün olan az sayıda fonksiyon kullanılır. ξ 'nin en iyi değerleri STO'lar sayısal olarak hesaplanan atomik dalga fonksiyonlarına uydurarak hesaplanır. STO temel fonksiyonları atomik SCF hesaplamaları için atom çekirdeğinin merkezine konur. İki ve çok atomlu örnekler için STO'lar her bir atomun merkezine konur. Bununla birlikte çok sayıda iki elektron integralinin (ab|cd) hesaplanması için üç veya daha fazla atomlu moleküllerin Hartree-Fock SCF hesaplamaları pratik değildir. Aslında, bu 'iki elektron integral problemi' bir zamanlar kuantum kimyasının en büyük problemlerinden biriydi.

S. F. Boys'un [101] Gaussian tipi orbitallerinin (GTO; Gaussian-type orbitals) işleme konulması, ab initio hesaplamalarının bilgisayar ile yapılabilir hale gelmesinde büyük rol oynadı. Kartezyen Gaussianlar

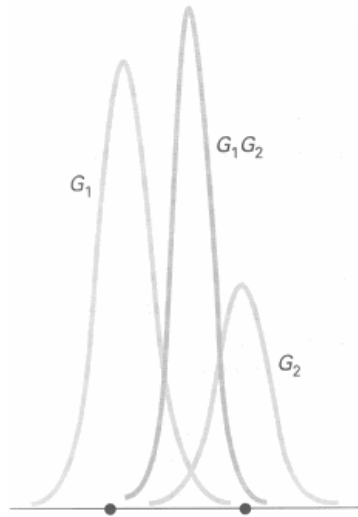
$$\theta_{ijk}(\vec{r}_1 - \vec{r}_c) = (x_1 - x_c)^i (y_1 - y_c)^j (z_1 - z_c)^k e^{-\alpha|\vec{r}_1 - \vec{r}_c|^2} \quad (2.43)$$

şeklindeki fonksiyonlardır. Burada (x_c, y_c, z_c) , \vec{r}_c 'deki Gaussianın merkezinin kartezyen koordinatlarıdır; (x_1, y_1, z_1) , \vec{r}_1 'deki bir elektronun kartezyen koordinatları, i, j ve k negatif olmayan tamsayıdır ve α pozitif üsteldir. $i = j = k = 0$ olduğunda Kartezyen Gaussian bir s-tipi Gaussian'dır; $i + j + k = 1$ olduğunda p-tipi Gaussian'dır. $i + j + k = 2$ olduğunda d-tipi Gaussian'dır ve böyle devam eder (Şekil 2.2). Altı tane d-tipi Gaussian vardır. Eğer istenirse bu Gaussianların altı lineer kombinasyonu'da kullanılabilir. Bunların beş tanesi gerçek 3d-hidrojenik beş orbitalin açılal tavrına sahiptir ve altıncısı bir s-fonksiyonu gibi küresel simetriktir. Altıncı çizgisel kombinasyon bazen temel setten elenir, fakat bu elemenin temeli dik kabul edilmediği için tekrar işleme koyulacağından zorunlu değildir, $x_1 - x_c$ faktörlerinin yerine küresel harmonikler gibi küresel Gaussianlar da kullanılmaktadırlar.

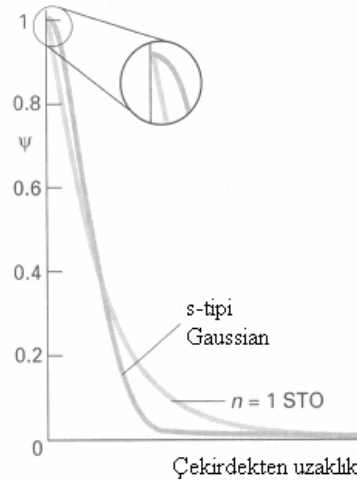


Şekil 2.2. (a), (b) ve (c) Gaussian orbitaller e^{-r^2} , xe^{-r^2} ve xye^{-r^2} formları ile s-, p- ve d- tipi Gaussianlar için kapalı eğrileri gösterir. (d) üç dalga fonksiyonuna ait tesir-kesitleri [90]

Farklı merkezli iki Gaussianın çarpımı olan GTO'ların en önemli avantajı, iki merkez arasında bir noktadan merkezlenmiş tekli Gaussian fonksiyonuna eşdeğer olmasıdır (Şekil 2.3). Bu yüzden, üç ve dört farklı atomik merkez üzerinden iki-elektron integralleri, çok daha kolay hesaplanan iki farklı merkez üzerinden integrallere indirgenir. Bununla beraber GTO'ların kullanımının hesaplama kolaylığını azaltmak gibi bir olumsuz yanı vardır. 1s hidrojenik atomik orbital, atomik çekirdekte bir zirveye sahiptir; $n = 1$ STO'da orada bir zirveye sahiptir, fakat GTO sahip değildir (Şekil 2.4). Bir GTO, atomik çekirdeklerde orbitalleri daha zayıf temsil ettiği için STO'lardan elde edilenlerle karşılaştırılabilir doğruluğa erişmek için daha geniş bir temel set kullanılmaktadır.



Şekil 2.3. İki Gaussianın çarpımının kendisi iki orijinal fonksiyon arasına uzanan bir Gaussian'dır. Bu gösterimde çarpımın genişliği 100 ile çarpılmıştır [90]



Şekil 2.4. Hidrojenik 1s-orbitali bir üstel fonksiyondur, dolayısıyla çekirdekte bir maksimum çakışması vardır. Bir Gaussianın çekirdekte maksimum çakışması yoktur [90]

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

$$\chi_j = \sum_i d_{ji} g_i \quad (2.44)$$

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

$$\psi_i = \sum_j c_{ji} \chi_j \quad (2.45)$$

Basit ilkel Gaussianlardan ziyade sınırlandırılanların kullanımı HF hesaplamasında tanımlanan c_{ji} bilinmeyen katsayıların sayısını azaltır. Örneğin, eğer her bir sınırlandırılmış Gaussian, 30 ilkel temel fonksiyonların setinden üç ilkel bileşenli ise, (2.18)'teki açılımın tersine 30 tane bilinmeyen katsayı içerir. (2.18)'e karşılık gelen (2.45) ise sadece 10 tane bilinmeyen katsayıya sahiptir. Sınırlandırılmış Gaussianlar iyi çözülürse, bu katsayıların tamamındaki azalma doğruluktan az bir taviz vererek bilgisayar hesaplamasında geniş bir zaman kazanımı sağlar.

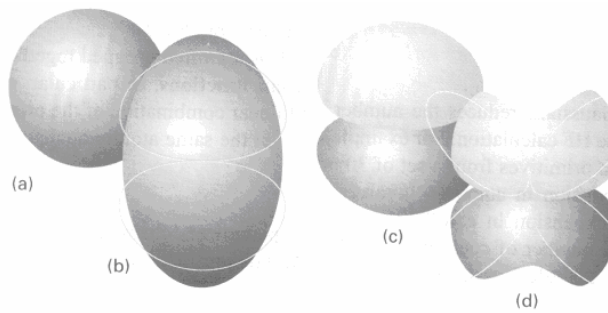
Şimdi ilkel ve sınırlandırılmış Gaussianların nasıl yapıldığını görmemiz gerekmektedir. Çoğu uygulamalarda, temel fonksiyonların seti seçilir ve bir atomik SCF hesaplaması gerçekleştirilir. Temel setin en basit tipi temel valans teorisinin orbitallerinin her birini temsil etmek için bir fonksiyonun kullanıldığı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

Önemli gelişme bir ikili-zeta temel seti (DZ) kabul etmekle yapılır, burada en küçük temel settteki her bir temel fonksiyonun iki temel fonksiyonla yeri değiştirilir. En küçük temel set'e göre temel fonksiyonların tamamı ve onun değişik genişleme katsayıları c_{ji} ikiye katlanmıştır. H₂O için bir DZ temel seti 14 fonksiyon içerir.

Üçlü (triple)-zeta temel sette (TZ) 3 temel fonksiyon, temel valans teorisinde karşılaşılan orbitallerin her birini temsil etmek için kullanılır.

Split-valans (yarılma-değerlik) temel set (SV); bir en küçük temel setin yetersizliği, DZ ve TZ temel setlerin hesaplama gereksinimi arasında bir uzlaşmadır. Her bir iç-kabuk atomik orbital tekli temel fonksiyon ile temsil edilirken, her bir valans atomik orbital iki temel fonksiyonla temsil edilir. Örneğin, C üzerine sınırlandırılmış Gaussianların kullanımı ile atomik SCF hesaplaması için, $1s$ -orbitali ile temsil edilen bir, $2s$ -orbitaliyle temsil edilen iki ve üç $2p$ -orbitallerinin her biri için ikişer sınırlandırılmış fonksiyon vardır.

Tanımlanan temel setler fonksiyonlardan gelen temel valans teorisinde hesaba katılan maksimum değerlerden büyük l kuantum sayılarına sahip orbitalleri temsil eden mümkün katkıları göz ardı etmiştir. Bununla beraber moleküllerdeki bağlarda, atomik orbitaller komşu atomlar tarafından bozulur (veya kutuplu olur). Bu bozulma l 'nin yüksek değerleriyle temsil edilen orbitallerin temel fonksiyonlar içermesiyle hesaba katılabilir. Örneğin, p-tipi temel fonksiyonları içermesi $1s$ orbitalinin bozulmasına makul bir model olabilir ve d-tipi fonksiyonları, p orbitallerin bozulmasını tanımlamak için kullanılır (Şekil 2.5). DZ temel setine bu kutuplanma fonksiyonlarının eklenmesi sonucunda ikili (double)-zeta artı kutuplanma temel set (DZP) diye adlandırılan set oluşur. Örneğin, Metan için DZP temel setinde, her bir hidrojen atomuna üç $2p$ fonksiyonlarının seti eklenir ve karbon atomuna altı $3d$ fonksiyonlarının seti eklenir.



Şekil 2.5. Şekil bozuklukları p- ve d- orbitallerinin doğrudan açısallığına bağlı olarak bozulmalarını göstermek için Gaussian katımları (dış hat çizgileriyle gösterilen) [90]

Sınırlandırılmış Gaussian setinin yapısına bir yaklaşım, atomik SCF hesaplamada optimize edilmiş olan STO'ların bir setinde N ilkel Gaussian en küçük kareler fitlemesi yapmaktır. Örneğin, atomik SCF hesaplaması, en iyi temsili $1s, 2s$ ve $2p$ STO'ların sınırlandırılmış Gaussianlarını bulmak için STO'ların kullanımı ile karbon üzerine yapılır ve sonra bu sınırlandırılmış Gaussianlar daha sonraki metan üzerine SCF hesaplamasında kullanılır. N ilkel Gaussian biçiminde bir STO'nun genişlemesi, STO-NG ile gösterilir. Yaygın bir seçim STO-3G olarak gösterilen sınırlandırılmış Gaussianın bir setini veren $N=3$ 'tür. Alternatif olarak, atomik SCF hesaplamasında, Gaussian ilkelerin geniş temel setine bağlı olarak kullanımı gerçekleştirilebilir. Bu işlem, her bir konumsal ψ_i orbitallerinin ilkeleri için olduğu kadar varyasyon ile elde edilmiş SCF katsayılarının (c_{ji}) setini verdiği kadar optimize edilmiş Gaussian bileşenlerinin de (α) bir setini verir. Optimize edilen ilkel Gaussianın katsayıları ve üsleri, moleküler hesaplamalarda kullanmak için sınırlandırılmış Gaussian temel setlerin elde edilmesinde de kullanılabilir. (4s)/[2s] sınırlandırma-gösteriminde [102], dört ilkel s-tipi Gaussian, hidrojen atomu için 2 temel set fonksiyonu oluşturmak üzere kullanılır. Sınırlandırma-gösterimlerinin çoğundaki gibi, pek çok dağınık (diffuse) ilkel Gaussian fonksiyon (üs α 'nın en küçük değeriyle olan) sınırlandırma olmadan bırakılır ve geri kalan ilkel Gaussian fonksiyonların her biri sadece sınırlandırılmış Gaussianda görülür. Yani, (4s)/[2s] gösterimde, ilkel Gaussianların üçü sınırlandırılmış bir Gaussian temel set fonksiyonu oluşturmak için kullanılır.

(9s5p)/[3s2p] sınırlandırma-gösteriminde [103], dokuz s-tipi ve beş p-tipi ilkel Gaussian (bir Periyot 2 elementi üzerine bir atomik SCF hesaplamada optimize edilmiş olan) sırasıyla üç ve iki temel fonksiyonlarına sınırlandırılır. Bu sınırlandırma-gösterimi genellikle iç-kabuk $1s$ orbitalini temsil eden bir temel fonksiyon içeren split-valans temel set, valans $2s$ -orbitali için 2 temel fonksiyon ve üç $2p$ -orbitallerinin her biri için iki fonksiyonla sonuçlanır. Bu yüzden temel fonksiyonlarının toplamı 24'ten ($2p_x, 2p_y$ ve $2p_z$ 'nin her biri için beş p-tipi ilkel Gaussian ve dokuz s-tipi ilkel Gaussian) 9'a indirgenir. Bu indirgeme bilgisayarın hesaplama süresini büyük ölçüde azaltır. Çünkü değerlendirilen iki-elektron integrallerinin tamamı temel fonksiyonlarının sayısının dördüncü kuvvetiyle orantılıdır ve sınırlandırma yüksek dereceli terimlerin sayısını azaltmıştır. Diğer

sınırlandırma-gösterimleri değerli tasarruflar sağlar. 3-21G temel set'inde [104] üç ilkel Gaussiandan oluşmuş sınırlandırılmış Gaussianların her biri iç kabuk atomik orbitalini temsil etmek için kullanılır. Her bir valans kabuk orbitali iki fonksiyon tarafından temsil edilir, biri iki ilkelden sınırlandırılmış Gaussianı ve diğeri tekli (ve genellikle dağınık) ilkel. İlkeller ilk olarak atomlar üzerine önceden tasarlanmış SCF hesaplamasında optimize edildi ve sınırlandırılmış setler daha sonra moleküler hesaplamada kullanıldı. 6-31G* temel seti split-valans 6-31G temel setine hidrojen'den başka her bir atom için d-tipi fonksiyonun formunda kutuplanma fonksiyonu ekler. Ek kutuplanma fonksiyonu, 6-31G**'daki diğer yıldız her bir hidrojen atomu için üç p-tipi kutuplanma fonksiyonlarının setinin 6-31G*'a eklenmesini gösterir. Sınırlı temel setin kullanımından kaynaklanmış olan hesaplamaların eksikliğine ek katkı, zayıfça bağlı iki sistemin etkileşim enerjisinin hesaplamasında belirtilebilen temel set süper pozisyon hatası'dır. Örneğin, hidrojen florür'ün ikili oluşturmasını karakterize eden enerjileriyle ilgilendiğimizi ve etkileşme enerjisini dimerlerin etkileşme enerjisi ile birbirinden sonsuz uzaklığa ayrılmış monomerlerin enerjileri arasındaki fark olarak aldığımızı farz edelim. Biri, örneğin hidrojen florür içindeki her bir hidrojen atomu için 6-31G temel seti kullanılırsa, dimerin dört atomunun her biri üzerine 6-31G temel setinin uygulanması gerektiği açıkça görülür. Bununla beraber bir hidrojen florür molekülünün her birinin enerjisi hesaplandığında her bir elektronik konumsal orbital ψ 'yi tanımlamak için sadece iki atom üzerine temel set fonksiyonları kullanılır. Diğer taraftan, dimerdeki elektronlar dört atomun tamamını temel set fonksiyonlarının lineer kombinasyonlarından oluşmuş orbitalleri ile bağlantılıdır. Başka bir deyişle, ikili molekül (dimer) için temel set, monomer için olandan daha geniştir ve bu temel setlerin genişletilmesi, ayrılmış monomere oranla bağlantısız ikili moleküllerin enerjisinin bir fiziksel olmayan azalma sonucunu verir. Temel set süper pozisyon hatayı düzeltmek için kullanılan yaygın bir metot denkleştirme düzeltmesidir [105]. Bu işlemde monomer sistemlerin enerjileri ikili moleküller için kullanılan tam temel set kullanılarak hesaplanır. Örneğin, hidrojen florür dimer durumunda, tek bir molekülün enerjisi hesaplanacağı zaman, monomerin her bir çekirdeği için bir temel set kullanılır. Aynı zamanda, dimerdeki diğer iki çekirdeğin denge durumu pozisyonlarına karşılık gelecek olan uzayda iki noktada merkezlenmiş aynı temel set fonksiyonlar kullanılır.

BÖLÜM 3. MOLEKÜLER ÖZELLİKLERİN HESAPLANMASI

Kuantum kimyasal sonuçlar, deney ile ilişkilendirmek ve deneysel ölçümlerden doğrudan elde edilebilen nicelikleri hesaplamak için önemlidir. Açık şekilde elektronik Schrödinger eşitliğinin çözümlerinden elde edilen enerjiler ve dalga fonksiyonları, bu amaç için yeterli değildir. Bu durum için, atomik ve moleküler sistemlerle ilgili karakterize edilen daha çok nicelik hesaplamak gereklidir. Özellikle, yapının teoriksel tahminleri, spektroskopik nicelikler, dipol moment, kutuplanabilirlik ve yüksek mertebeli kutuplanabilirlik gibi deneyle bağlantı kurabilmek için ve aynı zamanda teori ve deney arasında uygun bağlantı oluşturmayı başlatmak için önemlidir.

Teoriksel yaklaşımın avantajı, detaylı sentezleme ve deneysel karakterizasyonun yapılması için yapı ve özellik ilişkilerinin sorgulanmasına izin vermesi ve aynı zamanda, ölçümler için yapılabileceği bilgisini içermesidir. Bununla birlikte moleküler geometrinin belirgin olmadığı durumlar için de bazı zorlayıcı yaklaşımlar makul yeterliliğe cevap verebilmektedir. Ancak unutulmamalıdır ki çeşitli hesaplama yaklaşımlarının başarısı, deneysel verilerle karşılaştırıldığında sonuçların uyumlu olmasıdır [17].

Çeşitli atomik ve moleküler özelliklerin bilinen ve etkin hesaplaması, Schrödinger eşitliğinin “basit” çözümü ötesine giden gerekli tekniklerdir. Bununla birlikte teoriksel konular, hesaplama etkinliğini kuantum kimyasında adreslenebilen durumları gösteren çok önemli konulardır.

Elektronik durumu verilen bir molekülün hesaba alınması ile ilgili öncelikler:

- a) Enerji farkları, yani, reaksiyon enerjileri, atomik enerjileri, ayrışma (dissociation) enerjileri, çeşitli konformasyonları veya izomerleri arasındaki enerji farklarıdır.

- b) Verilen bir elektronik durum için moleküler özellikler kendine özgüdür. Denge yapısı, dipol moment, kutuplanabilirlik, titreşim frekansları, manyetizebilite ve NMR kimyasal kaymalar gibi özellikleri içerir.
- c) Farklı elektronik seviyeler arasındaki geçişler, elektronik uyarılma enerjileri, bir ve iki foton geçiş şiddetleri (strengths), radyoaktif yaşam süreleri (radiative life times), iyonizasyon potansiyelleri, elektron ilgileri gibi, özellikleri karakterize eder.

a) tipi özellikler, Born-Oppenheimer potansiyel enerji yüzeyleri üzerindeki farklı noktalarda enerji bilgisi verir. Örneğin, bir ayrışma enerjisi için molekülün enerjisi yanında kısımlarının enerjileri gereklidir. b) tipi özellikler, potansiyel yüzey üzerinde tekli nokta bir elektronik seviye için bilgi gerektirir. Bunun aksine, c) tipi özellikler, farklı elektronik seviyeler için bilgi içerir.

Moleküler özelliklerin verilen sınıflandırılması ile ilgili hesaplamalarda, örneğin; a) tipi özellikler potansiyel yüzeyinde farklı noktalar için uygun enerji hesaplamalarıdır ve bu bağlamda hesaplamalar oldukça açıktır. b) ve c) tipi özelliklerin hesaplanması, analitik türev veya tepki teorisi gibi gerekli teknikleri daha fazla içermektedir [106].

3.1. Analitik Türevler İçin Moleküler Özellikler

b) tipi özellikler, bir dış katkılı moleküler sisteme karşılık tanımlanmaz. Örneğin, bir dış ε elektriksel alanda bir molekül düşünelim. Zayıf alan uygularsak bir serbest alan durumu civarında Taylor açılımı iyi bir tanımlamadır ve enerji için

$$E(\varepsilon) = E(\varepsilon = 0) + \left. \frac{dE}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon=0} \varepsilon + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2E}{d\varepsilon^2} \right|_{\varepsilon=0} \varepsilon^2 + \dots \quad (3.1)$$

türetilir. (3.1)'deki birinci mertebeden terim, ε 'de lineer terim ε 'ye göre enerjinin 1. türevini (gradyent) içerir; ikinci mertebeden terim, ε 'ye göre enerjinin 2. türevi ε 'de ikinci mertebeden terimi verir.

(3.1)'den açık şekilde enerjinin türevleri bir dış katkı için bir molekülün tanımlanan karşılığında anahtar rol oynar. Bununla beraber ilgili moleküler özelliklerde bu türevleri tanımlamak için, aynı zamanda dış alanla etkileşmenin fiziksel yönünü hesaba almak önemlidir. Bu durum açık şekilde, bir dış elektrik alanla 1. mertebe etkileşimi olan moleküler dipol moment μ , 2. mertebe etkileşimi moleküler kutuplanabilirlik α [90] gibi nicelikleri içerir.

Böylece tanımlamaları yapabiliriz:

$$\text{Dipol moment } (\mu) \cong - \left. \frac{dE}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon=0} \quad (1. \text{ türev})$$

$$\text{Kutuplanabilirlik } (\alpha) \cong - \left. \frac{d^2 E}{d\varepsilon^2} \right|_{\varepsilon=0} \quad (2. \text{ türev})$$

$$1. \text{ mertebeden yüksek kutuplanabilirlik } (\beta) \cong - \left. \frac{d^3 E}{d\varepsilon^3} \right|_{\varepsilon=0} \quad (3. \text{ türev})$$

Bu ifadelerle, bir dış elektrik alanın bileşenlerine göre enerjinin karşılığı olan türevler olarak tanımlanan belirli moleküler özellikler için hesaplama ifadeleri elde edilmiş olur.

Türev yaklaşımı diğer özellikler için genelleştirilebilir ve bu yönde birçok çeşitli atomik ve moleküler özelliklerin hesaplanmasına izin verir. Bu hesaplamalara genel bir bakış Tablo 3.1 ile verilir. Kimyasal uygulamalar için en çok önemli olan geometriksel türevlere bağlı olan olası özelliklerdir. Nükleer yer değiştirmelere göre 1. türevler, Born-Oppenheimer potansiyel yüzey üzerindeki sabit noktaların yerleşimi için esas olan çekirdek üzerindeki kuvvetleri tanımlar. Böylece denge ve geçiş durumu yapılarının tanımlanması sağlanır [107].

Nükleer koordinatlara göre 2. türevler, minimumlaştırma ve geçiş durumları gibi denge noktalarının karakterizasyonuna izin verir. Ek olarak, harmonik osilatör yaklaşımı içinde titreşim spektrumlarının kalitatif (qualitative) karakterizasyonunu

mümkün kılar. Titreşim spektrumlarını, daha kalitatif daha yüksek türevler yoluyla bulmak mümkündür (kübik ve ikinci dereceden kuvvet sabitleri) [108].

Tablo 3.1. Enerjilerin türevleri olarak hesaplanabilen moleküler özelliklerin listesi [106]

Türev	Gözlenen özellik
$\frac{dE}{d\varepsilon_i}$	dipol moment; benzer şekilde multipol momentler, elektrik alan gradyentleri, gibi.
$\frac{d^2 E}{d\varepsilon_\alpha d\varepsilon_\beta}$	kutuplanabilirlik
$\frac{d^3 E}{d\varepsilon_\alpha d\varepsilon_\beta d\varepsilon_\beta}$	birinci mertebeden yüksek kutuplanabilirlik
$\frac{dE}{dx_i}$	çekirdek üzerine kuvvetler; potansiyel yüzey üzerindeki sabit noktalar, denge ve geçiş durumu yapıları
$\frac{d^2 E}{dx_i dx_j}$	harmonik kuvvet sabitleri; harmonik titreşimsel frekanslar
$\frac{d^3 E}{dx_i dx_j dx_k}$	kübik kuvvet sabitleri; uzaklıklar için titreşim düzeltmeleri ve dönme sabitleri
$\frac{d^4 E}{dx_i dx_j dx_k dx_l}$	dördüncü dereceden (quartic) kuvvet sabitleri; titreşim frekansları için harmonik olmayan düzeltmeler
$\frac{d^2 E}{dx_i d\varepsilon_\alpha}$	dipol türevleri; harmonik yaklaşım içinde infrared şiddetleri
$\frac{d^3 E}{dx_i d\varepsilon_\alpha d\varepsilon_\beta}$	kutuplanabilirlik türevi; Raman şiddetleri
$\frac{d^2 E}{dB_\alpha dB_\beta}$	mıknatıslanabilirlik (magnetizability)
$\frac{d^2 E}{dm_{Kj} dB_\alpha}$	nükleer manyetik perdeleme tensörü; izafi NMR kaymalar
$\frac{d^2 E}{dI_{Ki} dI_{Lj}}$	dolaylı spin-spin çiftlenme sabitleri
$\frac{d^2 E}{dB_\alpha dJ_\beta}$	dönme g-tensörü; manyetik alanda dönme spektrumu
$\frac{d^2 E}{dI_{Ki} dB_\alpha}$	nükleer spin-dönme tensörü; dönme spektrumunda ince yapı
$\frac{dE}{dm_{Kj}}$	spin yoğunluğu; aşırı ince etkileşim sabitleri
$\frac{d^2 E}{dS_i dB_\alpha}$	elektronik g-tensörü

Diğer önemli sınıflama manyetik özelliklerdir. Fizik ve kimya alanında çalışanlar için, belirgin NMR kimyasal kaymalar ve karşılığı olan spin-spin çiftlenim sabitleri oldukça ilginçtir. Ayrıca, teorik yaklaşımlar; manyetizabilitelerin, spin-dönme sabitlerinin, dönme g-tensörlerinin [109] ve bununla birlikte ESR spektroskopisinden elde edilebilen parametrelerin [110] hesaplanmasına izin verir.

3.2. Manyetik Özellikler

Bir molekülün manyetik özellikleri arasında, molekülün NMR spektrumunu karakterize eden parametreler özellikle fizik ve kimya alanında çalışanlar için ilgi çekicidir. NMR kimyasal kaymalar ve aynı zamanda dolaylı spin-spin çiftlenim sabitlerinin kuantum kimyasal hesaplamaları çok önemlidir. Çünkü deneysel NMR spektrumun işaretlenmesi açık değildir.

Analitik türev teorisi, manyetik özelliklerin etkili hesaplanması için ana ön koşuldur. Magnetizabilitayı enerjinin manyetik alana göre 2. türevi, NMR kimyasal kayma manyetik alan ve nükleer manyetik dipol momente göre karışımın türevi ve dolaylı spin-spin çiftlenim sabitleri karşılığı olan nükleer spinlere göre 2. türevi verir (Tablo 3.1).

3.2.1 Kalitatif tartışma

Önce gerçek hesaplama durumları tartışılır. Kimyasal perdeleme etkisinin kalitatif bir resmini vermek uygundur. Bu amaç için bir \vec{B} dış manyetik alanda \vec{I}_K spinli K çekirdeği dikkate alınır. İlgili spin manyetik dipol momenti

$$\vec{m}_K = \gamma_K \vec{I}_K \quad (3.2)$$

şeklinindedir. Burada γ_K jromanyetik oranı verir. Manyetik moment \vec{m}_K doğrudan (3.3)'ün enerji düzeltmesine götüren dış manyetik alanla etkileşir:

$$\Delta E = -\vec{m}_K \cdot \vec{B} \quad (3.3)$$

Bu yalnızca katkı olsaydı, NMR spektroskopisi farklı kimyasal çevrelerde çekirdekler arasında ayırt edilemezdi.

Eğer elektronik hareket açık şekilde hesaplanabilirse kimyasal kaymaların nedeni anlaşılabilir. Özellikle, Biot-Savart yasasına göre, her bir akım bir manyetik alan oluşturur. Bir elektronik akımı (serbest-alan durumu hariç) indükleyen bir dış manyetik alan dikkate alınır. İndüklenmiş alan akımla orantılıdır ve akımda dış manyetik alanla orantılıdır. İndüklenmiş manyetik alan dış manyetik alanla 1. mertebeden orantılıdır. K çekirdeğinin pozisyonunda, indüklenmiş alan böylece σ_K kimyasal perdeleme tensörü ile

$$\vec{B}_{ind} = -\sigma_K \vec{B} \quad (3.4)$$

olarak yazılabilir. Burada σ_K kimyasal perdeleme tensörüdür, \vec{B}_{ind} , \vec{B} 'ye paralel veya anti paralel olması gerekli değildir.

K çekirdeğinde toplam manyetik alan iç ve dış manyetik alanların toplamı olarak verilir:

$$\vec{B}_{lokal} = \vec{B} + \vec{B}_{ind} \quad (3.5)$$

Enerji düzeltmesi ve dış manyetik alan \vec{B} 'nin varlığında enerji seviyelerinin yarılması

$$\Delta E = -\vec{m}_K \cdot \vec{B}_{lokal} \quad (3.6)$$

$$= -\vec{m}_K (1 - \sigma_K) \vec{B} \quad (3.7)$$

şeklinde olur. (3.7) NMR spektroskopisinde [111] kullanılan etkin Hamiltoniyen H_{NMR} 'de perdeleme terimine benzerdir. Perdeleme terimi, spinlerin çiftlenimini tanımlayan 2. terim ile H_{NMR} 'de eklenir. Böylece NMR spektrumunda çoklu yapı için güvenilir olur.

Etkin NMR Hamiltoniyen, spektrumları elde etmek için veya deneysel spektrumlardan, ilgili NMR parametreleri çıkarmak için sık sık kullanılır. Burada ilgili NMR parametreleri yani daha fazla bilgi olmaksızın verilen bir molekül için perdeleme tensörlerinin ve spin-spin çiftlenim sabitlerinin hesaplanması amaçlanmaktadır.

Çoğu durumlarda izotropik perdeleme

$$\sigma_K = \frac{1}{3} \text{Tr}(\sigma_K) \quad (3.8)$$

ile verilir. Aynı zamanda bağlı kaymalar da

$$\delta = \sigma_{ref} - \sigma_K \quad (3.9)$$

olur. Bağlı kaymalar δ bir referans bileşiğin σ_{ref} perdelemesine (örneğin, ^1H ve ^{13}C durumunda TMS'ye göre) göre verilir. Bunun yanında, kimyasal perdeleme tam olarak ölçülebilen oldukça küçük bir etkidir, boyutsuz perdeleme sabitleri genellikle ppm (part per million)'de verilir.

3.2.2. Enerjinin 2. türevi olarak perdelemeler

Kimyasal perdeleme etkisinin temel fiziksel açıklamasını takiben, açık şekilde gösterilir ki perdeleme tensörü baştan sona kuantum kimyasal hesaplamaların mevcudiyetini gerektiren bir elektronik özelliktir. (3.7)'den açık şekilde perdeleme tensörü uygun katkılar olarak nükleer manyetik moment ve manyetik alanla 2. mertebeden bir karşılığı olan özelliktir. Bundan dolayı, perdeleme tensörü hesaplaması (3.10) ile verilen elektronik enerjinin 2. türevi olarak elde edilebilir:

$$\sigma_{ij}^K = \left(\frac{d^2 E}{dB_j dm_{Ki}} \right)_{\vec{B}, \vec{m}_K = 0} \quad (3.10)$$

Diğer bir ifadeyle, (3.7)'de verilen enerji düzeltmesi \vec{B} ve \vec{m}_K 'ya göre moleküler enerjinin Taylor açılımındaki karşılığı olan ikinci dereceden terim olarak dikkate alınabilir:

$$E(\vec{B}, \vec{m}_K) = E(0) + \sum_j \sum_i \left(\frac{d^2 E}{dB_j dm_{Ki}} \right)_{\vec{B}, \vec{m}_K=0} B_j m_{Ki} + \dots \quad (3.11)$$

3.2.3. Bir manyetik alanın varlığında moleküler Hamiltoniyen

Tüm moleküler özellik hesaplamaları için ilk olarak katkılanmış Hamiltoniyeni açıkça belirtmek esastır. Bu birçok özellik için yol gösterici bir iştir. Fakat manyetik alanın varlığında bu bazı zorlukları ortaya çıkarır.

Bir dış manyetik alanın varlığında, elektronik Hamiltoniyende bir elektronlu sistemin hesaba alınması yeterlidir ve bu çok elektronlu sisteme genelleştirilebilir.

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad (3.12)$$

eşitliğinde \vec{p} momentum operatörünün mekaniksel karşılığıyla yer değiştirmesi gereklidir. Bu durum,

$$\vec{p} \rightarrow \vec{\pi} = \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}) \quad (3.13)$$

ile verilir. Burada e temel yük (elektronun yükü -e), c ışık hızı ve elektromanyetik alanın teoriksel tanımı için temel niceliği temsil eden skaler potansiyel $\phi(\vec{r})$ ile birlikte tanımlanan \vec{A} vektör potansiyeli gösterir. Burada Gaussian birim sistemi [112] kullanılır.

Manyetik alan, vektör potansiyeli \vec{A} ile

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \quad (3.14)$$

şeklinde tanımlanır. (3.14)'den vektör potansiyel, Hamiltoniyen'de manyetik etkileşmeleri açıkça belirtmek için yeterlidir.

(3.13) ile verilen durumun gerçekleşmesi, bir dış manyetik alanda bir elektronun Hamiltoniyeni

$$H = \frac{(\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A})^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad (3.15)$$

şeklinde olur. Manyetik alanı statik olarak dikkate almak yeterlidir:

$$\vec{B} = \text{sabit} \quad (3.16)$$

Vektör potansiyeli \vec{A} 'da,

$$\vec{A} = \frac{1}{2}(\vec{B} \times \vec{r}) \quad (3.17)$$

ile tanımlanır. Vektör potansiyeli için

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0 \quad (3.18)$$

şeklinde Coulomb ayarı uygundur. (3.15)'teki Hamiltoniyeni tekrar aşağıdaki şekilde yazabiliriz:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p} + \frac{e^2}{2mc^2} A^2 + V(\vec{r}) \quad (3.19)$$

Burada $\vec{\pi}$, \vec{r} konumu için kanoniksel konjuge momentum olmamakla birlikte \vec{p} kanoniksel konjuge momentumdur. Böylece \vec{p} operatörü konum gösteriminde $-i\hbar\vec{\nabla}$ ile verilir.

(3.17) ifadesi (3.19)'da yerine yazılırsa Hamiltoniyen için

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{ie\hbar}{2mc}\vec{B}\cdot(\vec{r}\times\vec{\nabla}) + \frac{e^2}{8mc^2}[(\vec{B}\cdot\vec{B})(\vec{r}\cdot\vec{r}) - (\vec{B}\cdot\vec{r})(\vec{B}\cdot\vec{r})] + V(\vec{r}) \quad (3.20)$$

elde edilir. Böylece Hamiltoniyenin B_i 'ye göre 1. ve 2. türevi için

$$\frac{\partial H}{\partial B_i} = -\frac{ie\hbar}{2mc}(\vec{r}\times\vec{\nabla})_i \quad (3.21)$$

ve

$$\frac{\partial^2 H}{\partial B_i \partial B_j} = \frac{e^2}{4mc^2}[(\vec{r}\cdot\vec{r})\delta_{ij} - r_i r_j] \quad (3.22)$$

olur. Manyetik momentlere göre vektör potansiyelin eklenilmesi göz önüne alınırsa,

$$\vec{A} = \frac{\vec{m}_K \times (\vec{r} - \vec{R}_K)}{|\vec{r} - \vec{R}_K|^3} \quad (3.23)$$

yazılır. m_K 'ya göre H 'nin türevi

$$\frac{\partial H}{\partial m_{Kj}} = -\frac{ie\hbar}{mc} \frac{[(\vec{r} - \vec{R}_K) \times \vec{\nabla}]_j}{|\vec{r} - \vec{R}_K|^3} \quad (3.24)$$

ile verilir. B_i ve m_K 'ya göre karışımın türevi için aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\frac{\partial^2 H}{\partial B_i \partial m_{kj}} = \frac{e^2}{2mc^2} \frac{\vec{r} \cdot (\vec{r} - \vec{R}_K) \delta_{ij} - r_j (\vec{r} - \vec{R}_K)_i}{|\vec{r} - \vec{R}_K|^3} \quad (3.25)$$

(3.21) ve (3.24)'ten, eğer alışılmış gerçek fonksiyonlar kullanılırsa $\partial H / \partial B_i$ 'nin ve $\partial H / \partial m_{kj}$ 'nin matris elemanları açık şekilde imajener olduğu görülür. Bu durum, manyetik özelliklerin bir sonlu-alan hesaplamasında kompleks dalga fonksiyonu parametrelerinin gerekliliğini açıklar. Başka bir deyişle, tüm matris elemanlarının analitik hesaplanması durumu sıfır-alan sınırında değerlendirilir. Böylece, ya gerçek yada katıksız şekilde imajenerdir. i tüm imajener niceliklerin dışında faktöre edilebildiği için gerçek aritmetik yeterlidir. Yalnızca zorluk “gerçek” katkılar için simetrik olan matrislere göre ortaya çıkar:

$$\left\langle \mu \left| \frac{\partial H}{\partial x} \right| \nu \right\rangle = \left\langle \nu \left| \frac{\partial H}{\partial x} \right| \mu \right\rangle \quad (3.26)$$

“İmajener” katkılar için (örneğin, manyetik alan) antisimetriktir:

$$\left\langle \mu \left| \frac{\partial H}{\partial B_i} \right| \nu \right\rangle = \left(\left\langle \nu \left| \frac{\partial H}{\partial B_i} \right| \mu \right\rangle \right)^* = - \left\langle \nu \left| \frac{\partial H}{\partial B_i} \right| \mu \right\rangle \quad (3.27)$$

3.2.4. Manyetik özelliklerin hesaplanmasında ayar-orijine (gauge-origin) bağımlılık

Manyetik özelliklerin hesaplanmasında ayar (gauge)-değişmezliği (veya ayar-orijin “gauge” bağımsızlığı) problemi Hamiltoniyen’de manyetik etkileşmelerin tanımlanması için \vec{A} vektör potansiyeli’nin kullanılmasından dolayı ortaya çıkar. \vec{A} , sadece (3.14) ile verilen manyetik alan tanımlanırken; verilen bir \vec{B} manyetik alan için \vec{A} ’nın seçimi tek değildir. Bunun sebebi karşılık gelen manyetik alan değişmeksizin \vec{A} için keyfi skaler fonksiyonun gradyentinin eklenmesine izin veren (3.14)’teki $\vec{\nabla}$ operatörüdür. Statik bir homojen alan için, örneğin vektör potansiyel aşağıdaki şekilde seçilebilir:

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{B} \times (\vec{r} - \vec{R}_o) \quad (3.28)$$

Burada keyfi bir parametre olan \vec{R}_o ayar orijini. \vec{A} 'nın seçimindeki serbestlik, yani önemsiz ana kaynağa sahip olan sabitlenmiş ayarda \vec{B} gözlenebilir nicelik tek olarak tanımlanır. Bununla beraber belirtmek gerekir ki, verilen bir \vec{B} için ayar seçimindeki serbestlik Hamiltoniyen içinde keyfi bir parametre olan \vec{R}_o ayar orijini ortaya çıkarır.

Temel fiziksel yasalar gerektiren gözlenebilir nicelikler için değerler ayar veya ayar orijini seçiminden bağımsız olmalıdır. Bu durum, ayar değişmezliği (veya bizim özel durumdaki gibi ayar bağımsızlığı) olarak bilinir. Hamiltoniyenler farklı olarak yalnızca \vec{R}_o 'da benzer fiziksel özellikler ile benzer fiziksel sistem tanımlar. Sonraki değerler için, bu yüzden ayar değişmezliği durumların orijini tam olarak \vec{R}_o 'a bağlı olamaz. Bununla beraber ayar değişmezliği sadece gözlenebilir nicelikler için talep edilir ve dalga fonksiyonu gibi gözlenemeyen nicelikler için talep edilmez. Sonraki ayar değişmezliği için zorla kabul ettirilemez.

Açıkça belli ki (ve daha fazla bilgi için kaynak 113'e bakınız), Schrödinger eşitliğinin tam çözümü için ayar değişmezliğinin gerekliliği uygundur. Tam çözümlerden hesaplanan tüm özellikler tek olarak tanımlanır. \vec{R}_o ayar orijinin bağımsızlığının olması gerekir. Aynı zamanda (ayrılmış her bir durum için tartışılabilir olmasına rağmen) ayar değişmezliğinin, Schrödinger eşitliğinin yaklaşık çözümü için gerekli şekilde güvenilir olmadığı açıktır. Bu kuantum kimyası için büyük bir problemdir.

Gerçekten, bilinen kuantum kimyasal yaklaşımların hiçbirinin manyetik özellikler için ayar değişmezliği sonuçlarını sağlamadığı kolayca gösterilir. Bu eksikliğin nedeni, moleküler orbitaller (yaygın şekilde LCAO yaklaşımı olarak bilinen) için kullanılan sınırlı-temel set kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Problemi göstermek için, Tablo 3.2 farklı temel setler ve farklı ayar orijinleri kullanılarak HF-SCF'de

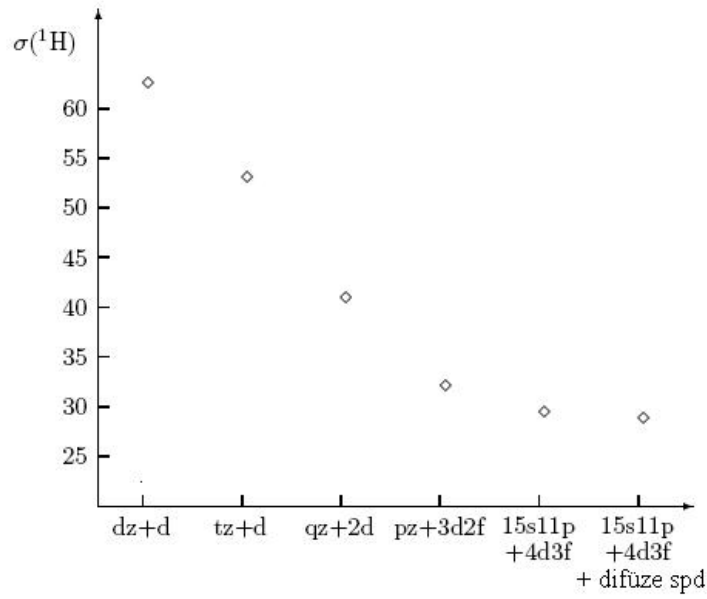
hesaplanan hidrojen florür'de ^1H perdeleme sabiti için sonuçlarını içerir. Sonuçların üç ayar orijini için farklı olduğu açıktır. Ayrıca, daha büyük uyumsuzlukların, daha küçük ve daha fazla eksik (tamamlanmamış) temel setler için ortaya çıktığı görülür. Tam HF hesaplamaları, ayar orijini bağımsızlığı sonuçlarını sağlayacaktır. Problem temel set genişlemesi içindir ve HF yaklaşımı için değildir.

Tablo 3.2. Farklı temel setler ve farklı ayar orijinleri kullanılarak HF-SCF'de hesaplanan hidrojen florür için ^1H perdeleme sabitleri (ppm) [106]

Temel set	Ayar orijini (gauge origin)		
	Kütle merkezi	Florür	Hidrojen
dz+d	29.3	27.6	60.1
tz+d	28.4	27.2	50.8
qz+2d	27.7	27.0	40.4

Hesaplama sonuçlarının ayar bağımlılığı ile problem onların artık benzersiz tanımlanmamasıdır. Manyetik özelliklerin hesaplanan değerleri keyfi biçimde çözülebilen bir parametreye (veya parametrelere) bağlıdır. Bununla beraber ayar-bağımlılık problemi şimdiye kadar verilen tartışmadan beklenildiği gibi daha fazla karışıktır. Tek tip sonuçlara basit şekilde sabitlenmiş ayar orijini ile ulaşılabileceği varsayılır (Örneğin, dikkate alınan molekülün kütle merkezi için). Tabii ki, böyle bir seçim tek tip sonuçları garanti edecektir, fakat manyetik özelliklerin hesaplanmasında ayar problemi ile bağdaştırılan temel problem yeniden çözülemez.

Manyetik özelliklerin hesaplanmasında ciddi problem sonuçların yavaş temel set yakınsamasıdır. Şekil 3.1 hidrojen florür'ün durumunda ^1H perdeleme için yakınsamayı gösterir. Daha geniş temel setlerin güvenilir sonuçları elde etmek için gerekli olduğu görülür. Temel set sınırı için yakınsama diğer çoğu moleküler özelliklerin hesaplanmasından çok daha yavaştır. Özellikle, standart temel setler manyetik özelliklerin güvenilir hesaplaması için yetersizliği ortaya çıkarır.



Şekil 3.1. Hidrojen Florür'ün ^1H perdeleme sabitinin hesaplanmasında temel set yakınsaması. Tüm hesaplamalar hidrojende ayar orijini ile gerçekleştirilir [106].

Atomlar için çekirdeğin konumu bir doğal ayar orijini temsil eder. Bu seçimle, manyetik etkileşmelerin sonlu-temel temsil edilmesinde bir problem ortaya çıkmaz. Genellikle, çekirdek konumunda merkezlenen küresel Gaussianlar,

$$\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p} \quad (3.29)$$

şeklindeki açısal momentum için öz fonksiyonlardır. Ayar orijinin kaydırılıp kaydırılmaması benzer durum değildir ve artık çekirdeğin konumuyla çakışmaz. Bu durumda, açısal momentum, yer değiştiren ayar orijinine göre tanımlanır:

$$\vec{l}_O = (\vec{r} - \vec{R}_O) \times \vec{p} \quad (3.30)$$

(3.30)'a $|\chi_\mu\rangle$ temel fonksiyonu uygulanırsa

$$\vec{l}_O |\chi_\mu\rangle = \vec{l} |\chi_\mu\rangle - \vec{R}_O \times \vec{p} |\chi_\mu\rangle \quad (3.31)$$

elde edilir. (3.31)'in 2. terimi Gaussian temel fonksiyonun basit bir farkını içerir ve böylece artırılan veya azaltılan açısal momentum kuantum sayıları ile temel fonksiyonlara rehberlik eder. Buna göre $|\chi_\mu\rangle$ 'nun bir uygun temel setle temsil edilmesi, daha yüksek açısal momentum fonksiyonlarının eklenilmesini gerektirir (bir s fonksiyonu için yerine geçen p fonksiyonu, bir p fonksiyonu için yerine geçen d fonksiyonu gibi). Bu terimin doğru temsil edilmesi genellikle sağlanamayan bir tam atomik orbital (AO) temel fonksiyonu gerektirir. Çekirdekten ayar orijinin kayması sonucu ile manyetik etkileşmelerin tanımlanması bozulur. Bozulmalar yer değiştirmenin büyüklüğüyle artar.

3.2.5. Yerel ayar orijini (Local gauge origin) metotları

Yukarıdaki tartışmalardan, çekirdeklerin atomlar için en iyi ayar orijini olduğu açıkça görülür. Bununla beraber benzer bir doğal ayar orijini moleküller için mevcut değildir. Aynı zamanda yukarıdaki tartışmalardan da, tekli ayar orijini moleküler hesaplamalar için yetersiz olduğu açık bir şekilde bellidir. Bir molekülün çeşitli kısımlarına ait vasıfları tanımlama, onların ayar orijine uzaklığına bağlıdır. Tekli ayar orijini tüm moleküler kısımlar için mümkün olduğunca en iyisi olabilmelidir, bu durumun dışında manyetik etkileşmelerin sonuçlarının tanımlanması dengesiz olur. Sadece bu problemin üstesinden gelmek için uygulanabilir yol, dış manyetik alan için ayar orijininin daha fazla kullanılmasını içerir. Daha fazla tekniksel doğrulama içermesine rağmen yerel veya dağılmış ayar orijinlerinin arkasındaki iddia basittir. Yerel ayar orijinleri önce molekül içinde yerel kısımların (veya daha fazla özel moleküler dalga fonksiyonu olabilmesi için) ayrılmaları için gereklidir. Her bir kısım için tek tek ayar orijini en iyi mesafede seçilmelidir. Eğer kısımlar molekülde çeşitli atomlar için işaretlenebilirse uygun çekirdek pozisyonu olabilir, örneğin ayar orijini için iyi bir seçim.

Yerel ayar orijini tüm moleküler kısımların içinde eşit olarak iyi tanımlandığı zaman bir dengelenmiş tanımlama ifadesi elde edilir. Böylece manyetik etkileşmelerin “iyi” tanımlanması garantiye alınır. Ayar orijini için her bir yerel kısmın en iyi şekilde seçimi mümkündür.

Yerel ayar orijinlerinin tanımlı olma düşüncesinin gerçekleşmesi için ayar orijinlerini oluşturmak gereklidir. Ayar orijinin \vec{R}_o 'dan \vec{R}'_o 'ye kayması, ayar dönüşümü olarak adlandırılan teoriksel tanımlamaya götürür. Bir elektron sistemi için uygun eşitlikler

$$\Psi \rightarrow \Psi' = \exp(-\Lambda(\vec{r}))\Psi \quad (3.32)$$

$$\hat{H} \rightarrow \hat{H}' = \exp(-\Lambda(\vec{r}))\hat{H} \exp(\Lambda(\vec{r})) \quad (3.33)$$

şeklinde yazılır. Ayar faktörü

$$\Lambda(\vec{r}) = \frac{ie}{2c\hbar} [(\vec{R}'_o - \vec{R}_o) \times \vec{B}] \cdot \vec{r} \quad (3.34)$$

şeklinde tanımlanır. Hausdorff formülü kullanılarak H' Hamiltoniyen'in açılımı,

$$H' = H + [H, \Lambda] + \frac{1}{2} [[H, \Lambda], \Lambda] + \dots \quad (3.35)$$

$$= H - \frac{ie\hbar}{2mc} \vec{B} \cdot ((\vec{R}_o - \vec{R}'_o) \times \vec{\nabla}) + \dots \quad (3.36)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) - \frac{ie\hbar}{2mc} \vec{B} \cdot ((\vec{r} - \vec{R}'_o) \times \vec{\nabla}) + \dots \quad (3.37)$$

ile verilir. Burada, H' \vec{R}_o yerine \vec{R}'_o 'de ayar orijini (gauge origin) ile Hamiltoniyeni verir.

Yerel ayar orijinleri vermek için ayar dönüşümleri düşüncesinin genişletilmesi gerekir. Bu genişletmeye, daha genel ayar dönüşümlerin sunulmasıyla kolayca ulaşılır:

$$\sum_A \exp(\Lambda_A(\vec{r})) \hat{P}_A \quad (3.38)$$

Burada \hat{P}_A , yerel kısım üzerine bir iz düşümü temsil eder ve $\exp(\Lambda_A(\vec{r}))$ bir A ayar dönüşüm orijini için seçildi. (3.38)'de gösterilen geçerli bir ayar dönüşümü tanımlanır ve tüm fiziksel gözlemler Shrödinger eşitliğin tam çözümü için değişmediğine dikkat edilmelidir. Genel olarak, izdüşümü için

$$\sum_A \hat{P}_A = 1 \quad (3.39)$$

gereklidir. Aynı zamanda, çok elektronlu sistem için uygun ayar dönüşümü

$$\prod_{\alpha=1}^N \exp(\Lambda_A(\vec{r}_\alpha)) \hat{P}_A^\alpha \quad (3.40)$$

ile verilir. Burada α , elektronu gösterir ve \hat{P}_A^α , uygun izdüşümdür.

(3.38)'in devamında, bir elektron seviyesinde yerel kısmı tanımlamak çok uygundur. Atomik ve moleküler orbitallerle tanımlanan dalga fonksiyonu için bu dalga fonksiyonunun oluşmasını sağlayan bir elektron fonksiyonlarının her biri için doğal olarak ayar orijinleri ortaya çıkarır. Uygun metotlar, yani, IGLO [114,115], LORG [116] ve GIAO [117-120], NMR kimyasal kayma hesaplamaları (IGLO ve GIAO yaklaşımları magnetizebilite'nin etkin hesaplanması için uygundur) için son zamanlarda yaygın bir şekilde kullanılır.

IGLO ve LORG her ikisi moleküler orbitaller için tek tek ayarlar üzerine temel oluşturur. Bununla beraber standart HF orbitalleri genellikle yerel değildir. Onlar bir yerel ayar orijini yaklaşımı için uygun değildir. O yüzden, lokalize edilmiş doldurulmuş orbitalleri [121-123] belirtmek ve onlar için her bir dönüşümü tanımlamak zorunludur. Bu tam olarak ne Kutzelnigg ve Schindler [114,115] yerelleşmiş orbital (IGLO) yaklaşımı ve ne de Bouman Hansen'in yerelleşmiş orbital/yerel orijin (LORG) için yapılıdır.

Lokalize edilen orbitallerin gereksinimi dezavantaj olarak düşünülürse, atomik orbitallerle (lokalize edilen niceliklerin yapımıyla) ve onların her biri için ayrı ayrı

ayar orijini atamak daha doğal ortaya çıkar. Yerel ayar orijinlerin seçimi son zamanlarda ayar-içeren atomik orbital (GIAO) (GIAO metodu bazı kere aynı zamanda London atomik orbital (LAO) yaklaşımı diye isimlendirilir) yaklaşımı olarak bilinen duruma kılavuzluk eder. GIAO yaklaşımı, manyetik özelliklerin hesaplanması için standart olmuştur.

3.2.6. GIAO yaklaşımı

GIAO yaklaşımı [117-120], atomik orbitaller $|\chi_\mu\rangle$ için yerel ayar orijinlerinin seçimini içerir. Özellikle bunun anlamı atomik orbitallerde merkezlenmiş karşılığı olan çekirdeklerde “doğal” ayar orijini olarak seçilir.

Yerel ayar orijinleri düşüncesi içinde, GIAO yaklaşımı takip edilen ayar dönüşümü üzerine temel oluşturur:

$$\sum_{\mu} \exp(\Lambda_{\mu}(\vec{r})) \hat{P}_A \quad (3.41)$$

$|\chi_\mu\rangle$ üzerine izdüşüm

$$\hat{P}_\mu = \sum_{\nu} |\chi_\mu\rangle S_{\mu\nu}^{-1} \langle \chi_\nu| \quad (3.42)$$

ile tanımlanır. Ayar faktörü de

$$\Lambda_{\mu}(\vec{r}) = \frac{ie}{2c\hbar} [(\vec{R}_{\mu} - \vec{R}_O) \times \vec{B}] \cdot \vec{r} \quad (3.43)$$

şeklinde verilir. \vec{R}_O , Hamiltoniyende orijinal ayar orijini ve \vec{R}_{μ} , $|\chi_\mu\rangle$ temel fonksiyonun merkezidir. (3.43)'te verilen ayar faktörleri açıkça \vec{R}_O 'dan \vec{R}_{μ} 'ye ayar orijinin bir kaymasını tanımlar. (3.42)'deki izdüşüm, AO'ların ortogonal olmayan durumunu açıklamak için biraz daha kapsamlıdır.

(3.41)'den (3.43)'e GIAO yaklaşımı Gauss'un tanımlanmasını verirken, farklı bir eşsiz tanımlama yöntemi daha yaygındır [120]. (3.32) ve (3.33) ayar dönüşümlerini tanımlayan eşitliklerdir. Bu eşitliklerde, faz faktörleri (ayar dönüşümlerin) Hamiltoniyen'de ya da dalga fonksiyonu için tayin edilip edilemeyeceği bazı serbestlikler vardır. Böylece GIAO yaklaşımının yorumlanması için (3.32) ve (3.33) iki mümkün tekliftir. İlki, yerel dönüşümü uygulamak ve değiştirilen bir Hamiltoniyen için, fakat değişmeyen dalga fonksiyonu ile çalışmak içindir. Daha sonra standart atomik orbitaller aynı alışımlı şekilde tanımlanır. İkincisi, mümkün ayrılmalarda Hamiltoniyen değişmedi, fakat dalga fonksiyonlarını tanımlamak için ek faz faktörleri (ayar dönüşümlerinden olanlar) eklenir. Özellikle, ikinci durum AO'lar için ek faz faktörleri eklemek ve GIAO yaklaşımını tanımlamak için uygun olduğu ortaya çıkmaktadır. Öyle ki, manyetik özelliklerin hesaplanması, genellikle alan-bağımsız $|\chi_\mu(0)\rangle$ fonksiyonlar yerine pertürbasyon-bağımlı temel fonksiyonlarda

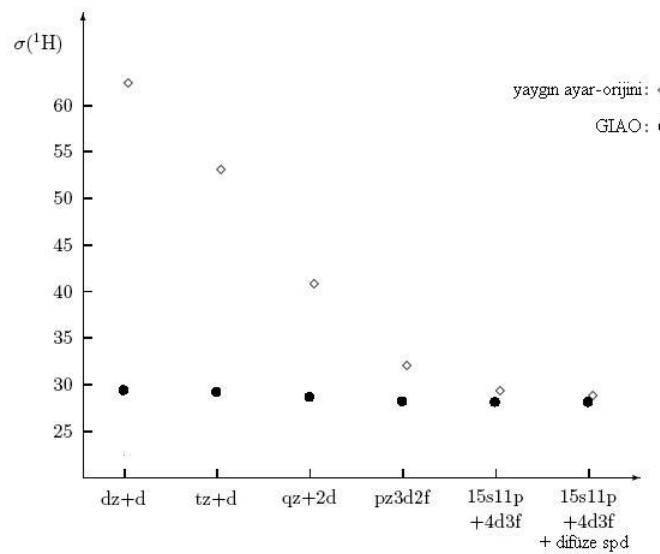
$$|\chi_\mu(\vec{B})\rangle = \exp\left(-\frac{ie}{2c\hbar}(\vec{B} \times [\vec{R}_\mu - \vec{R}_O]) \cdot \vec{r}\right) |\chi_\mu(0)\rangle \quad (3.44)$$

ile gerçekleştirilir. Eşitlik (3.44)'ün alan-bağımlı temel fonksiyonları literatürde ayar-içeren atomik orbitaller [(dikkat edilmesi gerekir ki, GIAO'lar orijinal olarak ayar-değişmezliği veya ayar-bağımsız atomik orbitaller biraz yanıltıcı tarzda isimlendirildi. Bouman ve Hansen [116] tarafından önerilen isim, ayar-içeren atomik orbitaller 90. yılların başlarından beri standart olmuştur)] veya London orbitalleri olarak tanımlanır.

Şimdi ayar orijin problemi için uygun bir çözüm sağlayan GIAO'ların bazı detaylarını tartışacağız. Birinci görüş, yerel ayar orijini, yani yerel ayar orijinlerinde bir yaklaşım olarak GIAO yaklaşımının tanımlanması, AO'lar için verilir. Ayar orijin problemi burada en iyi bir yönde sabitlenmiş ayar ile çözülür. Bu ilk tek tip sonuçları sağlar ve ikinci hızlı temel set yakınsamasını garanti eder. Her bir AO'lar için uygun ayar kullanılır. Fakat burada ayar değişmezliği teriminden kaçınıldı. Ayar problemi yalnızca çok özel bir yönde sabitlenmiş ayar ile çözüldü. Bununla beraber orijinal

ayar sonuçları (yaygın ayar orijini \bar{R}_o ile karakterize edilen) ve gerçekten ayar orijinden bağımsız sonuçlar hakkında bilgi vermek uygun olur. Bu bağlamda, manyetik özellikler için sonuçlar \bar{R}_o 'dan bağımsızdır. İkinci görüş, pertürbayon-bağımlı temel fonksiyonları ifade eder. Burada, temel fonksiyonların kullanımı, manyetik alanın varlığında dalga fonksiyonunun uygun davranışına olanak sağlar. Ayar-orijininin bağımsız sonuçlar elde edilir. Bütün temel fonksiyonlar özellikle seçilen ayar için (ayar orijini \bar{R}_o , GIAO'ların tanımlanmasında ortaya çıkar) uygun hale getirilir. Ayar değişmezliği garanti edilemez, değişmezlik sadece ayar orijini \bar{R}_o 'da kaymaları garanti eder. Hızlı temel set yakınsaması başarılıdır, çünkü GIAO'lar bir tarz da oluşturulur ki, onlar uygun AO sıfıncı-mertebe düzeltmesini [124] sağlayan manyetik alanın varlığında tam birinci-mertebe çözümleri sağlar. GIAO'ların zaten dalga fonksiyonu üzerine manyetik alan katkısının büyük etkisini dikkate aldığı tartışılabilir ve MO katsayılarında geri kalan düzeltmeler, CI (configuration-interaction) katsayıları veya CC (coupled-cluster) büyüklükleri ve standart teknikler içinde kolay şekilde tanımlanır.

Perdeleme sabitlerin GIAO hesaplamalarında hızlı temel set yakınsaması Şekil 3.2'de gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Hidrojen Florür'ün ^1H perdeleme sabitinin yaygın ayar-orijini ve GIAO hesaplamasında temel set yakınsamasının karşılaştırılması [106]

Alan-bağımlı temel fonksiyonların Şekil 3.1 ve 3.2’de açıklanan bazı tekniksel durumları üzerine bir tartışma eklenir. Temel fonksiyonlar açık şekilde \vec{B} manyetik alana bağlıdır. Alışılmış katkılanmamış bir ve iki elektron integrallerinin farkı olan ekstra terimler içerir. Bir klasik yaklaşım

$$\left(\frac{\partial \langle \chi_\mu | h | \chi_\nu \rangle}{\partial B_i} \right)_{\text{yakınsama}} = -\frac{ie\hbar}{2mc} \langle \chi_\mu | (\vec{r} \times \vec{\nabla})_i | \chi_\nu \rangle \quad (3.45)$$

$$\left(\frac{\partial \langle \chi_\mu | h | \chi_\nu \rangle}{\partial m_{Ki}} \right)_{\text{yakınsama}} = -\frac{ie\hbar}{mc} \langle \chi_\mu | \frac{[(\vec{r} - \vec{R}_K) \times \vec{\nabla}]_i}{|\vec{r} - \vec{R}_K|^3} | \chi_\nu \rangle \quad (3.46)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \langle \chi_\mu | h | \chi_\nu \rangle}{\partial B_i \partial m_{Kj}} \right)_{\text{yakınsama}} = \frac{e^2}{2mc^2} \langle \chi_\mu | \frac{[\vec{r} \cdot (\vec{r} - \vec{R}_K) \delta_{ij} - \vec{r}_i \cdot (\vec{r} - \vec{R}_K)]_j}{|\vec{r} - \vec{R}_K|^3} | \chi_\nu \rangle \quad (3.47)$$

şeklinde uygun integralleri gerektirir. B üzerine temel fonksiyonların bağlı olması aşağıdaki ekstra integrallere rehberlik eder:

$$\left(\frac{\partial \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle}{\partial B_i} \right)_{GIAO} = \left\langle \frac{\partial \chi_\mu}{\partial B_i} | \chi_\nu \right\rangle + \left\langle \chi_\mu | \frac{\partial \chi_\nu}{\partial B_i} \right\rangle \quad (3.48)$$

$$\left(\frac{\partial \langle \chi_\mu | h | \chi_\nu \rangle}{\partial B_i} \right)_{GIAO} = \left(\frac{\partial \langle \chi_\mu | h | \chi_\nu \rangle}{\partial B_i} \right)_{\text{yakınsama}} + \left\langle \frac{\partial \chi_\mu}{\partial B_i} | h | \chi_\nu \right\rangle + \left\langle \chi_\mu | h | \frac{\partial \chi_\nu}{\partial B_i} \right\rangle \quad (3.49)$$

$$\left(\frac{\partial \langle \chi_\mu | h | \chi_\nu \rangle}{\partial m_{Ki}} \right)_{GIAO} = \left(\frac{\partial \langle \chi_\mu | h | \chi_\nu \rangle}{\partial m_{Ki}} \right)_{\text{yakınsama}} \quad (3.50)$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial^2 \langle \chi_\mu | h | \chi_\nu \rangle}{\partial \mathbf{B}_i \partial m_{Kj}} \right)_{GIAO} &= \left(\frac{\partial^2 \langle \chi_\mu | h | \chi_\nu \rangle}{\partial \mathbf{B}_i \partial m_{Kj}} \right)_{yakınsama} \\
&= -\frac{i\hbar}{mc} \left\langle \frac{\partial \chi_\mu}{\partial \mathbf{B}_i} \left| \frac{[(\vec{r} - \vec{R}_K) \times \vec{\nabla}]_j}{|\vec{r} - \vec{R}|^3} \right| \chi_\nu \right\rangle \\
&= -\frac{i\hbar}{mc} \left\langle \chi_\mu \left| \frac{[(\vec{r} - \vec{R}_K) \times \vec{\nabla}]_j}{|\vec{r} - \vec{R}|^3} \right| \frac{\partial \chi_\nu}{\partial \mathbf{B}_i} \right\rangle
\end{aligned} \tag{3.51}$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial \langle \chi_\mu \chi_\nu | \chi_\sigma \chi_\rho \rangle}{\partial \mathbf{B}_i} \right)_{GIAO} &= \left\langle \frac{\partial \chi_\mu}{\partial \mathbf{B}_i} \chi_\nu \right| \chi_\sigma \chi_\rho \right\rangle + \left\langle \chi_\mu \frac{\partial \chi_\nu}{\partial \mathbf{B}_i} \right| \chi_\sigma \chi_\rho \right\rangle \\
&+ \left\langle \chi_\mu \chi_\nu \left| \frac{\partial \chi_\sigma}{\partial \mathbf{B}_i} \right| \chi_\rho \right\rangle + \left\langle \chi_\mu \chi_\nu \right| \chi_\sigma \frac{\partial \chi_\rho}{\partial \mathbf{B}_i} \right\rangle
\end{aligned} \tag{3.52}$$

Uzun süredir, etkin hesaplama ve bu integrallerin alınması (ve burada özellikle ekstra iki elektron integrallerinin), GIAO yaklaşımının uygulanmasında büyük bir engel olarak düşünüldü. Bununla beraber Pulay ekstra integralleri alışılmış geometriksel integral türevleri [125] için yakından ilişkilendirdi ve SCF seviyesinde [120] etkin bir GIAO kod dizaynı için nasıl kullanılabileceğini modern analitik türevler ile gösterdi.

3.2.7. IGAIM ve CSGT yaklaşımları

Moleküler 2. mertebeden manyetik tepki özelliklerinin hesaplanması için birçok metot geliştirildi. Genellikle, ayar-değişmezliği yöntemleri [126,127] gerektiren sonlu temel yaklaşım için de bu özelliklerin doğru şekilde tahmin edilmesini kabul eder. Açık şekilde alana bağlı olan temel fonksiyonları kullanan GIAO metot [114], ilk kez Ditchfield [119] tarafından kuantum kimyasal NMR kayma hesaplamaları için kabul edildi. HF metodu ile daha fazla uygulamalar Pulay [120] ve Gauss [126] tarafından yapılmıştır. Keith ve Bader [127] tarafından geliştirilen ve gerçek uzayda her bir nokta için ayar dönüşümlerin devamlı bir setinin düzenlenmesi ile ayar-değişmezliğini sağlayan CSGT metot, doğru akım yoğunluğunun tanımlanması ile perdeleme tensörlerinin uygun şekilde bulunmasını sağlar.

Ayar-değişmezliği Hatree-Fock (yeterli derecede geniş temel setlerde) metotları, elektron korelasyon etkileşmelerinin birbirine göre küçük olduğu çoğu hidrokarbon molekülleri ve diğer moleküller için deneysel sonuçlara yakın ^{13}C perdeleme sonuçlarını verir. Çok bağlı moleküller için, elektron korelasyon katkıları daha önemli hale gelir ve bu etkiler doğru perdeleme tensörleri elde etmek için elektron korelasyon etkileri içermeleri gereklidir (özellikle ^{15}N ve ^{17}O gibi çekirdekler için) [126]. Bu elektron korelasyon katkıları içermesi için, Gauss son zamanlarda deney ile tutarlı (uyumlu) olan perdeleme sabitlerini sağlamak için GIAO-MP2 [126] ve GIAO-CCSD [128] metotları geliştirdi. Yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) son zamanlarda kuantum kimyasında uygun ab initio metotlarının alternatifi olarak ortaya çıkarıldı. DFT'nin çeşitli moleküler özellikleri tahmin etmede başarılı olduğu gösterildi. Bu yüzden DFT manyetik tepki özelliklere tahmin etmesinin detayları, özellikle perdeleme tensörlerinde incelemek için sebep olduğu görülür.

Alternatif olarak, nükleer manyetik perdeleme tensörü $\vec{J}^{(1)}(\vec{r})$ indüklenmiş 1. mertebeden elektronik akım yoğunluğuyla ifade edilebilir:

$$\sigma_{ji}^N = \frac{\partial^2 E}{\partial B_i \partial m_{N_j}} = -\frac{1}{Bc} \int d\vec{r}_N [\vec{r}_N \times \vec{J}_i^{(1)}(\vec{r}) / r_N^3]_j \quad (3.53)$$

IGAIM ve CSGT metotları daha önce detaylı şekilde tartışıldı [127,129-131]. GIAO metotlarına bağlı temel fonksiyonları kullanırken IGAIM ve CSGT metotları uzayda her bir nokta için bir ayar dönüşümünün düzenlenmesiyle indüklenmiş 1. mertebeden elektronik akım yoğunluğunun uygun olarak dikkate alınmasıyla ayar-değişmezliği kullanırlar. Bu, ayar orijinde kaymayı veren $d(\vec{r})$ fonksiyonunun verilmesiyle başarılı ve gerçek uzay alanının (elektronik pozisyon vektör alanları olmayan, \vec{r}_i) bir fonksiyonu olabilmesi için \vec{r}_i tanımlanır. Ayar dönüşümlerinin devamlı bir setini [127] kullanan x-ekseni boyunca uygulanan bir manyetik alan için 1. mertebeden indüklenmiş akım yoğunluğu ifadesi

$$\begin{aligned} \vec{J}_i^{(1)}(\vec{r}) = & \frac{1}{c} \sum_{i=1}^{n/2} B[\psi_i^* \hat{p} \psi_i^{L_x} + \psi_i^{L_x} \hat{p} \psi_i - d_y(\vec{r})(\psi_i^* \hat{p} \psi_i^{p_z} + \psi_i^{p_z} \hat{p} \psi_i) \\ & + d_z(\vec{r})(\psi_i^* \hat{p} \psi_i^{p_y} + \psi_i^{p_y} \hat{p} \psi_i)] - \vec{B}(\vec{r} - d(\vec{r}))\rho(\vec{r}) \end{aligned} \quad (3.54)$$

ile verilir. Burada ρ elektron yoğunluğu ve $\hat{p} = -i\vec{\nabla}$ 'dır. Orbitaler

$$\begin{aligned} \psi_i &= \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu} \\ \psi_i^L &= \sum_{\mu} c_{\mu i}^L \chi_{\mu} \\ \psi_i^p &= \sum_{\mu} c_{\mu i}^p \chi_{\mu} \end{aligned} \quad (3.55)$$

şekindedir. Burada $c_{\mu i}$ moleküler orbital açılım katsayılarıdır ve üst olarak yazılan L ve p sırasıyla açısıl momentum ve lineer momentum pertürbasyonlarına göre türevleri gösterir:

$$\begin{aligned} c_{\mu i}^L \text{ için; } \hat{h}^{B_i} &= -\frac{i}{2c} (\vec{r} \times \vec{\nabla})_i \\ c_{\mu i}^p \text{ için; } \hat{h}^{B_i} &= -\frac{i}{2c} \vec{\nabla}_i \end{aligned} \quad (3.56)$$

Temel fonksiyonlar manyetik alana bağlı olmadığı için, Cheeseman ve çalışma arkadaşları [132] tarafından dış manyetik alan pertürbasyonu B_i için verilen CP eşitliklerinde yalnızca geri kalan terim $\hat{h}_{ov}^{B_i}$ 'dir. Herhangi tekli ayar orijini kullanarak açısıl momentum pertürbasyonunun bileşenlerinin üçü ve ayar orijindeki herhangi tekli kaymadan dolayı sonuçlanan lineer açısıl momentum pertürbasyonunun üçü olmak üzere altı set eşitlik çözülür. Perdeleme tensörleri kesmelerin avantajları alınarak Becke'nin [133] çok-merkezli sayısal integralleme yoluyla elde edilir.

Keith ve Bader [127] tarafından CSGT metodunun orijinal uygulamasında, bir üstsel fonksiyon ayar orijinin kayması için kullanıldı. Burada, çok-merkezli nümeriksel

integrasyon için Becke'nin [133] algoritmasında kullanılan nükleer ağırlık fonksiyonu $d(\bar{r})$ için seçilir. Becke'nin tanımladığı nükleer ağırlık fonksiyonu

$$\mu_{ij} = \frac{r_i - r_j}{R_{ij}} \quad (3.57)$$

şeklinindedir. Burada r_i ve r_j sırasıyla çekirdek i ve j için uzaklıkları tanımlar ve R_{ij} çekirdekler arası uzaklıktır. μ 'nün en basit muhtemel fonksiyon (3.58) ile tatmin edici sınırlamalar (3.59) ile verilen iki terimli polinomdur:

$$f(-1) = -1, \quad f(+1) = +1 \quad (3.58)$$

$$\frac{df}{d\mu}(-1) = \frac{df}{d\mu}(+1) = 0$$

$$p(\mu) = \frac{3}{2}\mu - \frac{1}{2}\mu^3 \quad (3.59)$$

Bu basit polinom, yeterince keskin değildir. Böylece aşağıdaki eşitlikler tekrarlanır:

$$f_1(\mu) = p(\mu)$$

$$f_2 = p[p(\mu)] \quad (3.60)$$

$$f_3 = p\{p[p(\mu)]\}$$

Basamak fonksiyonu

$$s(\mu) = \frac{1}{2}[1 - f_3(\mu)] \quad (3.61)$$

şeklinde yazılır. Temin edilen ayar orijindeki kayma normalize edilmiştir.

Eğer $d(\vec{r})$, (3.54)'te bir sabit ise, tekil orijin metot elde edilir. Keith ve Bader, diğerleri gibi tekil orijin metodunun yetersizliğini gösterdi. Bir moleküldeki her bir atom için ayrı nükleer merkezli ayar orijini kullanılması moleküllerde atomlar için tek tek ayarlamalar metodu (IGAIM) [129] olarak adlandırılır. IGAIM metodu özellikle CSGT'ye benzer sonuçlar verir. IGAIM metodu [129] moleküler akım dağılımını hesaplamak için χ ve σ_N , verilen bir atomik bazda tüm r 'ler için Ω atomunun nükleer pozisyon vektörü \vec{R}_Ω 'ya eşit olan $d(\vec{r})$ seti ile ayar dönüşümlerinin çoklu bir setini kullanır. Bu prosedür nispeten doğru moleküler özellikleri verirken, bununla ilgili zorluklar vardır: (1) nümeriksel integrasyon için zaman-tüketimi atomik sınırlamaları tanımlamak için ve ayrı ayrı atomik katkıları hesaplamak için gereklidir; (2) akım yoğunluğu $\vec{J}^{(1)}(\vec{r})$ 'nin sürekli olmayan gösteriminde sonuçlanan ve onun topoloji zorluğunun bir çalışması, atomun yakın sınırlamaları zayıf şekilde nispeten tanımlanır; ve (3) vektör akım alanı $\vec{J}^{(1)}(\vec{r})$ 'nin simetri özellikleri garanti edilmemiştir.

BÖLÜM 4. MATERYAL VE METOT

Bu tezde, iki farklı 1,3,4-oksadiazol içeren moleküler yapıların lineer olmayan optik ve spektroskopik özellikleri teorik olarak incelenmektedir. İlk aşamada 1,3,4-oksadiazol heterosiklik yapısı üzerine farklı elektron sağlayıcı ve çekici grupların bağlanması ile oluşturulmuş 18 tane oksadiazol molekülün (Şekil 4.1) taban durumunda;

(i) Sırasıyla STO-3G, 3-21G ve 6-31G temel setleri ile Hartree-Fock (HF) metodu ve yoğunluk fonksiyon teorisi DFT metodu olan B3LYP (Becke-3-Lee-Yang-Parr) metodu kullanılarak moleküllerin kararlı yapıları bulundu ve yapısal parametreleri (bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve düzlem açıları (°)) hesaplandı.

(ii) Moleküllerin Mulliken atomik yükleri ve en yüksek dolu molekül orbital enerjileri (ϵ_{HOMO} , eV), en düşük boş molekül orbital enerjileri (ϵ_{LUMO} , eV) denge durumunda HF ve B3LYP metotları ile seçilen sekiz farklı 6-31G, 6-31G(d), 6-31+G(d), 6-31++G(d,p), 6-311G, 6-311G(d), 6-311+G(d) ve 6-31++G(d,p) temel sette [134-147] incelendi. Bu enerjiler dikkate alınarak sertlik (η) ve elektronegatiflik (χ) parametreleri tanımlandı.

(iii) Hesaplamalara getireceği katkı ve farklılıkları gözlemlemek amacıyla HF ve B3LYP metotları ile seçilen sekiz farklı 6-31G, 6-31G(d), 6-31+G(d), 6-31++G(d,p), 6-311G, 6-311G(d), 6-311+G(d) ve 6-31++G(d,p) temel sette [134-147] moleküllerin kararlı yapıları temel alınarak, moleküllerin indüklenmiş dipol momentleri (μ , Debye), ortalama kutuplanabilirlik ($\langle\alpha\rangle$, 10^{-24} esu), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$, 10^{-24} esu), yüksek mertebeli kutuplanabilirlik (β , 10^{-30} esu) ve yüksek mertebeli kutuplanabilirliğin vektör bileşeni (β_{vek} , 10^{-30} esu) değerleri hesaplandı.

Hesaplama sonucunda elde edilen yüksek mertebeli kutuplanabilirlik değerleri; dış referans metodu [148] kullanılarak 1064 nm’de çözelti durumunda Hyper-Rayleigh saçılması (HRS) tekniği [149,150] ile ölçülen deneysel yüksek mertebeli kutuplanabilirlik değerleri (β) [22] ve iki seviye modeli (two state model) [151] kullanılarak hesaplanan durgun yüksek mertebeli kutuplanabilirlik (β_0) değerleri ile dolaylı olarak karşılaştırıldı. Çünkü teorik sonuçlar durgun yüksek mertebeli kutuplanabilirlik değerleri ve deneysel Hyper-Rayleigh saçılması (HRS) tekniği ile ölçülen yüksek mertebeli kutuplanabilirlik değerleri dinamik değerleri göstermektedir [9,19,23]. Fakat genel eğilim olarak karşılaştırma yapılabilmektedir. Bu moleküler özelliklerin molekül üzerindeki farklı elektron sağlayıcı ve çekici grupların konumuna göre değişimleri yorumlandı.

İkinci aşamada; Şekil 4.2.’de şematik olarak gösterilen 2-aril-1,3,4-oksadiazol türevlerinin (**5a-g**) teorik olarak spektroskopik özellikleri incelendi. Bu durum için;

- (i) Bu moleküllerin moleküler geometrisi ve yapısal parametreleri,
- (ii) Bu moleküllerin titreşim frekanslarının incelenmesi,
- (iii) Bu moleküllerin ^1H ve ^{13}C kimyasal kayma değerlerinin incelenmesi,

başlıkları altında sonuçlar değerlendirildi.

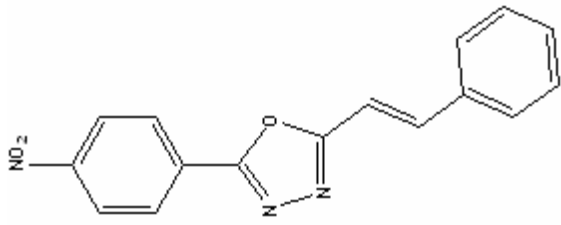
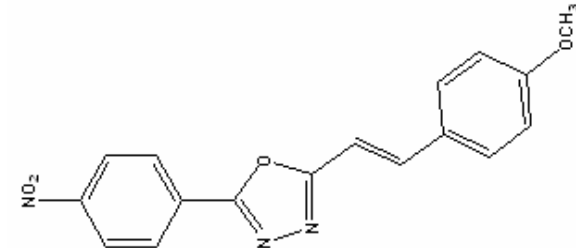
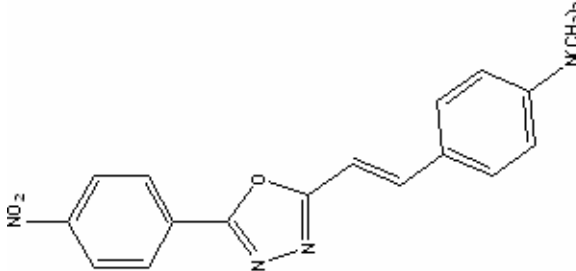
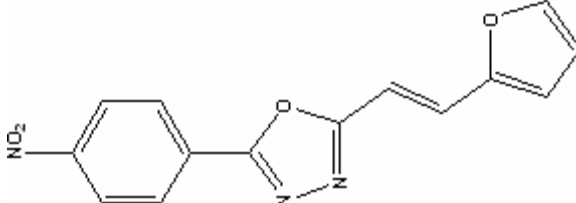
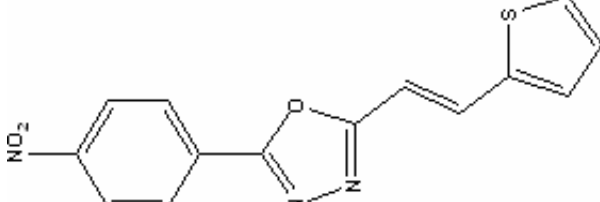
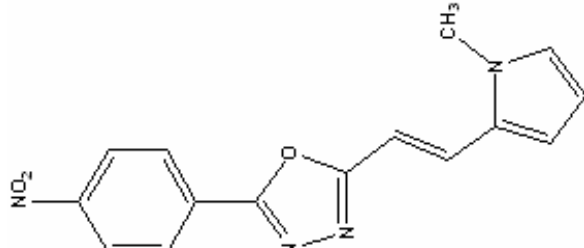
HOMO, LUMO enerjileri (a.u.), kutuplanabilirlik ve yüksek mertebeli kutuplanabilirlik değerlerinin kartezyen bileşenleri (a.u) elde edildi. Bu kartezyen bileşen değerlerinden ortalama kutuplanabilirlik

$$\langle \alpha \rangle = 1/3 (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (4.1)$$

ile ve yönelime bağlı kutuplanabilirlik

$$\Delta\alpha = \{1/2 [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2]\}^{1/2} \quad (4.2)$$

şeklinde verilir.

Molekül adı	Molekülün yapısı	Molekülün temsili gösterimi
(E)-2-(4-nitrofenil)-5-sitril-1,3,4-oksadiazol		5a
(E)-2-(4-metoksisitril)-5-(4-nitrofenil)-1,3,4-oksadiazol		5b
(E)-N,N-dimetil-4-(2-(5-(4-nitrofenil)-1,3,4-oksadiazol-2-il)vinil)benzenamin		5c
(E)-2-(2-(furan-2-il)vinil)-5-(4-nitrofenil)-1,3,4-oksadiazol		5d
(E)-2-(4-nitrofenil)-5-(2-(tiyofen-2-il)vinil)-1,3,4-oksadiazol		5e
(E)-2-(2-(1-metil-1H-pirrol-2-il)vinil)-5-(4-nitrofenil)-1,3,4-oksadiazol		5f

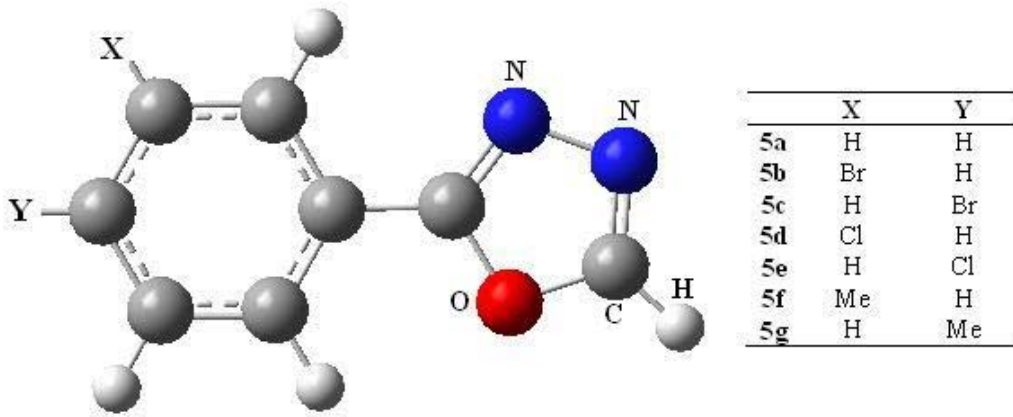
Şekil 4.1. Bazı oksadiazol moleküllerin yapısı, adlandırılması ve temsili gösterimi

Molekül adı	Molekülün yapısı	Molekülün temsili gösterimi
(E)-2-(pidin-4-il)-5-sitril-1,3,4-oksadiazol		8a
(E)-2-(4-metoksisitril)-5-(piridin-4-il)-1,3,4-oksadiazol		8b
(E)-N,N-dimetil-4-(2-(5-(piridin-4-il)-1,3,4-oksadiazol-2-il)vinil)benzenamin		8c
(E)-2-(2-(furan-2-il)vinil)-5-(piridin-4-il)-1,3,4-oksadiazol		8d
(E)-2-(piridin-4-il)-5-(2-(tiyofen-2-il)vinil)-1,3,4-oksadiazol		8e
(E)-2-(2-(1-metil-1H-pirrol-2-il)vinil)-5-(piridin-4-il)-1,3,4-oksadiazol		8f

Şekil 4.1. (devam) Bazı oksadiazol moleküllerin yapısı, adlandırılması ve temsili gösterimi

Molekül adı	Molekülün yapısı	Molekülün temsili gösterimi
(E)-1-metil-4-(5-sitril-1,3,4-oksadiazol-2-il)piridinyum		9a
(E)-4-(5-(4-metoksisitril)-1,3,4-oksadiazol-2-il)-1-metilpiridinyum		9b
(E)-4-(5-(4-(dimetilamino)sitril)-1,3,4-oksadiazol-2-il)-1-metilpiridinyum		9c
(E)-4-(5-(2-(furan-2-il)vinil)-1,3,4-oksadiazol-2-il)-1-metilpiridinyum		9d
(E)-1-metil-4-(5-(2-(tiyofen-2-il)vinil)-1,3,4-oksadiazol-2-il)vinil)piridinyum		9e
(E)-1-metil-4-(5-(2-(1-metil-1H-pirrol-2-il)vinil)-1,3,4-oksadiazol-2-il)piridinyum		9f

Şekil 4.1. (devam) Bazı oksadiazol moleküllerin yapısı, adlandırılması ve temsili gösterimi



Şekil 4.2. 2-aryl-1,3,4-oksadiazol türevlerinin (5a-g) şematik gösterimi

Yüksek mertebeli kutuplanabilirlik

$$\beta_{tot} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (4.3)$$

ile ifade edilir. Burada,

$$\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{yyy} + \beta_{zzz} \quad (4.3a)$$

$$\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{xxx} + \beta_{zzz} \quad (4.3b)$$

$$\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{xxx} + \beta_{yyy} \quad (4.3c)$$

olarak verilir [11,152-157]. Bu hesaplamaların yanı sıra, yüksek mertebeli kutuplanabilirliğin vektör bileşenini hesaplamak için

$$\beta_{vek} = \sum_{i=1}^3 \frac{\mu_i \beta_i}{|\mu|} \quad (4.4)$$

kullanılır [11]. Burada μ taban durumu moleküler dipol momentini ve μ_i taban durumu moleküler dipol momentinin vektörel bileşenlerini gösterir. (4.1), (4.2), (4.3) ve (4.4) yardımı ile moleküllerin lineer ve lineer olmayan optik özellikleri teorik olarak incelenir. Bu hesaplamalarda kutuplanabilirlik değerleri 0.1482×10^{-24} esu ve yüksek

mertebeli kutuplanabilirlik değerleri 8.6393×10^{-33} esu birim çevirme çarpanları ile çarpılarak elde edilmiştir. Bu tezdeki tüm hesaplamalar için Gaussian 98W [158] paket programı kullanılmıştır.

Moleküler sertlik parametreleri, Parr ve Pearson [64] tarafından önerilen sonlu fark formülünden elde edilir ve sertlik parametresi η 'nın işlemsel tanımı kullanılarak hesaplandı [159]:

$$\eta = 1/2 (IE-EA) \quad (4.5)$$

Burada IE, ilk iyonlaşma enerjisini ve EA elektron ilgisini gösterir. Bu durum Koopman teoremi olarak bilinir. Sertlik değeri, en yüksek dolu molekül orbital enerjileri (ϵ_{HOMO}) ve en düşük boş molekül orbital enerjileri (ϵ_{LUMO}) aracılığı ile aşağıdaki yaklaşımı sağlayabilir:

$$\eta \approx 1/2(\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO}) \quad (4.6)$$

Bu yaklaşımdan $IE = -\epsilon_{HOMO}$ ve $EA = -\epsilon_{LUMO}$ olduğu görülür.

Literatürdeki bazı çalışmalarda, sertlik parametresi η 'nın yük transferi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu çalışmalarda daha düşük IE (daha yüksek ϵ_{HOMO}) ve daha yüksek EA (daha düşük ϵ_{LUMO}) (yani daha küçük η demektir) daha güçlü yük transferi etkileşimine karşılık geldiği belirtilmektedir [20,21,24]. Bu η parametresinin yanında orbital enerji diyagramları için çok kullanılan χ elektronegatiflik parametresi açık biçimde aşağıdaki gibi tanımlanmıştır [65]:

$$\chi = \frac{(IE + EA)}{2} \quad (4.7)$$

(4.7)'nin eksi işaretli durumu elektronların kimyasal potansiyeli μ 'yü verir. Bu parametre makroskopik sistemlerin klasik termodinamikte kimyasal potansiyel olarak hemen hemen aynı anlamı taşıdığı belirtilmiştir [64,65]. Verilen herhangi bir

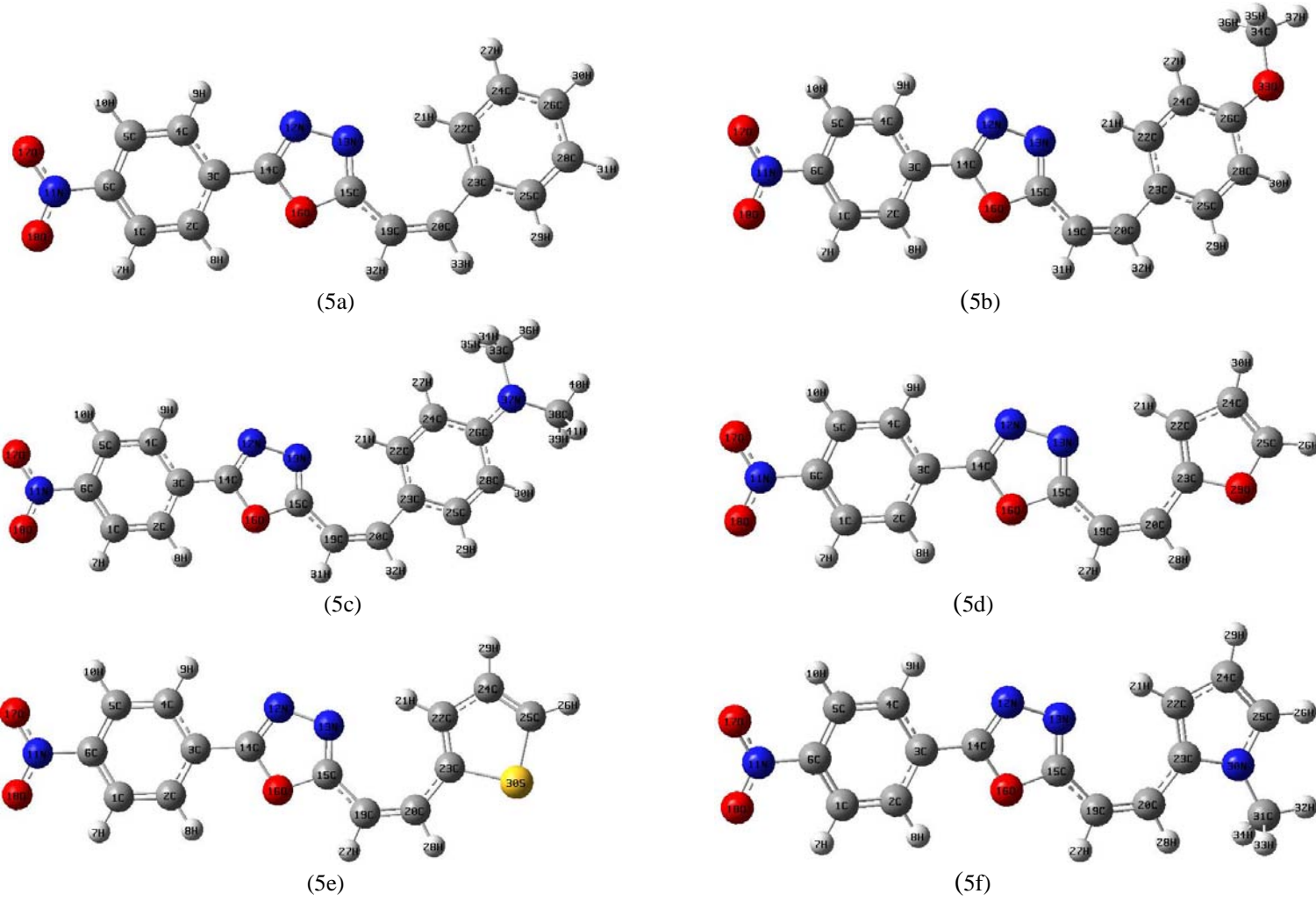
molekölün Lewis asidi mi yoksa bazı mı olduğu χ değeriyle belirlenir. Büyük χ değeri asitliği ve küçük χ değeri bazlığı karakterize eder. Herhangi iki moleköl için elektronlar daha düşük χ değeriinden yüksek χ değeriine doğru (elektron akışı yüksek kimyasal potansiyelden düşük kimyasal potansiyele doğru) kısmi olarak transfer edilebilecektir. Kapalı kabuk moleküller ve iyonlar arasında üç tane bağ etkileşimi vardır: (i) elektrostatik, (ii) yerelliğin bozulması (delocalization), ve (iii) kutuplanma. Yerelliğin bozulması bir molekölde dolu bir orbitalden boş bir orbitale transfer ile oluşur. Benzer elektronegatif moleküller için her iki yönelimde oluşacaktır [65].

Bu çalışmada, sertlik (η) ve elektronegatiflik (χ) parametrelerinin hesaplamaları için (4.6) ve (4.7) kullanılarak HF ve B3LYP metotları ile yukarıda belirtilen sekiz farklı temel sette gerçekleştirildi. Hesaplanan bu parametrelerin kutuplanabilirlik ve yüksek mertebeli kutuplanabilirlik üzerindeki etkileri ele alınan moleküller dikkate alınarak açıklanmaya çalışıldı. Bununla birlikte yük transferini sağlayan elektron sağlayıcı ve çekici grupların bu parametreler üzerindeki etkisi araştırıldı.

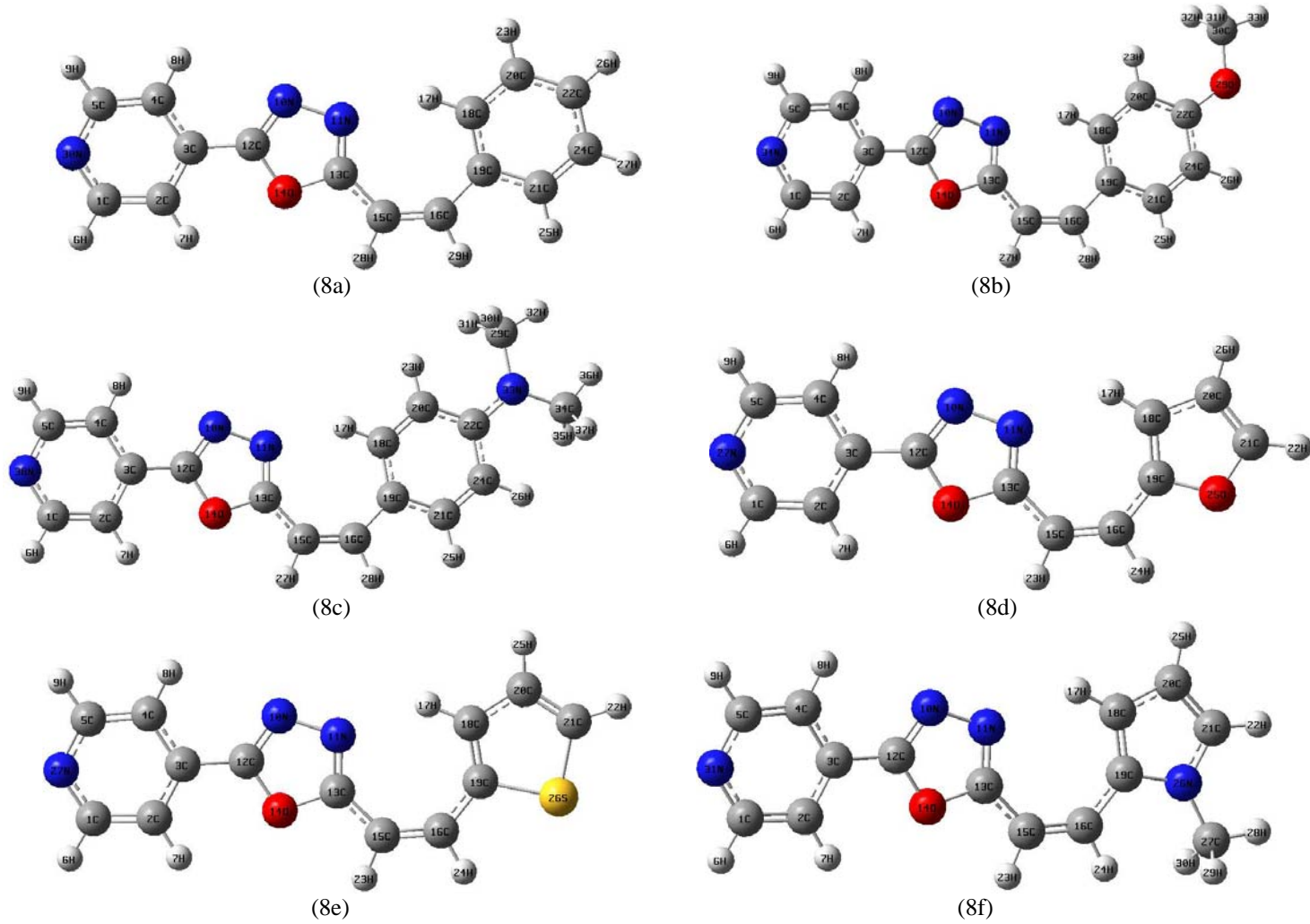
BÖLÜM 5. BAZI OKSADIAZOL MOLEKÜLLERİN LİNEER OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

5.1. Bazı Oksadiazol Moleküllerin Geometrisi ve Yapısal Parametreleri

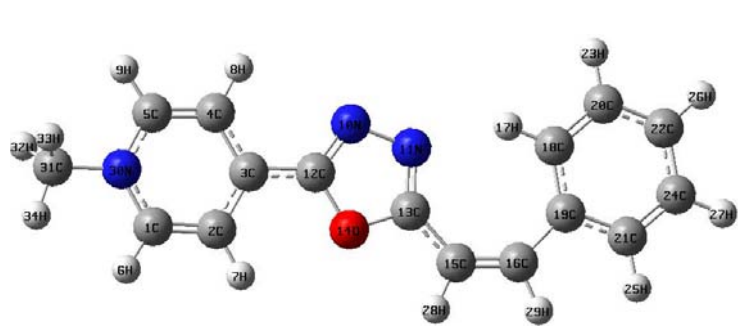
Bu çalışmada ele alınan bazı elektron sağlayıcı-çekici oksadiazol moleküller Masraqui ve arkadaşları tarafından [22] sentezlenmiştir. Bu moleküllerin kimyasal adlandırılmaları, molekül yapıları ve kısaltma gösterimleri Şekil 4.1’de verilmiştir. 1,3,4-oksadiazol heterosiklik yapısı üzerine farklı elektron sağlayıcı ve çekici grupların bağlanması ile oluşturulmuş 18 tane oksadiazol molekülün taban durumunda; birinci aşamada Hartree-Fock (HF) metodu ve sırasıyla STO-3G, 3-21G ve 6-31G temel setleri kullanılarak moleküllerin kararlı yapıları (Şekil 5.1) bulundu ve yapısal parametreleri (bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve düzlem açıları (°)) hesaplandı (Tablo 5.1). İkinci aşamada B3LYP metodu ve 6-31G temel seti ile tekrar moleküllerin kararlı yapıları tayin edildi. Bu moleküllerden 5a, 5b, 5d, 5e, 8a and 8e C_s nokta grubuna (simetrisine) sahipken diğer moleküller C_1 nokta grubuna sahiptirler ve tüm denge durumu molekül yapıları Şekil 5.1’de gösterilmektedir. C_s nokta grubuna (simetrisine) sahip moleküller düzlemsel yapıdadır ve diğer C_1 nokta grubuna (simetrisine) sahip moleküller için aynı durum söz konusu değildir. Buradan moleküllerin düzlem açılarının moleküler yapı tayininde önemli rol oynadıkları anlaşılmaktadır. Çünkü düzlem açısı moleküldeki etkileşen iki kuvvetin denge durumunda oluşmaktadır. Fakat moleküllerin düzlem açılarında çok fazla değişiklik olmadığı için burada verilmemiştir. Bu kısımda, oksadiazol moleküllerine farklı elektron sağlayıcı ve çekici grupların bağlanması ile dengeyi sağlayan gruplardaki atomlar arasındaki bağ uzunlukları ve bağ açıları üzerinde durulmuştur. Genellikle benzen halkasındaki C-C bağ uzunlukları değişimi 1.37-1.40 Å, C-C-C bağ açıları ise 117.0°-121.0° civarında değişim göstermektedir (Tablo 5.1).



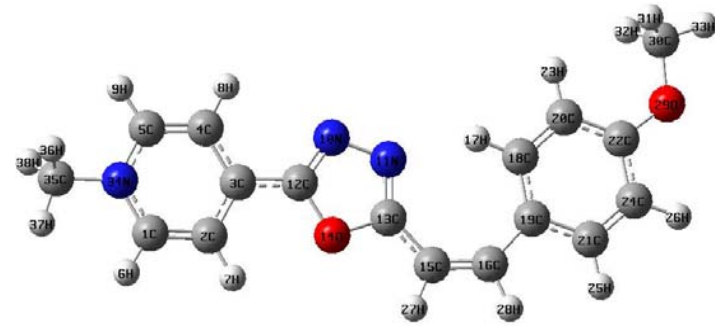
Şekil 5.1a. Bazı oksadiazol moleküllerin (5a-f) HF/6-31G modeli ile elde edilen geometrik yapıları



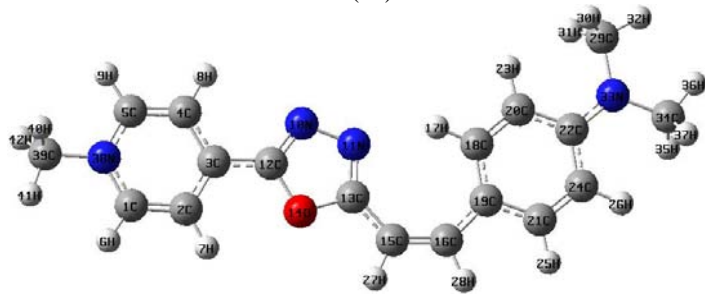
Şekil 5.1b. Bazı oksadiazol moleküllerin (8a-f) HF/6-31G modeli ile elde edilen geometrik yapıları



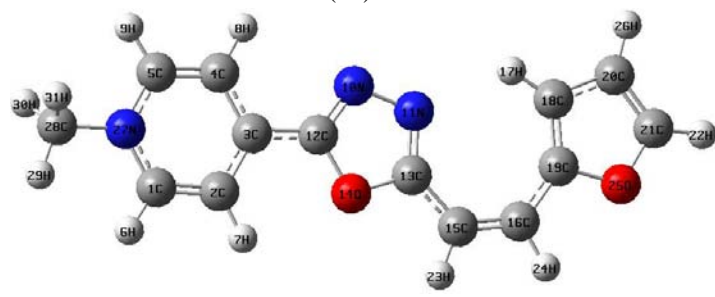
(9a)



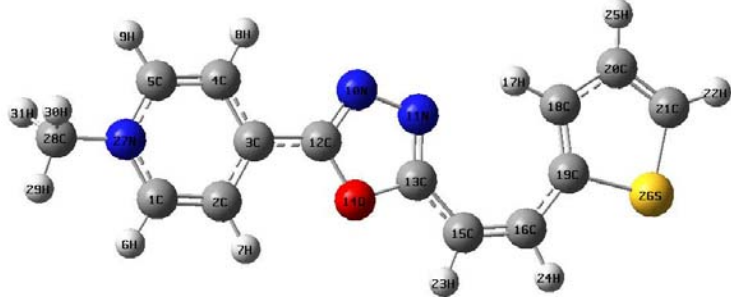
(9b)



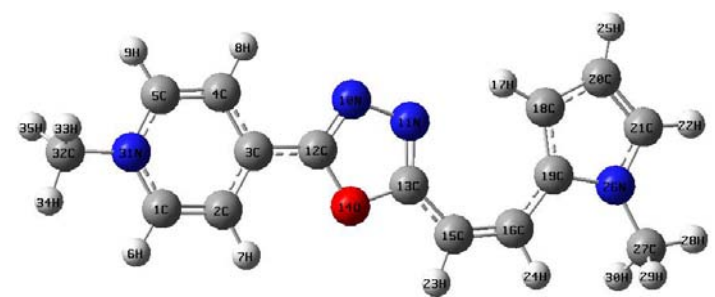
(9c)



(9d)



(9e)



(9f)

Şekil 5.1c. Bazı oksadiazol moleküllerin (9a-f) HF/6-31G modeli ile elde edilen geometrik yapıları

Tablo 5.1a. Bazı oksadiazol moleküllerinin (5a-f) HF/6-31G ve B3LYP/6-31G modellerinde optimize edilmiş geometrik parametreleri

Geometrik Parametreler	5a		5b		5c		5d		5e		5f	
	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP
Bağ uzunluğu (Å)												
C(1)-C(2)	1.383	1.393	1.383	1.392	1.383	1.392	1.383	1.392	1.383	1.393	1.383	1.392
C(2)-C(3)	1.391	1.408	1.391	1.408	1.391	1.409	1.391	1.409	1.391	1.408	1.391	1.409
C(3)-C(14)	1.454	1.449	1.454	1.448	1.454	1.448	1.454	1.448	1.454	1.448	1.453	1.448
C(5)-H(10)	1.069	1.082	1.069	1.082	1.069	1.082	1.069	1.082	1.069	1.082	1.069	1.082
C(6)-N(11)	1.449	1.465	1.449	1.464	1.449	1.463	1.449	1.465	1.449	1.465	1.449	1.463
N(11)-O(17)	1.225	1.265	1.225	1.265	1.226	1.265	1.225	1.265	1.225	1.265	1.226	1.265
N(11)-O(18)	1.226	1.265	1.226	1.265	1.226	1.266	1.226	1.265	1.226	1.265	1.226	1.265
N(12)-N(13)	1.404	1.420	1.405	1.419	1.404	1.418	1.404	1.420	1.404	1.419	1.405	1.419
N(12)-C(14)	1.282	1.316	1.281	1.316	1.281	1.316	1.282	1.316	1.282	1.316	1.281	1.316
N(13)-C(15)	1.288	1.323	1.289	1.325	1.291	1.328	1.289	1.326	1.289	1.326	1.291	1.328
C-H(21)...N(13)	2.130	2.086	2.121	2.071	2.133	2.088	-	-	2.169	2.123	2.229	2.183
C(14)-O(16)	1.367	1.395	1.368	1.395	1.368	1.396	1.369	1.397	1.368	1.396	1.369	1.396
C(15)-O(16)	1.384	1.416	1.384	1.416	1.385	1.418	1.381	1.413	1.382	1.414	1.384	1.417
C(15)-C(19)	1.441	1.433	1.439	1.430	1.437	1.427	1.437	1.427	1.438	1.428	1.435	1.424
C(19)-C(20)	1.340	1.363	1.342	1.366	1.344	1.369	1.339	1.364	1.341	1.367	1.345	1.370
C(20)-C(23)	1.468	1.460	1.463	1.454	1.457	1.448	1.437	1.426	1.447	1.435	1.438	1.427
C(26)-H(30)	1.073	1.085	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C(26)-O(33)	-	-	1.365	1.383	-	-	-	-	-	-	-	-
O(33)-C(34)	-	-	1.431	1.455	-	-	-	-	-	-	-	-
C(34)-H(35)	-	-	1.082	1.096	-	-	-	-	-	-	-	-
C(26)-N(37)	-	-	-	-	1.376	1.383	-	-	-	-	-	-
N(37)-C(38)	-	-	-	-	1.454	1.464	-	-	-	-	-	-
C(38)-H(39)	-	-	-	-	1.085	1.091	-	-	-	-	-	-
C(23)-O(29)	-	-	-	-	-	-	1.391	1.419	-	-	-	-
C(25)-O(29)	-	-	-	-	-	-	1.361	1.381	-	-	-	-
C(23)-S(30)	-	-	-	-	-	-	-	-	1.818	1.839	-	-
C(25)-S(30)	-	-	-	-	-	-	-	-	1.777	1.787	-	-
C(23)-N(30)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.398	1.415
C(25)-N(30)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.359	1.373
N(30)-C(31)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.452	1.461
C(31)-H(32)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.079	1.091
Bağ açısı (°)												
C(5)-C(6)-N(11)	118.9	118.9	118.9	119.0	118.9	119.0	118.9	119.0	118.9	118.9	118.9	119.0
C(6)-N(11)-O(17)	118.1	118.0	118.1	118.1	118.2	118.1	118.1	118.0	118.1	118.0	118.2	118.1
O(17)-N(11)-O(18)	123.6	123.9	123.6	123.9	123.5	123.8	123.6	123.9	123.6	123.9	123.5	123.8
N(13)-N(12)-C(14)	107.1	106.9	107.2	107.0	107.2	107.1	107.2	107.1	107.2	107.1	107.3	107.2
C(3)-C(14)-N(12)	128.9	128.2	128.9	128.1	128.9	128.3	129.0	128.3	128.9	128.2	128.9	128.3
C(3)-C(14)-O(16)	120.2	120.1	120.2	120.2	120.2	120.1	120.2	120.0	120.2	120.1	120.2	120.0
N(13)-C(15)-C(19)	135.0	134.3	134.8	134.1	134.8	134.2	133.3	132.8	134.0	133.4	134.2	133.6
O(16)-C(15)-C(19)	115.4	115.5	115.6	115.8	115.6	115.8	116.8	116.8	116.2	116.4	116.0	116.2
C(14)-O(16)-C(15)	104.6	103.5	104.6	103.5	104.6	103.5	104.5	103.4	104.5	103.4	104.5	103.4
C(15)-C(19)-C(20)	132.1	132.2	131.7	131.8	131.6	131.9	128.7	128.9	130.2	130.2	130.2	130.2
C(20)-C(23)-C(22)	125.5	125.6	125.8	125.8	126.3	126.2	-	-	-	-	-	-
C(20)-C(23)-C(25)	116.1	116.3	116.5	116.7	116.9	117.1	-	-	-	-	-	-
C(26)-O(33)-C(34)	-	-	121.9	119.2	-	-	-	-	-	-	-	-
C(33)-N(37)-C(38)	-	-	-	-	119.3	119.4	-	-	-	-	-	-
C(26)-N(37)-C(38)	-	-	-	-	120.3	120.3	-	-	-	-	-	-
N(37)-C(38)-H(39)	-	-	-	-	111.6	111.7	-	-	-	-	-	-
C(20)-C(23)-O(29)	-	-	-	-	-	-	113.2	113.6	-	-	-	-
H(26)-C(25)-O(29)	-	-	-	-	-	-	116.6	116.0	-	-	-	-
C(23)-O(29)-C(25)	-	-	-	-	-	-	108.0	107.1	-	-	-	-
C(20)-C(23)-S(30)	-	-	-	-	-	-	-	-	116.8	116.7	-	-
H(26)-C(25)-S(30)	-	-	-	-	-	-	-	-	119.9	119.3	-	-
C(23)-S(30)-C(25)	-	-	-	-	-	-	-	-	89.8	89.8	-	-
C(20)-C(23)-N(30)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	119.7	119.9
C(22)-C(23)-N(30)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	106.9	106.5
C(23)-N(30)-C(25)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	108.7	108.9
N(30)-C(31)-H(33)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	111.2	111.3

Tablo 5.1b. (devam) Bazı oksadiazol moleküllerinin (8a-f) HF/6-31G ve B3LYP/6-31G modellerinde optimize edilmiş geometrik parametreleri

Geometrik Parametreler	8a		8b		8c		8d		8e		8f	
	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP
Bağ uzunluğu (Å)												
C(1)-N(30)	1.331	1.352	1.331	1.352	1.331	1.352	1.331	1.352	1.330	1.352	1.331	1.352
C(3)-C(12)	1.454	1.450	1.454	1.450	1.454	1.450	1.454	1.450	1.454	1.450	1.454	1.450
C(5)-H(9)	1.069	1.084	1.069	1.084	1.070	1.084	1.069	1.084	1.069	1.084	1.069	1.084
N(10)-N(11)	1.405	1.422	1.406	1.422	1.406	1.422	1.406	1.423	1.405	1.422	1.406	1.422
N(10)-C(12)	1.282	1.316	1.282	1.315	1.281	1.315	1.282	1.315	1.282	1.315	1.281	1.315
N(11)-C(13)	1.287	1.322	1.289	1.324	1.289	1.326	1.288	1.325	1.288	1.325	1.289	1.327
C-H(17)...N(11)	2.128	2.088	2.118	2.078	2.132	2.087	2.279	2.222	2.167	2.124	2.229	2.181
C(12)-O(14)	1.368	1.395	1.368	1.395	1.369	1.396	1.369	1.397	1.369	1.396	1.369	1.397
C(13)-O(14)	1.383	1.415	1.383	1.416	1.384	1.417	1.380	1.412	1.381	1.414	1.381	1.417
C(13)-C(15)	1.442	1.434	1.440	1.431	1.438	1.429	1.437	1.429	1.439	1.429	1.436	1.426
C(15)-C(16)	1.340	1.362	1.32	1.365	1.344	1.368	1.339	1.364	1.341	1.366	1.344	1.369
C(16)-C(19)	1.468	1.461	1.463	1.455	1.458	1.449	1.438	1.427	1.447	1.427	1.439	1.428
H(17)-C(18)	1.068	1.083	1.068	1.084	1.069	1.084	-	-	-	-	-	-
C(22)-O(29)	-	-	1.366	1.384	-	-	-	-	-	-	-	-
O(29)-C(30)	-	-	1.431	1.455	-	-	-	-	-	-	-	-
C(30)-H(31)	-	-	1.082	1.096	-	-	-	-	-	-	-	-
C(22)-N(33)	-	-	-	-	1.377	1.384	-	-	-	-	-	-
N(33)-C(34)	-	-	-	-	1.453	1.463	-	-	-	-	-	-
C(34)-H(35)	-	-	-	-	1.085	1.091	-	-	-	-	-	-
C(18)-C(20)	-	-	-	-	-	-	1.436	1.429	-	-	-	-
C(20)-C(21)	-	-	-	-	-	-	1.347	1.371	-	-	-	-
C(19)-O(25)	-	-	-	-	-	-	1.391	1.419	-	-	-	-
C(21)-O(25)	-	-	-	-	-	-	1.361	1.381	-	-	-	-
C(18)-C(19)	-	-	-	-	-	-	-	-	1.355	1.383	-	-
C(18)-C(20)	-	-	-	-	-	-	-	-	1.436	1.427	-	-
C(19)-S(26)	-	-	-	-	-	-	-	-	1.818	1.839	-	-
C(21)-S(26)	-	-	-	-	-	-	-	-	1.778	1.788	-	-
C(18)-C(19)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.381	1.408
C(18)-C(20)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.412	1.411
C(19)-N(26)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.398	1.415
C(21)-N(26)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.359	1.374
N(26)-C(27)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.452	1.461
C(27)-H(28)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.079	1.091
Bağ açısı (°)												
C(2)-C(1)-N(30)	122.5	123.3	122.5	123.3	122.5	123.4	122.5	123.3	122.5	123.3	122.5	123.3
C(4)-C(3)-C(12)	119.9	119.9	119.9	119.9	119.9	118.5	119.9	119.8	119.9	119.9	119.9	119.9
N(11)-N(10)-C(12)	107.1	106.9	107.1	106.9	107.2	107.0	107.2	107.1	107.1	107.0	107.3	107.1
C(3)-C(12)-N(10)	129.0	128.4	129.0	128.4	129.0	128.4	129.1	128.5	129.0	128.4	129.0	128.4
N(11)-C(13)-O(14)	109.5	110.2	109.5	110.2	109.5	110.1	109.8	110.5	109.7	110.3	109.6	110.3
C(12)-O(14)-C(13)	104.6	103.5	104.6	103.6	104.6	103.5	104.5	103.4	104.6	103.4	104.5	103.4
C(13)-C(15)-C(16)	132.1	132.2	131.8	132.0	131.6	131.9	128.8	128.9	130.3	130.3	130.2	130.3
C(15)-C(16)-C(19)	135.5	135.2	135.6	135.2	135.8	135.3	132.1	131.7	132.9	132.4	133.2	132.8
C(16)-C(19)-C(21)	116.1	116.3	116.5	116.7	117.0	117.1	-	-	-	-	-	-
C(18)-C(19)-C(21)	118.2	118.1	117.5	117.5	116.7	116.7	-	-	-	-	-	-
C(18)-C(20)-C(22)	120.7	120.9	120.1	120.1	121.6	121.6	-	-	-	-	-	-
C(1)-N(30)-C(5)	119.0	117.6	118.9	117.6	-	-	-	-	-	-	-	-
C(20)-C(22)-O(29)	-	-	124.1	124.5	-	-	-	-	-	-	-	-
C(22)-O(29)-C(30)	-	-	121.8	119.1	-	-	-	-	-	-	-	-
O(29)-C(30)-H(31)	-	-	110.9	111.1	-	-	-	-	-	-	-	-
C(24)-C(22)-N(33)	-	-	-	-	121.3	121.3	-	-	-	-	-	-
C(22)-N(33)-C(34)	-	-	-	-	120.3	120.3	-	-	-	-	-	-
N(33)-C(34)-H(35)	-	-	-	-	111.7	111.7	-	-	-	-	-	-
C(19)-O(25)-C(21)	-	-	-	-	-	-	107.9	107.1	-	-	-	-
C(18)-C(19)-O(25)	-	-	-	-	-	-	108.2	108.2	-	-	-	-
C(19)-S(26)-C(21)	-	-	-	-	-	-	-	-	89.81	89.75	-	-
C(18)-C(19)-S(26)	-	-	-	-	-	-	-	-	110.1	109.8	-	-
C(19)-O(26)-C(21)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	108.7	108.9
C(18)-C(19)-O(26)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	106.9	106.5
C(19)-N(26)-C(27)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	127.0	126.6
N(26)-C(27)-H(28)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	108.6	108.6

Tablo 5.1c. (devam) Bazı oksadiazol moleküllerinin (9a-f) HF/6-31G ve B3LYP/6-31G modellerinde optimize edilmiş geometrik parametreleri

Geometrik Parametreler	9a		9b		9c		9d		9e		9f	
	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP
Bağ uzunluğu (Å)												
C(3)-C(12)	1.442	1.429	1.440	1.426	1.438	1.420	1.442	1.428	1.442	1.428	1.438	1.423
C(5)-H(9)	1.069	1.082	1.069	1.082	1.069	1.082	1.069	1.082	1.069	1.082	1.069	1.082
N(10)-N(11)	1.388	1.391	1.389	1.385	1.383	1.378	1.388	1.389	1.388	1.388	1.384	1.381
N(10)-C(12)	1.280	1.323	1.280	1.326	1.281	1.330	1.280	1.324	1.280	1.324	1.281	1.327
N(11)-C(13)	1.301	1.342	1.304	1.348	1.308	1.354	1.303	1.346	1.302	1.346	1.308	1.352
C-H(17)...N(11)	2.147	2.108	2.141	2.099	2.149	2.102	2.299	2.251	2.187	2.149	2.229	2.187
C(12)-O(14)	1.364	1.392	1.365	1.394	1.367	1.396	1.367	1.395	1.366	1.394	1.367	1.397
C(13)-O(14)	1.385	1.418	1.385	1.418	1.386	1.419	1.382	1.414	1.383	1.416	1.385	1.418
C(13)-C(15)	1.431	1.416	1.420	1.410	1.421	1.404	1.425	1.410	1.427	1.410	1.419	1.404
C(15)-C(16)	1.347	1.374	1.357	1.380	1.357	1.387	1.347	1.376	1.349	1.379	1.357	1.386
C(16)-C(19)	1.461	1.449	1.450	1.438	1.442	1.428	1.429	1.414	1.439	1.422	1.423	1.409
H(17)-C(18)	1.067	1.082	1.060	1.082	1.068	1.083	-	-	-	-	-	-
C(18)-C(19)	1.399	1.419	1.398	1.420	1.405	1.426	-	-	-	-	-	-
C(18)-C(20)	1.385	1.394	1.387	1.389	1.374	1.380	-	-	-	-	-	-
N(30)-C(31)	1.487	1.489	1.486	1.488	1.485	1.485	1.487	1.489	1.487	1.489	1.486	1.487
C(22)-O(29)	-	-	1.357	1.368	-	-	-	-	-	-	-	-
O(29)-C(30)	-	-	1.435	1.462	-	-	-	-	-	-	-	-
C(30)-H(31)	-	-	1.081	1.094	-	-	-	-	-	-	-	-
C(22)-N(33)	-	-	-	-	1.365	1.369	-	-	-	-	-	-
N(33)-C(34)	-	-	-	-	1.458	1.471	-	-	-	-	-	-
C(34)-H(35)	-	-	-	-	1.084	1.096	-	-	-	-	-	-
H(17)-C(18)	-	-	-	-	-	-	1.064	1.077	1.067	1.082	1.064	1.077
C(18)-C(19)	-	-	-	-	-	-	1.362	1.393	1.359	1.392	1.389	1.421
C(18)-C(20)	-	-	-	-	-	-	1.431	1.421	-	-	-	-
C(19)-O(25)	-	-	-	-	-	-	1.391	1.421	-	-	-	-
C(21)-O(25)	-	-	-	-	-	-	1.355	1.373	-	-	-	-
C(18)-C(20)	-	-	-	-	-	-	-	-	1.431	1.418	-	-
C(19)-S(26)	-	-	-	-	-	-	-	-	1.816	1.839	-	-
C(21)-S(26)	-	-	-	-	-	-	-	-	1.772	1.778	-	-
C(20)-C(21)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.376	1.401
C(19)-N(26)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.402	1.421
C(21)-N(26)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.350	1.363
N(26)-C(27)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.455	1.465
C(27)-H(28)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.079	1.091
Bağ açısı (°)												
N(11)-N(10)-C(12)	107.5	107.5	107.6	107.7	107.7	107.9	107.6	107.7	107.5	107.7	107.8	107.9
C(3)-C(12)-N(10)	127.8	127.1	127.9	127.4	128.0	127.4	128.0	127.4	127.9	127.3	127.9	127.3
C(3)-C(12)-O(14)	121.0	121.2	120.9	121.2	121.0	121.4	120.9	121.1	120.9	121.2	121.0	121.3
N(10)-C(12)-O(14)	111.0	111.6	111.0	111.4	110.9	111.2	111.0	111.5	111.0	111.5	110.9	111.3
N(11)-C(13)-O(14)	109.1	109.5	109.0	109.3	108.9	109.2	109.4	109.8	109.2	109.6	109.1	109.4
N(11)-C(13)-C(15)	134.9	134.0	134.8	133.9	134.7	133.7	133.1	132.2	133.9	132.9	133.9	132.9
C(13)-C(15)-C(16)	131.7	131.9	131.4	131.9	131.3	132.1	128.3	128.6	129.9	130.2	129.7	130.2
C(15)-C(16)-C(19)	136.2	135.9	136.4	135.9	136.5	135.9	132.9	132.5	133.8	133.3	134.0	133.4
C(16)-C(19)-C(21)	115.8	115.9	116.2	116.4	116.7	116.8	-	-	-	-	-	-
C(1)-N(30)-C(31)	120.6	120.7	120.6	120.8	120.6	120.8	-	-	-	-	-	-
C(5)-N(30)-C(31)	118.8	119.1	118.8	119.2	118.9	119.2	-	-	-	-	-	-
N(30)-C(31)-H(32)	109.2	109.5	109.2	109.6	109.3	109.6	-	-	-	-	-	-
C(20)-C(22)-O(29)	-	-	124.1	124.5	-	-	-	-	-	-	-	-
C(22)-O(29)-C(30)	-	-	122.6	120.3	-	-	-	-	-	-	-	-
O(29)-C(30)-H(31)	-	-	110.7	110.8	-	-	-	-	-	-	-	-
C(20)-C(22)-N(33)	-	-	-	-	121.4	121.3	-	-	-	-	-	-
C(22)-N(33)-C(29)	-	-	-	-	120.5	120.6	-	-	-	-	-	-
N(33)-C(29)-H(30)	-	-	-	-	111.5	111.3	-	-	-	-	-	-
C(16)-C(19)-C(18)	-	-	-	-	-	-	138.8	138.8	133.0	133.7	133.3	133.7
C(16)-C(19)-O(25)	-	-	-	-	-	-	113.1	113.4	-	-	-	-
C(19)-O(25)-C(21)	-	-	-	-	-	-	108.0	107.2	-	-	-	-
C(16)-C(19)-S(26)	-	-	-	-	-	-	-	-	116.9	116.6	-	-
C(19)-S(26)-C(21)	-	-	-	-	-	-	-	-	89.7	89.7	-	-
C(16)-C(19)-N(26)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	119.9	120.1
C(19)-N(26)-C(21)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	108.7	108.9
C(19)-N(26)-C(27)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	127.0	126.5
N(26)-C(27)-H(28)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	108.6	108.5

C-C bağ uzunluğu ve C-C-C bağ açısı değerleri literatürde farklı moleküler yapılarda hesaplanmış değerler ile uyum içindedir [58-60]. 5a-5f moleküllerindeki p-nitrofenil grubundaki N-O bağ uzunlukları; HF metodu ve 6-31G temel setinde 5a, 5b ve 5d molekülleri için 1.225 Å, 1.225 Å, 5c molekülü için 1.226 Å, 1.226 Å, 5e molekülü için 1.225 Å, 1.226 Å ve 5f molekülü için 1.226 Å, 1.226 Å olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara karşılık B3LYP metodu ve 6-31G temel setinde 1.265 Å olarak bulunmuştur. Buradan görüldüğü gibi C_s simetrisine sahip moleküller aynı değerleri göstermektedir. Bu moleküllerdeki farklı elektron sağlayıcı grupların (fenil, -OCH₃, -N(CH₃)₂, furan, tiyofen ve pirrol) elektron çekici grubundaki N-O bağına etkilerinin HF metodu için çok küçük olduğu ve B3LYP metodu için değişmediği gözlenmiştir. Hinchliffe ve Soscún M. [155], beş üyeli heterosiklik yapılar olan pirrol, furan ve tiyofen halkalarında bazı bağ uzunluklarını ve bağ açılarını HF/6-31G(d,p) modelinde hesaplamıştır. Onların hesaplama sonuçlarına göre, pirrol halkasında N-C, C-C ve C-H bağ uzunlukları sırasıyla 1.3627 Å, 1.3576 Å ve 1.0701 Å olarak elde edilmiştir. Deneysel bir çalışmada aynı bağ uzunlukları sırasıyla 1.370 Å, 1.382 Å ve 1.076 Å olarak bulunmuştur [160]. Bu çalışmada, N-C, C-C ve C-H bağ uzunlukları HF/6-31G modelinde 1.359 Å, 1.369 Å, 1.067 Å (5f için), B3LYP/6-31G modelinde 1.373 Å, 1.392 Å, 1.079 Å (5f için), HF/6-31G modelinde 1.360 Å, 1.369 Å, 1.067 Å (8f için), B3LYP/6-31G modelinde 1.374 Å, 1.391 Å, 1.079 Å (8f için), HF/6-31G modelinde 1.350 Å, 1.379 Å, 1.067 Å (9f için), B3LYP/6-31G modelinde 1.363 Å, 1.401 Å, 1.079 Å (9f için) olarak hesaplandı. Pirrol halkasında C-N-C, N-C-C, N-C-H ve C-C-C bağ açıları HF/6-31G(d,p) modelinde 109.43°, 108.19°, 121.18° ve 107.10° olarak hesaplanmıştır [155]. Bu bağ açıları deneysel olarak 109.80°, 107.70°, 121.50° ve 107.40°'de gözlenmiştir [160]. Bu çalışmada farklı moleküler yapılarda bulunan pirrol halkası için aynı bağ açıları, HF/6-31G modelinde 108.75°, 109.17°, 120.95° ve 107.20° (5f için), B3LYP/6-31G modelinde de 108.97°, 108.83°, 120.84° ve 107.63° (5f için) olarak hesaplandı. Diğer 8f ve 9f molekülleri için de benzer sonuçlar elde edildi. Pirrol halkası için elde edilen tüm sonuçlara göre, halkanın kor olarak kendi içindeki sonuçları ile başka bir moleküler yapıya bağlı olarak elde edilen sonuçları genel olarak benzerdir. Furan ve tiyofen halkaları için: O-C, C-C ve C-H (furan için), S-C, C-C ve C-H (furan için), bağ uzunlukları teorik ve deneysel çalışmalar yapılmıştır [155,161-163]. Bu çalışmada farklı moleküler yapılarda bulunan furan ve tiyofen için elde edilen sonuçlar, literatürdeki furan ve tiyofen

halkaları için elde edilmiş bağ uzunlukları ve açıları sonuçları ile genel olarak tutarlıdır. Bu bağ uzunluklarının ve açılarının biraz farklı sonuçlarda elde edilmesi, 5d, 5e, 8d, 8e, 9d ve 9e moleküllerinde 1,3,4-oksadiazol ile farklı elektron çekici p-nitrofenil, piridin ve N-metoksi piridinyum halkalarının etkisidir. Benzer şekilde, elektron çekici p-nitrofenil grubunun farklı elektron sağlayıcı gruplar (fenil, $-OCH_3$, $-N(CH_3)_2$, furan, tiyofen ve pirrol) üzerindeki etkisi açık şekilde Tablo 5.1'den görülebilir. 8a-8f moleküllerinde, 5a-5f moleküllerindeki elektron çekici p-nitrofenil grubunun piridin halkasıyla yer değiştirmesidir. Burada piridin halkasındaki elektronegatif azot atomunun C-N bağ uzunlukları; HF/6-31G modelinde 1.331 Å, 1.333 Å (8a, 8b ve 8d için), 1.331 Å, 1.333 Å (8c için), 1.331 Å, 1.333 Å (8e için) ve 1.331 Å, 1.333 Å (8f için) olarak bulunmuştur. Bu bağ uzunluğu tüm 8a-f moleküllerinde B3LYP metodu ve 6-31G temel seti için 1.352 Å olarak hesaplanmıştır. Sonuçların hepsi moleküllerin simetrisine (C_s ve C_1) bakılmaksızın HF metodunda hemen hemen aynıdır. Elektron sağlayıcı grupların bu bağ uzunluğu üzerindeki etkisi çok az olduğu açıktır. 9a-9f moleküllerinde ise elektron çekici grup olarak N-metoksi piridinyum halkasının yer almasıdır. Bu durumda bu moleküllerde N-CH₃ bağ uzunluğu; HF/6-31G modelinde 9a molekülü için 1.487 Å, 9b molekülü için 1.486 Å, 9c molekülü için 1.485 Å, 9d molekülü için 1.487 Å, 9e molekülü için 1.487 Å ve 9f molekülü için 1.486 Å olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar B3LYP modelinde 9a, 9d, 9e molekülleri için 1.489 Å, 9b molekülü için 1.488 Å, 9c molekülü için 1.485 Å, 9d molekülü için 1.487 Å, 9e molekülü için 1.487 Å ve 9f molekülü için 1.487 Å olarak bulunmuştur. Bu değerlerin 8a-8f moleküllerindeki piridin halkasında yer alan C-N bağ uzunluğundan büyük değerler olarak elde edilmesi, 9a-9f moleküllerindeki azot atomunun bir elektron vermesi sonucunda dört bağ yapmasıdır. Yani bu moleküllerin iyonik (yükü) olması önemli rol almaktadır. Tüm moleküllerdeki farklı elektron çekici gruplara karşı aynı elektron sağlayıcı grupların bağlı olması durumu bu moleküllerin bağ uzunlukları ve bağ açılarını da doğal olarak değiştirmiştir. Bu değişimler daha net olarak Tablo 5.1 ve Şekil 5.1'den kolay bir şekilde anlaşılmaktadır. Bu moleküller için diğer önemli bir durum hidrojen bağının oluşmasıdır. Hidrojen bağı; ortaklanmamış elektron çifti taşıyan, yüksek elektronegatiflikte bir atoma (F, O ya da N) bağlı bir H atomu, komşu molekülün yüksek elektronegatiflikte bir atomu tarafından eş zamanlı çekildiğinde oluşur. H-bağları moleküller arası etkileşimlerin en kuvvetlisidir. H-bağı oluşumunda, H

atomunun kovalent olarak bağlandığı yüksek elektronegatiflikteki atom, bağ elektronlarını kendine doğru çekerek, hidrojen çekirdeğini yalnız bırakır. Elektronsuz kalan bu çekirdek (proton) komşu moleküldeki elektronegatif atomun ortaklanmamış elektron çifti tarafından çekilir. Böylece H atomu, iki molekül arasında köprü görevi görerek moleküller arası etkileşmeyi artırır. Bu çalışmadaki moleküllerde ise durum biraz farklıdır. C atomuna bağlı H atomunun komşu 1,3,4-oksadiazol hetero-halkasındaki 4 konumundaki yüksek elektronegatifliğe sahip bir N atomu tarafından çekilerek C-H...N bağı olduğu ortaya çıkmıştır. Bu bağ uzunluğu 5a-5f moleküllerinde (5d hariç) sırasıyla 2.131 Å, 2.121 Å, 2.133 Å, 2.169 Å ve 2.229 Å (HF/6-31G için) ve 2.086 Å, 2.071 Å, 2.088 Å, 2.123 Å ve 2.183 Å (B3LYP/6-31G için), 8a-8f moleküllerinde sırasıyla 2.128 Å, 2.118 Å, 2.132 Å, 2.279 Å, 2.167 Å (HF/6-31G için) ve 2.088 Å, 2.078 Å, 2.087 Å, 2.222 Å ve 2.124 Å, 2.181 Å (B3LYP/6-31G için) ve 9a-9f moleküllerinde ise 2.147 Å, 2.141 Å, 2.149 Å, 2.299 Å, 2.187 Å ve 2.229 Å (HF/6-31G için) ve 2.108 Å, 2.099 Å, 2.102 Å, 2.251 Å ve 2.149 Å, 2.187 Å (B3LYP/6-31G için) olarak hesaplanmıştır. En az etkileşme 8d ve 9d moleküllerinde olduğu görülür ve bu moleküller düzlemsel değildir. Bu moleküllerde (8d ve 9d) elektron sağlayıcı grup olan furan'ın moleküller arası etkileşmeye katkısının daha az olduğu görülebilir. Fakat bu durum 5d molekülü için söz konusu değildir. Çünkü 5d molekülü düzlemsel olduğu için bu etkileşme görülmemiş olabilir.

Bu çalışmada ele alınan moleküller için geometrik parametreler deneysel olarak incelenmemiştir. HF ve B3LYP metotlarının geometrik parametreler üzerindeki etkisi açıklanmaya çalışılmıştır. Genel olarak birçok çalışmada da görülebileceği gibi HF metodu ile hesaplanan bağ uzunlukları genellikle deneysel verilerle daha uyumlu olduğu gözlemlenir [61-63]. Çünkü bağ uzunlukları elektron korelasyonunun eksikliğinden dolayı daha kısa olarak hesaplanır. Fakat B3LYP metodunun elektron korelasyonunu tam olarak hesaba almasından dolayı molekülün geometrik parametreleri HF metodu sonuçlarına göre daha büyük değerler olarak bulunur. Son zamanlarda yapılan çalışmaların çoğunda B3LYP metodu bağ açıları ve düzlem açıları için deneysel verilerle daha uyumlu olduğu bilinmektedir [58-60].

5.2. HOMO, LUMO Orbital Enerjileri, Moleküler Sertlik (η) ve Elektronegatiflik (χ) Parametreleri

İngilizce karşılığının baş harfleri ile temsil edilen HOMO kısaltması en yüksek dolu molekül orbital (Highest Occupied Molecular Orbital) ve LUMO kısaltması ise en düşük boş molekül orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) olarak ifade edilir. Moleküler orbital teorisine göre; moleküller meydana gelirken atomlar gerekli bağ mesafesinde birbirlerine yaklaştıklarında molekül oluşmasını sağlayan atomik orbitaller karışarak moleküle ait orbitalleri oluşturmasıdır. Bu orbitaller moleküldeki elektronların bulunma olasılığının büyük olduğu yerler olarak düşünülebilir. Bölüm 4'te tanımlandığı gibi, sertlik parametresi (η , eV); en yüksek dolu molekül orbital enerjileri (ϵ_{HOMO}) ve en düşük boş molekül orbital enerjileri (ϵ_{LUMO}) aracılığı ile (4.6) ile verilmiştir. Aynı zamanda elektronegatiflik parametresi (χ , eV)'de (4.7) ile tanımlanmıştır. Buradan kolayca görülebildiği gibi, bu parametreler ile orbital enerjileri arasında bir bağlantı olduğu açıktır. Bu durum literatürdeki birçok çalışmada göz önüne alınmıştır [20,21,24,64,65,138].

Çalışmanın bu kısmında, en yüksek dolu molekül orbital enerjileri (ϵ_{HOMO}) ve en düşük boş molekül orbital enerjileri (ϵ_{LUMO}), HF ve B3LYP metotları ile değişik temel setler kullanılarak hesaplanmıştır (Tablo 5.2). Hesaplanan enerji değerlerinden (4.6) ve (4.7) ile verilen moleküler parametreler elde edilmiştir (Tablo 5.3 ve 5.4). Elde edilen moleküler parametreler, HOMO ve LUMO enerji değerleri literatürdeki beş üyeli heterosiklik yapılar olan pirrol, furan ve tiyofen [155] sonuçlarıyla genel olarak karşılaştırılmıştır.

Tablo 5.2. Bazı oksadiazol moleküllerin (5a-f, 8a-f ve 9a-f) HF metodu ile değişik temel setlerde hesaplanan HOMO, LUMO enerji değerleri (ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO} , eV biriminde), HF/6-31G sonuçları [167]'den alınmıştır

Molekül	6-31G		6-31G(d)		6-31+G(d)		6-31++G(d,p)		6-311G		6-311G(d)		6-311+G(d)		6-311++G(d,p)	
	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}
5a	-8.560	0.282	-8.404	0.606	-8.578	0.249	-8.575	0.248	-8.654	0.185	-8.530	0.426	-8.595	0.209	-8.602	0.204
5b	-8.151	0.304	-7.989	0.649	-8.162	0.291	-8.156	0.291	-8.240	0.217	-8.112	0.472	-8.183	0.251	-8.185	0.246
5c	-7.358	0.417	-7.297	0.751	-7.452	0.390	-7.433	0.388	-7.450	0.329	-7.417	0.575	-7.475	0.349	-7.464	0.343
5d	-8.412	0.248	-8.163	0.590	-8.340	0.229	-8.338	0.228	-8.492	0.158	-8.286	0.411	-8.359	0.190	-8.366	0.183
5e	-8.544	0.217	-8.354	0.553	-8.509	0.206	-8.508	0.204	-8.644	0.126	-8.470	0.377	-8.524	0.168	-8.532	0.161
5f	-7.716	0.389	-7.578	0.721	-7.756	0.349	-7.752	0.347	-7.812	0.297	-7.700	0.539	-7.771	0.309	-7.770	0.299
8a	-8.437	1.256	-8.290	1.481	-8.470	1.124	-8.467	1.120	-8.538	1.121	-8.415	1.298	-8.483	1.109	-8.491	0.907
8b	-8.041	1.345	-7.882	1.602	-8.062	1.257	-8.054	1.014	-8.133	1.222	-8.003	1.430	-8.077	1.232	-8.083	0.922
8c	-7.258	1.538	-7.196	1.768	-7.356	1.400	-7.346	1.019	-7.351	1.410	-7.310	1.592	-7.375	1.381	-7.374	1.079
8d	-8.289	1.197	-8.046	1.460	-8.231	1.087	-8.230	0.974	-8.375	1.072	-8.166	1.283	-8.243	1.071	-8.253	1.056
8e	-8.424	1.065	-8.239	1.312	-8.400	0.979	-8.399	0.973	-8.527	0.933	-8.354	1.144	-8.411	0.965	-8.418	0.935
8f	-7.595	1.458	-7.463	1.692	-7.649	1.276	-7.647	0.836	-7.696	1.312	-7.582	1.499	-7.661	1.260	-7.669	0.782
9a	-10.55	-3.308	-10.466	-3.169	-10.606	-3.402	-10.593	-3.396	-10.648	-3.412	-10.583	-3.299	-10.619	-3.424	-10.623	-3.429
9b	-10.003	-3.251	-9.898	-3.097	-10.035	-3.339	-10.032	-3.325	-10.089	-3.353	-10.013	-3.225	-10.059	-3.354	-10.042	-3.367
9c	-9.104	-3.076	-9.086	-2.950	-9.216	-3.177	-9.196	-3.177	-9.191	-3.181	-9.198	-3.067	-9.236	-3.198	-9.211	-3.209
9d	-10.425	-3.344	-10.219	-3.191	-10.362	-3.424	-10.356	-3.417	-10.500	-3.447	-10.329	-3.319	-10.382	-3.440	-10.386	-3.49
9e	-10.533	-3.358	-10.396	-3.211	-10.517	-3.438	-10.510	-3.431	-10.629	-3.467	-10.499	3.338	-10.533	-3.457	10.536	-3.459
9f	-9.665	-3.133	-9.574	-2.998	-9.717	-3.243	-9.709	-3.233	-9.755	-3.243	-9.683	-3.130	-9.683	-3.130	-9.738	-3.254

Tablo 5.2 (devam) Bazı oksadiazol moleküllerin (5a-f, 8a-f ve 9a-f) B3LYP metodu ile değişik temel setlerde hesaplanan HOMO, LUMO enerji değerleri (ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO} , eV biriminde)

Molekül	6-31G		6-31G(d)		6-31+G(d)		6-31++G(d,p)		6-311G		6-311G(d)		6-311+G(d)		6-311++G(d,p)	
	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}
5a	-6.415	-3.277	-6.275	-3.087	-6.570	-3.511	-6.579	-3.516	-6.630	-3.486	-6.510	-3.342	-6.612	-3.585	-6.637	-3.575
5b	-5.963	-3.219	-5.850	-3.019	-6.153	-3.443	-6.162	-3.446	-6.176	-3.426	-6.085	-3.271	-6.211	-3.501	-6.218	-3.506
5c	-5.282	-3.067	-5.247	-2.883	-5.531	-3.303	-5.534	-3.311	-5.491	-3.277	-5.478	-3.131	-5.596	-3.352	-5.594	-3.371
5d	-6.202	-3.269	-5.999	-3.065	-6.319	-3.490	-6.326	-3.495	-6.413	-3.478	-6.239	-3.320	-6.368	-3.551	-6.384	-3.560
5e	-6.255	-3.296	-6.096	-3.098	-6.386	-3.509	-6.393	-3.513	-6.471	-3.500	-6.326	-3.348	-6.432	-3.567	-6.447	-3.572
5f	-5.677	-3.103	-5.558	-2.912	-5.876	-3.344	-5.883	-3.350	-5.893	-3.315	-5.797	-3.168	-5.925	-3.404	-5.938	-3.411
8a	-6.295	-2.405	-6.151	-2.286	-6.440	-2.602	-6.449	-2.613	-6.515	-2.626	-6.385	-2.533	-6.486	-2.660	-6.502	-2.676
8b	-5.852	-2.283	-5.734	-2.144	-6.031	-2.465	-6.036	-2.473	-6.068	-2.500	-5.967	-2.388	-6.083	-2.526	-6.093	-2.538
8c	-5.168	-2.044	-5.130	-1.934	-5.404	-2.258	-5.407	-2.264	-5.379	-2.263	-5.357	-2.176	-5.456	-2.316	-5.465	-2.325
8d	-6.075	-2.426	-5.869	-2.277	-6.179	-2.608	-6.191	-2.622	-6.292	-2.646	-6.107	-2.526	-6.227	-2.669	-6.242	-2.686
8e	-6.134	-2.518	-5.971	-2.386	-6.253	-2.691	-6.262	-2.701	-6.354	-2.733	-6.201	-2.623	-6.299	-2.747	-6.314	-2.764
8f	-5.540	-2.118	-5.421	-2.000	-5.731	-2.344	-5.742	-2.359	-5.764	-2.348	-5.658	-2.254	-5.778	-2.404	-5.792	-2.419
9a	-8.744	-6.554	-8.682	-6.470	-8.894	-6.682	-8.899	-6.687	-8.937	-6.737	-8.887	-6.670	-8.947	-6.739	-8.954	-6.754
9b	-8.177	-6.347	-8.125	-6.255	-8.347	-6.484	-8.349	-6.488	-8.366	-6.532	-8.330	-6.459	-8.404	-6.543	-8.411	-6.552
9c	-7.538	-5.981	-7.529	-5.925	-7.728	-6.148	-7.734	-6.154	-7.721	-6.171	-7.726	-6.131	-7.786	-6.208	-7.791	-6.216
9d	-8.618	-6.524	-8.481	-6.413	-8.700	-6.636	-8.708	-6.642	-8.801	-6.707	-8.684	-6.617	-8.754	-6.694	-8.769	-6.707
9e	-8.614	-6.526	-8.516	-6.430	-8.715	-6.638	-8.719	-6.644	-8.801	-6.707	-8.715	-6.624	-8.764	-6.692	-8.776	-6.704
9f	-8.120	-6.188	-8.054	-6.109	-8.269	-6.339	-8.273	-6.344	-8.308	-6.376	-8.255	-6.314	-8.328	-6.395	-8.338	-6.407

Tablo 5.3. Bazı oksadiazol moleküllerin (5a-f, 8a-f ve 9a-f) HF ve B3LYP metotları ile değişik temel setlerde hesaplanan sertlik parametresinin değerleri (η , eV biriminde)

Molekül	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP
	6-31G		6-31G(d)		6-31+G(d)		6-31++G(d,p)		6-311G		6-311G(d)		6-311+G(d)		6-311++G(d,p)	
5a	4.421	1.569	4.505	1.594	4.414	1.529	4.412	1.531	4.420	1.572	4.478	1.584	4.402	1.514	4.403	1.531
5b	4.228	1.372	4.319	1.416	4.227	1.355	4.224	1.358	4.229	1.375	4.292	1.407	4.217	1.355	4.216	1.356
5c	3.888	1.107	4.024	1.182	3.921	1.114	3.911	1.111	3.890	1.107	3.996	1.174	3.912	1.122	3.904	1.112
5d	4.33	1.467	4.377	1.467	4.285	1.414	4.283	1.416	4.325	1.468	4.349	1.460	4.275	1.409	4.275	1.412
5e	4.381	1.480	4.454	1.499	4.358	1.439	4.356	1.440	4.385	1.485	4.424	1.489	4.346	1.432	4.347	1.438
5f	4.053	1.287	4.150	1.323	4.053	1.266	4.050	1.267	4.055	1.289	4.120	1.315	4.040	1.261	4.034	1.264
8a	4.847	1.945	4.886	1.933	4.797	1.919	4.794	1.918	4.830	1.944	4.857	1.926	4.796	1.913	4.699	1.913
8b	4.693	1.785	4.742	1.795	4.660	1.783	4.534	1.782	4.678	1.784	4.717	1.790	4.655	1.779	4.503	1.777
8c	4.398	1.562	4.482	1.598	4.378	1.573	4.183	1.572	4.381	1.558	4.451	1.590	4.378	1.570	4.227	1.570
8d	4.743	1.824	4.753	1.796	4.659	1.786	4.602	1.785	4.724	1.823	4.725	1.791	4.657	1.779	4.655	1.778
8e	4.745	1.808	4.776	1.792	4.690	1.781	4.686	1.780	4.730	1.811	4.749	1.789	4.688	1.776	4.677	1.775
8f	4.527	1.711	4.578	1.710	4.463	1.694	4.242	1.692	4.504	1.708	4.541	1.702	4.461	1.687	4.226	1.686
9a	3.621	1.095	3.649	1.106	3.602	1.106	3.599	1.106	3.618	1.100	3.642	1.108	3.598	1.104	3.597	1.100
9b	3.376	0.915	3.401	0.935	3.348	0.932	3.354	0.930	3.368	0.917	3.394	0.936	3.353	0.931	3.338	0.930
9c	3.014	0.779	3.068	0.802	3.020	0.790	3.010	0.790	3.005	0.775	3.066	0.798	3.019	0.789	3.001	0.787
9d	3.541	1.047	3.514	1.034	3.469	1.032	3.470	1.033	3.527	1.047	3.505	1.034	3.471	1.030	3.448	1.031
9e	3.598	1.044	3.593	1.043	3.540	1.038	3.540	1.038	3.581	1.047	3.581	1.045	3.538	1.036	3.539	1.036
9f	3.266	0.966	3.288	0.973	3.237	0.965	3.238	0.964	3.256	0.966	3.277	0.971	3.277	0.966	3.242	0.965

Tablo 5.4. Bazı oksadiazol moleküllerin (5a-f, 8a-f ve 9a-f) HF ve B3LYP metotları ile değişik temel setlerde hesaplanan elektronegatiflik değerleri (χ , eV biriminde)

Molekül	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP
	6-31G		6-31G(d)		6-31+G(d)		6-31++G(d,p)		6-311G		6-311G(d)		6-311+G(d)		6-311++G(d,p)	
5a	4.139	4.846	3.899	4.681	4.165	5.041	4.164	5.047	4.235	5.058	4.052	4.926	4.193	5.099	4.199	5.106
5b	3.924	4.591	3.670	4.435	3.936	4.798	3.933	4.804	4.012	4.801	3.820	4.678	4.193	4.856	3.970	4.862
5c	3.471	4.175	3.273	4.065	3.531	4.417	3.523	4.423	3.561	4.384	3.421	4.304	3.563	4.474	3.561	4.483
5d	4.082	4.735	3.787	4.532	4.056	4.904	4.055	4.910	4.167	4.945	3.938	4.779	4.085	4.960	4.092	4.972
5e	4.164	4.775	3.901	4.597	4.152	4.948	4.152	4.953	4.259	4.985	4.047	4.837	4.178	5.000	4.186	5.010
5f	3.664	4.390	3.429	4.235	3.704	4.610	3.703	4.617	3.758	4.604	3.581	4.482	3.731	4.665	3.736	4.674
8a	3.591	4.350	3.405	4.219	3.673	4.521	3.674	4.531	3.709	4.570	3.559	4.459	3.687	4.573	3.792	4.589
8b	3.348	4.067	3.140	3.939	3.403	4.248	3.520	4.255	3.456	4.284	3.287	4.177	3.423	4.304	3.581	4.316
8c	2.860	3.606	2.714	3.532	2.978	3.831	3.164	3.836	2.971	3.821	2.859	3.766	2.997	3.886	3.148	3.895
8d	3.546	4.250	3.464	4.073	3.572	4.393	3.628	4.406	3.652	4.469	3.442	4.317	3.723	4.448	3.444	4.464
8e	3.680	4.326	3.464	4.179	3.711	4.472	3.713	4.482	3.797	4.544	3.605	4.412	3.723	4.523	3.742	4.539
8f	3.069	3.829	2.886	3.710	3.187	4.038	3.406	4.050	3.192	4.056	3.042	3.956	3.201	4.091	3.444	4.106
9a	6.929	7.649	6.818	7.576	7.004	7.788	6.995	7.793	7.03	7.837	6.941	7.778	7.022	7.843	7.026	7.854
9b	6.627	7.262	6.498	7.190	6.687	7.416	6.679	7.419	6.721	7.449	6.642	7.394	6.707	7.474	6.705	7.481
9c	6.09	6.760	6.018	6.727	6.197	6.938	6.187	6.944	6.186	6.946	6.133	6.928	6.217	6.997	6.210	7.003
9d	6.885	7.571	6.808	7.447	6.893	7.668	6.887	7.675	6.974	7.754	6.824	7.650	6.911	7.724	6.938	7.738
9e	6.946	7.570	6.804	7.473	6.978	7.676	6.971	7.682	7.048	7.754	6.919	7.669	6.995	7.728	6.998	7.740
9f	6.399	7.154	6.286	7.081	6.480	7.304	6.471	7.309	6.499	7.342	6.407	7.285	6.407	7.361	6.496	7.373

5a-f moleküllerinde, elektron çekici fonksiyoneli olan p-nitrofenil halkası yerine 8a-f moleküllerinde piridin halkası ve 9a-f moleküllerinde de N-metoksi piridinyum halkasının yer almasıdır. Bu moleküllerin tümünde elektron sağlayıcı gruplar veya bileşikler sırasıyla fenil (5a, 8a ve 9a için), metoksi (5b, 8b ve 9b için), dimetil anilin (5c, 8c ve 9c için), furan (5d, 8d ve 9d için), tiyofen (5e, 8e ve 9e için) ve pirrol (5f, 8f ve 9f için) olduğu Şekil 4.1 ve Şekil 5.1'den görülmektedir. Bu elektron sağlayıcı ve çekici grupların tüm moleküller üzerindeki etkileri Tablo 5.1-5.10'da verilen sonuçlardan açık bir şekilde ifade edilebilir. Hinchliffe ve Soscún M. [155], beş üyeli heterosiklik yapılar olan pirrol, furan ve tiyofen için HOMO ve LUMO enerji değerlerini, HF metodu ile 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), ve 6-31+G(3d,3p) temel setlerinde ve MP2 metodu ile 6-31+G(d,p) temel setinde hesaplamıştır. Pirrol için HOMO ve LUMO enerji değerleri HF/6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(3d,3p) modellerinde ve MP2/6-31+G(d,p) modelinde sırasıyla -7.96 eV, -8.19 eV, -8.19 eV, -8.23 eV (HOMO) ve 5.63 eV, 1.83 eV, 1.73 eV, 1.24 eV (LUMO) olarak bulunmuştur [155]. Bu çalışmada, pirrol elektron sağlayıcı grubunu içeren 5f, 8f ve 9f moleküllerinde HF/6-31++G(d,p) ve B3LYP/6-31++G(d,p) modellerinde sırasıyla -7.752 eV, -5.883 eV (5f için), -7.647 eV, -5.742 eV (8f için), -9.709 eV, -8.273 eV (9f için) (HOMO) ve 0.347 eV, -3.350 eV (5f için), 0.836 eV, -2.359 eV (8f için), -3.233 eV, -6.344 eV (9f için) (LUMO) olarak hesaplanmıştır (Tablo 5.2). Furan ve tiyofen için HOMO ve LUMO enerji değerleri HF/6-31+G(d,p) modelinde sırasıyla -8.85 eV, 2.16 eV (furan için) ve -9.09 eV, 2.13 eV (tiyofen için) olarak hesaplanmıştır [155]. Furan ve tiyofen elektron sağlayıcı gruplar içeren 5d, 5e, 8d, 8e, 9d ve 9e, moleküllerinde HOMO ve LUMO enerjileri HF/6-31++G(d,p) modelinde -6.319 eV, -6.386 eV, -6.179 eV, -6.253 eV, -8.700 eV, -8.715 eV (HOMO) ve -3.490 eV, -3.509 eV, -2.608 eV, -2.691 eV, -6.636 eV, -6.638 eV (LUMO) olarak elde edilmiştir. Pirrol, furan ve tiyofen gruplarını içeren 5d-f, 8d-f ve 9d-f moleküllerinde elde edilen enerji değerleri literatürdeki sonuçlarla tutarlıdır. Bu grupların herhangi bir moleküler yapıda bulunması, grupların tek başlarına sahip oldukları enerji değerlerindeki duruma paralellik göstermektedir.

5c, 8c ve 9c molekülleri için HOMO ve LUMO enerji değerleri HF metodu ve tüm setlerde yaklaşık olarak sırasıyla \sim -7.4 eV, \sim 0.4 eV (5c için) \sim -7.3 eV, \sim 1.4 eV (8c için), \sim -9.1 eV, \sim -3.1 eV (9c için), B3LYP metodu ve tüm setlerde yaklaşık olarak

sırasıyla ~ 5.5 eV, ~ 3.2 eV (5c için) ~ 5.3 eV, ~ 2.2 eV (8c için) ve ~ 7.6 eV, ~ 6.1 eV (9c için) olarak hesaplanmıştır (Tablo 5.2). Bu enerjilerden elde edilen η parametresi ise HF metodu için ~ 3.9 eV, ~ 4.3 eV ve ~ 3.0 eV, B3LYP metodu için ~ 1.1 eV, ~ 1.5 eV ve ~ 0.8 eV değerlerinde bulunur (Tablo 5.3). Bu sonuçlar diğer tüm moleküllerin orbital enerji değerlerinden daha büyük ve η parametresi daha küçük değerlerde bulunmuştur. Bu durum en güçlü $-N(CH_3)_2$ elektron sağlayıcı grubuna sahip olmalarını ve görünür bölgede dalga boyları 420nm (5c), 400 nm (8c), 459 nm (9c) [22] olan moleküller mavi ve mor ışık dalga boylarını göstermektedir. Bu dalga boylarının enerjileri 2.958 eV (5c için) ve 3.106 eV (8c için) 2.707 eV (9c için) olarak hesaplanır. Buradan açıkça görülebildiği gibi yük transferi (CT) etkileşiminin diğer moleküllere göre daha büyük olması beklenmektedir. CT'nin elektron sağlayıcı grup olan $-N(CH_3)_2$ 'den elektron çekici grupları p-nitrofenil (5c), piridin (8c) ve N-metoksi piridinyum (9c)'a doğru gerçekleşmesidir. Buradan 9c molekülü iyonik olduğu için en güçlü CT etkileşimine sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu etkileşim B3LYP metodunun HF metoduna göre daha uygun olduğunu göstermektedir. Diğer moleküllerde elektronik soğurmalar için dalga boyu aralığı 338-390 nm (5a-5f), 317-374 nm (8a-8f), 353-430 nm (9a-9f) olarak verilmiştir [22]. Tüm moleküller için Mulliken atomik yük değerleri, Tablo 5.5 ve 5.6'dan görülebilir. Bu değerlerin temel setlere göre değişimi Şekil 5.2-5.4'de gösterilmiştir. Bu şekillerden görüldüğü gibi yük değerlerinin değişimi bazı temel setlerde daha uzun sütunlar göstermektedir. Bu sütunlardan doğrudan temel setler üzerinde genelleme yapmak zordur. Fakat bu sütunların kutuplu ve dağınık fonksiyonlarına sahip daha geniş temel setlerde (6-31+G(d), 6-311+G(d,p) gibi) olduğu görülmektedir. η ve χ parametreleri için HF metodunda 6-31G ile 6-311G, 6-31G(d) ile 6-311G(d), 6-31+G(d) ile 6-311+G(d) ve 6-31++G(d,p) ile 6-311++G(d,p) ikili temel setler arasındaki değerler birbirlerine yakın sonuçları göstermektedir (Tablo 5.3 ve 5.4). Bu durum B3LYP metodunda da paralellik göstermektedir.

Tablo 5.5. Bazı oksadiazol moleküllerin (5a-f, 8a-f ve 9a-f) HF metodu ile değişik temel setlerde hesaplanan elektron çekici (A) ve elektron sağlayıcı (D) grupların Mulliken atomik yük değerleri (e biriminde)

A-π sistem-D	HF/6-31G	HF/6-31G(d)	HF/6-31+G(d)	HF/6-31++G(d,p)	HF/6-311G	HF/6-311G(d)	HF/6-311+G(d)	HF/6-311++G(d,p)
A-Molekül								
p-nitrofenil- 5a	0.1289	0.020343	-0.062522	0.661257	0.240832	-0.02732	0.1823	0.668432
p-nitrofenil- 5b	0.126527	0.016844	-0.071076	0.73078	0.23749	-0.03103	0.207148	0.695661
p-nitrofenil- 5c	0.118986	0.010233	0.143202	0.087693	0.230056	-0.03756	-0.12028	-0.002103
p-nitrofenil- 5d	0.130367	0.020028	0.216084	0.279813	0.242192	-0.02942	0.239768	0.046302
p-nitrofenil- 5e	0.132073	0.022105	0.208457	0.356488	0.243375	-0.02597	0.305185	0.095582
p-nitrofenil- 5f	0.120622	0.011559	0.147936	-0.009839	0.233379	-0.03694	-0.144994	-0.038327
Molekül-D								
5a -fenil	-0.20147	-0.34578	-0.156561	0.178079	-0.099363	-0.44288	-0.712079	0.192928
5b -OCH ₃	-0.38047	-0.32128	-0.170272	-0.149871	-0.340687	-0.23108	-0.006285	-0.085126
5c -N(CH ₃)	-0.30792	-0.20978	0.023767	0.112974	-0.343746	-0.21315	0.199854	0.18846
5d -furan	0.010735	0.076946	0.469726	-0.116534	0.001388	0.10445	0.684193	-0.060414
5e -tiyofen	0.02271	0.039851	1.494214	1.491019	0.001947	0.030494	3.113546	1.740276
5f -1-metoksi 2-pirrol	0.104011	0.143236	0.796041	-0.07497	0.058239	0.169731	-0.069557	-0.248075
A-Molekül								
Piridin- 8a	0.140386	0.035595	-1.01409	0.044643	0.24279	-0.01249	0.057839	-1.4873
Piridin- 8b	0.137584	0.032799	-1.19985	-0.89072	0.239904	-0.01552	-0.70941	1.687616
Piridin- 8c	0.130784	0.02681	-1.13689	-0.09252	0.233267	-0.02091	-0.70881	-0.22923
Piridin- 8d	0.141403	0.035691	-0.87091	-0.91004	0.24408	-0.0143	-1.1004	-0.33132
Piridin- 8e	0.142858	0.03779	-0.95638	0.018766	0.245379	-0.01101	-1.20782	-1.54986
Piridin- 8f	0.132554	0.027707	-1.01723	-0.89977	0.236266	-0.02067	-1.44423	-2.17902
Molekül-D								
8a -fenil	0.093777	0.088123	0.023375	-0.0276	0.152576	0.093771	0.134599	-0.02668
8b -OCH ₃	-0.38215	-0.32372	-0.1579	-0.10319	-0.34301	-0.23386	-0.11086	-0.02201
8c -N(CH ₃)	-0.31062	-0.21286	0.038016	-0.11097	-0.34778	-0.21784	-0.16608	-0.02932
8d -furan	0.00572	0.071101	0.045079	0.022889	-0.00353	0.098921	0.042718	0.018012
8e -tiyofen	0.017559	0.034119	-0.14708	-0.02035	-0.00342	0.024977	-0.33014	-0.49359
8f -1-metoksi 2-pirrol	0.097299	0.137021	0.240296	0.213699	0.050889	0.162141	0.349641	0.249624

Tablo 5.5. (devam) Bazı oksadiazol moleküllerin (5a-f, 8a-f ve 9a-f) HF metodu ile değişik temel setlerde hesaplanan elektron çekici (A) ve elektron sağlayıcı (D) grupların Mulliken atomik yük değerleri (e biriminde)

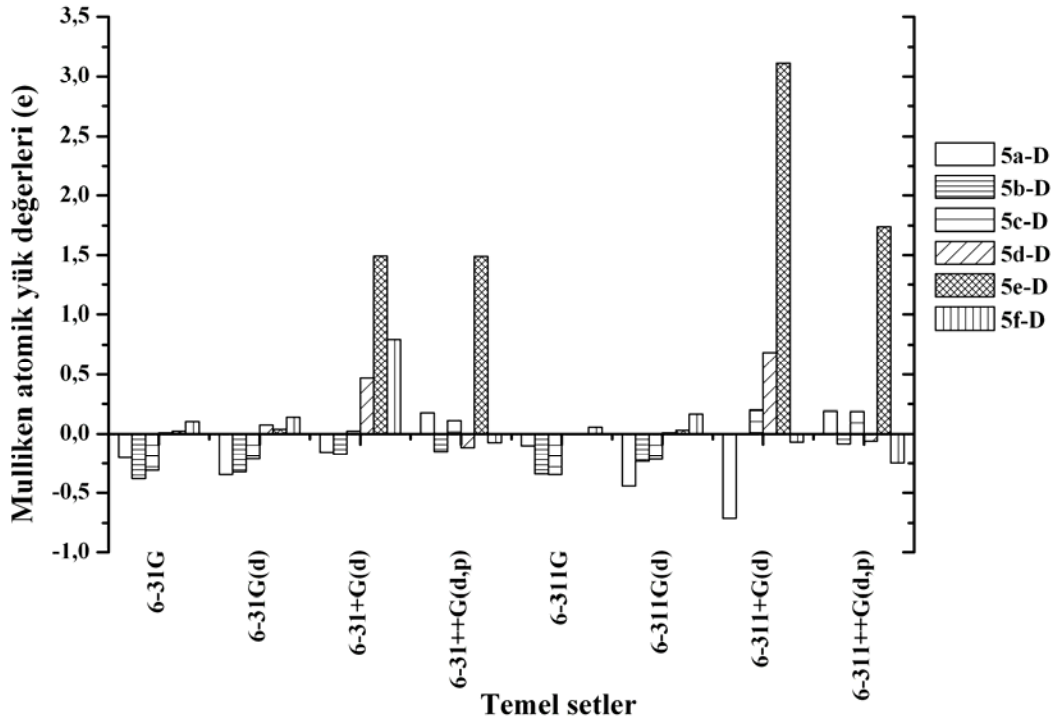
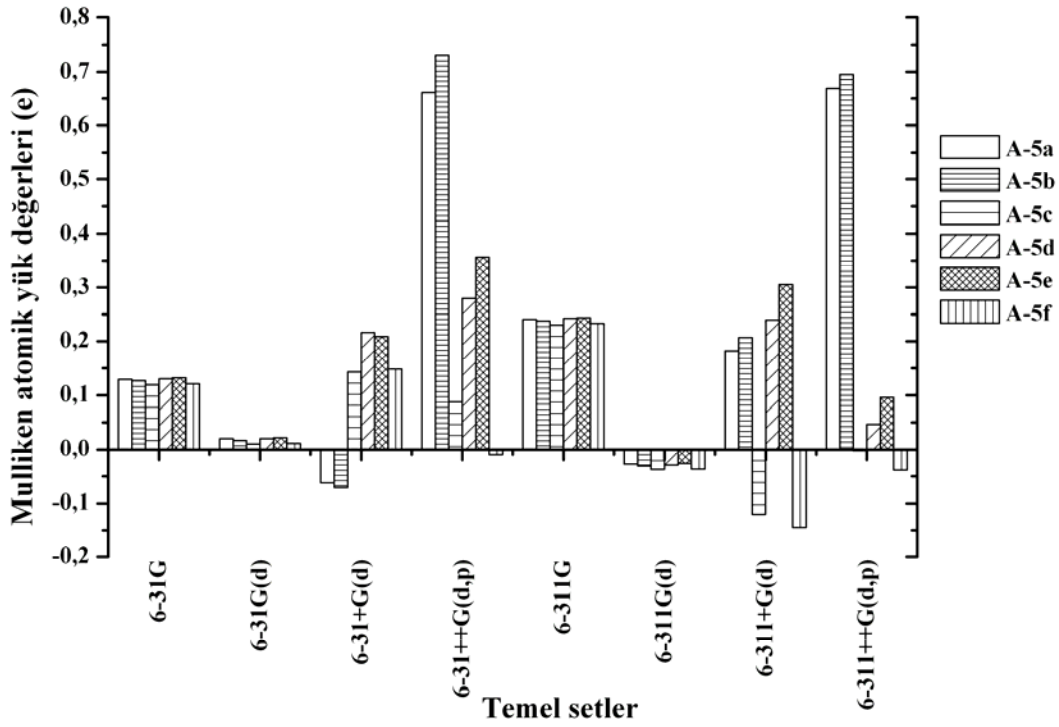
A-π sistem-D	HF/6-31G	HF/6-31G(d)	HF/6-31+G(d)	HF/6-31++G(d,p)	HF/6-311G	HF/6-311G(d)	HF/6-311+G(d)	HF/6-311++G(d,p)
A-Molekül								
N-metil piridinyum- 9a	0.978051	0.867174	1.156969	1.222493	1.089352	0.827636	0.930025	0.924257
N-metil piridinyum- 9b	0.970856	0.858741	1.064	1.228157	1.082376	0.818795	1.048523	0.985402
N-metil piridinyum- 9c	0.954435	0.842974	1.114525	1.061408	1.067074	0.802593	0.870328	0.888699
N-metil piridinyum- 9d	0.978447	0.866001	-0.17116	2.241073	1.090516	0.824807	-0.50813	0.440494
N-metil piridinyum- 9e	0.979727	0.868468	-0.25321	-0.17037	1.091528	0.828383	0.562095	-0.8496
N-metil piridinyum- 9f	0.958729	0.846907	-0.46183	-0.29881	1.07299	1.07299	0.806124	-1.65379
Molekül-D								
9a -fenil	0.162074	0.155099	0.669444	0.653956	0.221771	0.156998	0.668822	0.052884
9b -OCH ₃	-0.3581	-0.29679	-0.1468	-0.12512	-0.31604	-0.20458	0.015103	-0.06264
9c -N(CH ₃)	-0.27028	-0.16984	0.068578	0.163238	-0.30188	-0.17039	0.250892	0.236635
9d -furan	0.072317	0.139861	0.109744	0.114533	0.060547	0.163779	0.127827	0.073603
9e -tiyofen	0.088929	0.10509	-0.03436	-0.05417	0.065909	0.093271	0.040878	-0.26178
9f -1-metoksi 2-pirrol	0.194036	0.231399	0.335051	0.314729	0.143105	0.143105	0.251859	0.320665

Tablo 5.6. Bazı oksadiazol moleküllerin (5a-f, 8a-f ve 9a-f) B3LYP metodu ile değişik temel setlerde hesaplanan elektron çekici (A) ve elektron sağlayıcı (D) grupların Mulliken atomik yük değerleri (e biriminde)

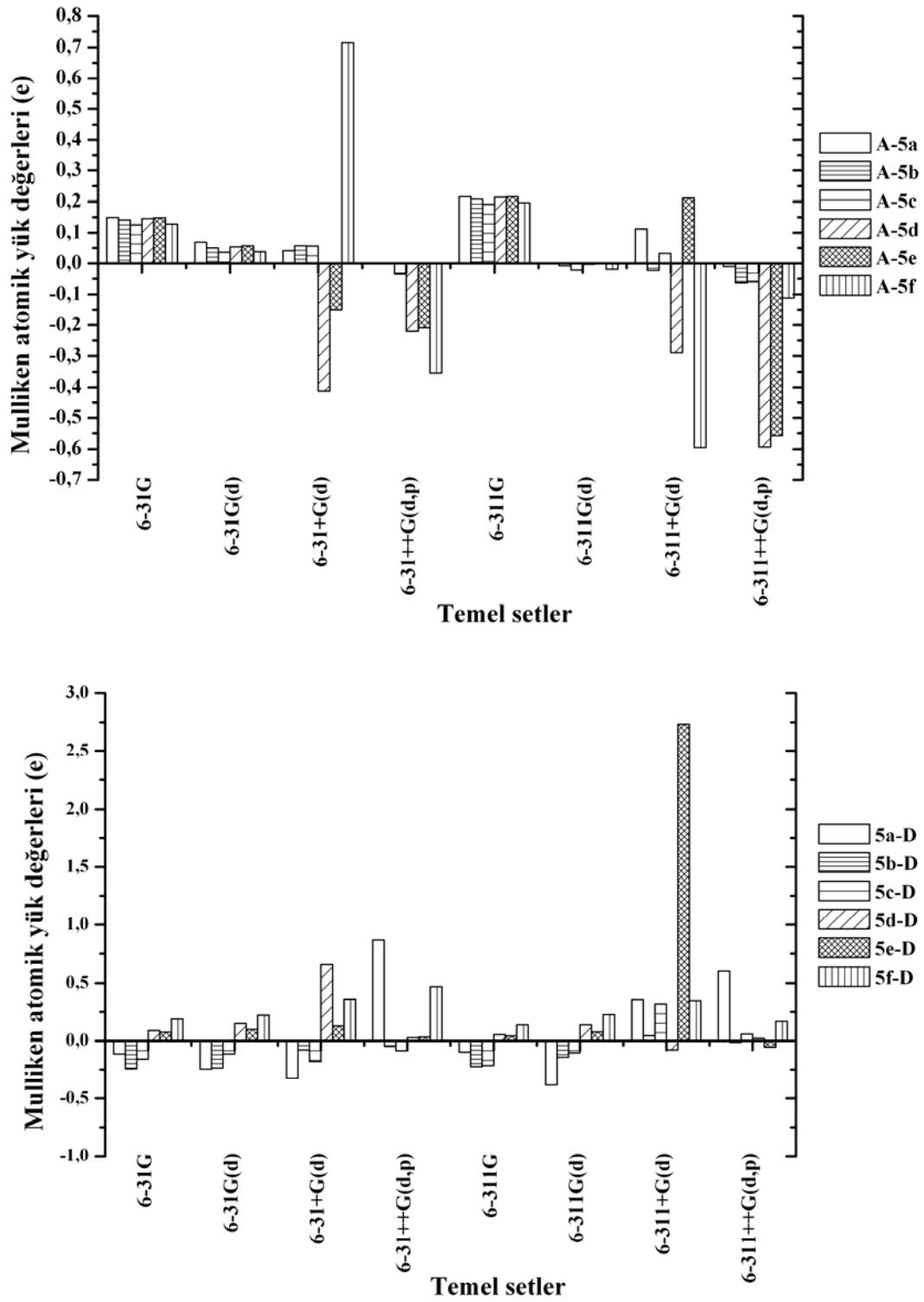
A-π sistem-D	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-31+G(d)	B3LYP/6-31++G(d,p)	B3LYP/6-311G	B3LYP/6-311G(d)	B3LYP/6-311+G(d)	B3LYP/6-311++G(d,p)
A-Molekül								
p-nitrofenil- 5a	0.149196	0.068595	0.041162	0	0.216426	0.001083	0.11216	-0.010403
p-nitrofenil- 5b	0.1411	0.050265	0.057279	0	0.20779	-0.00741	-0.022703	-0.061764
p-nitrofenil- 5c	0.125353	0.036196	0.056031	-0.034965	0.19155	-0.02198	0.033093	-0.058357
p-nitrofenil- 5d	0.145929	0.053898	-0.411321	-0.220109	0.214229	-0.00343	-0.289033	-0.593303
p-nitrofenil- 5e	0.148535	0.057126	-0.149815	-0.208287	0.215769	-0.0003	0.211607	-0.557788
p-nitrofenil- 5f	0.128393	0.038024	0.715859	-0.353889	0.197126	-0.01909	-0.595121	-0.110944
Molekül-D								
5a -fenil	-0.11344	-0.2441	-0.323468	0.86679	-0.096982	-0.38159	0.353874	0.606033
5b -OCH ₃	-0.24181	-0.23439	-0.078958	-0.048138	-0.224322	-0.14274	0.042982	-0.013567
5c -N(CH ₃)	-0.15784	-0.11448	-0.178142	-0.084463	-0.213409	-0.10478	0.316548	0.057303
5d -furan	0.086602	0.148698	0.660376	0.026377	0.05196	0.137982	-0.078933	0.018962
5e -tiyofen	0.072924	0.096669	0.126493	0.030666	0.041138	0.07618	2.73346	-0.054388
5f -1-metoksi 2-pirrol	0.188873	0.220233	0.356443	0.47038	0.137557	0.226503	0.344519	0.168251
A-Molekül								
Piridin- 8a	0.158377	0.072249	-1.17072	0.022768	0.22405	0.022779	-0.84389	-1.06616
Piridin- 8b	0.15178	0.065295	-0.07559	-0.04747	0.216861	0.015291	-0.07946	-0.11444
Piridin- 8c	0.139447	0.054725	0.295948	0.399818	0.203959	0.00443	0.40436	-0.12043
Piridin- 8d	0.155417	0.067892	1.003405	1.079277	0.222144	0.018111	1.280036	-1.2769
Piridin- 8e	0.158299	0.071561	-1.0922	-0.91595	0.224065	0.021572	-0.88898	-1.09697
Piridin- 8f	0.141167	0.055453	1.143149	-1.2046	0.208056	0.005845	-0.22579	-1.31633
Molekül-D								
8a -fenil	0.144414	0.145463	0.131066	0.107536	0.16084	0.124856	0.186669	-0.11366
8b -OCH ₃	-0.2448	-0.23709	-0.1301	-0.07303	-0.22723	-0.14576	-0.02	-0.01505
8c -N(CH ₃)	-0.16343	-0.11971	0.080073	0.222781	-0.21882	-0.11012	0.337285	0.052281
8d -furan	0.07863	0.140751	0.205216	0.18204	0.044188	0.13012	0.107956	-0.01737
8e -tiyofen	0.064453	0.087929	0.016927	-0.0171	0.032992	0.067536	-0.27781	-0.40562
8f -1-metoksi 2-pirrol	0.177091	0.208949	0.494163	0.468209	0.126113	0.215266	0.218392	0.170485

Tablo 5.6. (devam) Bazı oksadiazol moleküllerin (5a-f, 8a-f ve 9a-f) B3LYP metodu ile değişik temel setlerde hesaplanan elektron çekici (A) ve elektron sağlayıcı (D) grupların Mulliken atomik yük değerleri (e biriminde)

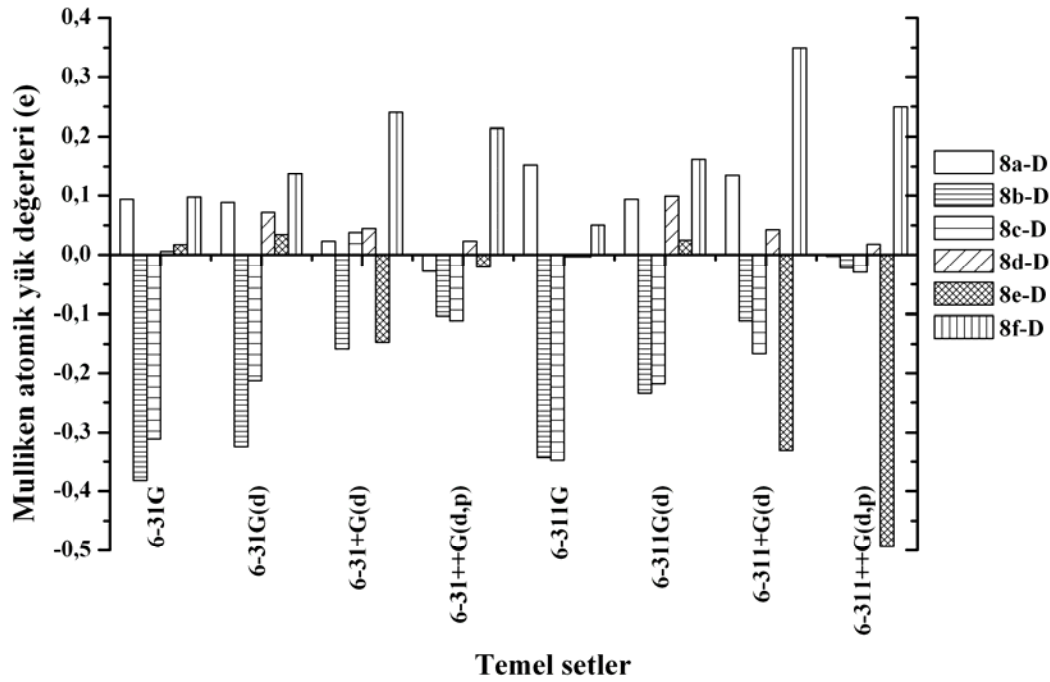
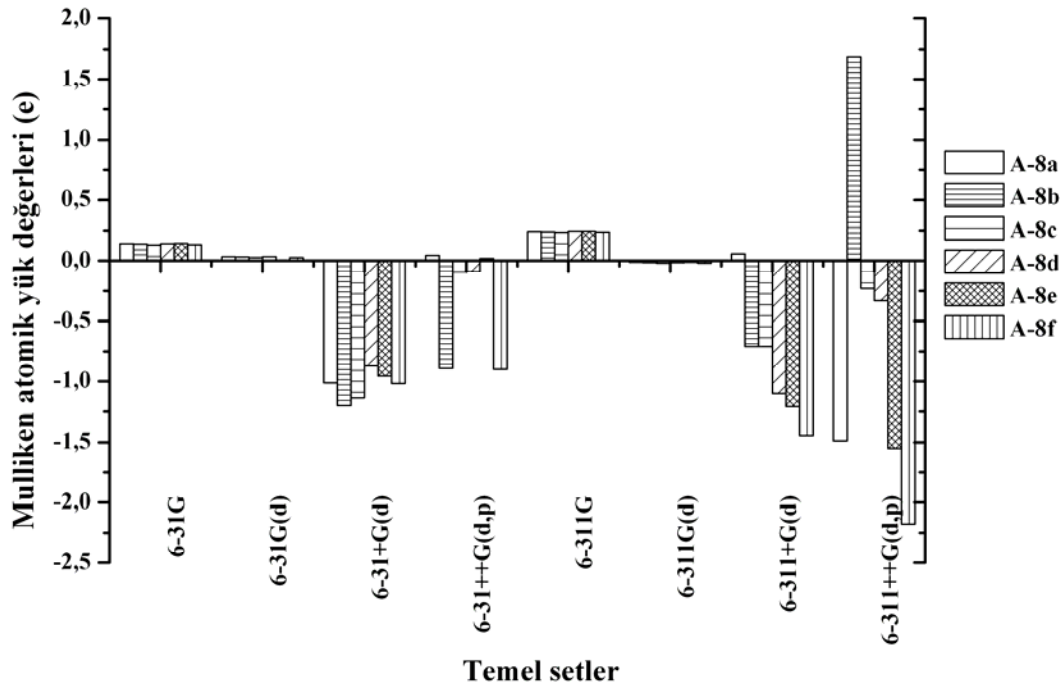
A-π sistem-D	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-31+G(d)	B3LYP/6-31++G(d,p)	B3LYP/6-311G	B3LYP/6-311G(d)	B3LYP/6-311+G(d)	B3LYP/6-311++G(d,p)
A-Molekül								
N-metil piridinyum- 9a	0.904694	0.807232	2.379506	-0.38413	0.975352	0.762935	-0.82462	-0.65776
N-metil piridinyum- 9b	0.870122	0.771878	0.950723	1.038099	0.942365	0.726796	-0.3627	0.87997
N-metil piridinyum- 9c	0.817282	0.721583	0.581206	-0.37857	0.889721	0.67448	0.578531	0.520415
N-metil piridinyum- 9d	0.893823	0.791988	2.197872	-1	1	1	2	0
N-metil piridinyum- 9e	0.894105	0.794425	-0.50198	2.32801	0.966055	0.749863	-0.4336	2.552901
N-metil piridinyum- 9f	0.847147	0.748296	-0.64648	-0.60989	0.922286	0.703702	-0.59514	-0.888825
Molekül-D								
9a -fenil	0.272025	0.27198	0.490484	0.350906	0.291777	0.248387	0.394134	0.281902
9b -OCH ₃	-0.19361	-0.18505	-0.02938	0.005208	-0.17269	-0.09024	0.143424	0.057425
9c -N(CH ₃)	-0.07196	-0.02954	-0.08319	0.345816	-0.12234	-0.01636	0.015845	0.142857
9d -furan	0.213689	0.280796	0.341828	0.299444	0.177179	0.264535	0.232312	0.074901
9e -tiyofen	0.207779	0.234435	0.200106	0.190214	0.175973	0.211246	0.016808	-0.057722
9f -1-metoksi 2-pirrol	0.904694	0.807232	2.379506	-0.38413	0.975352	0.762935	-0.82462	-0.65776



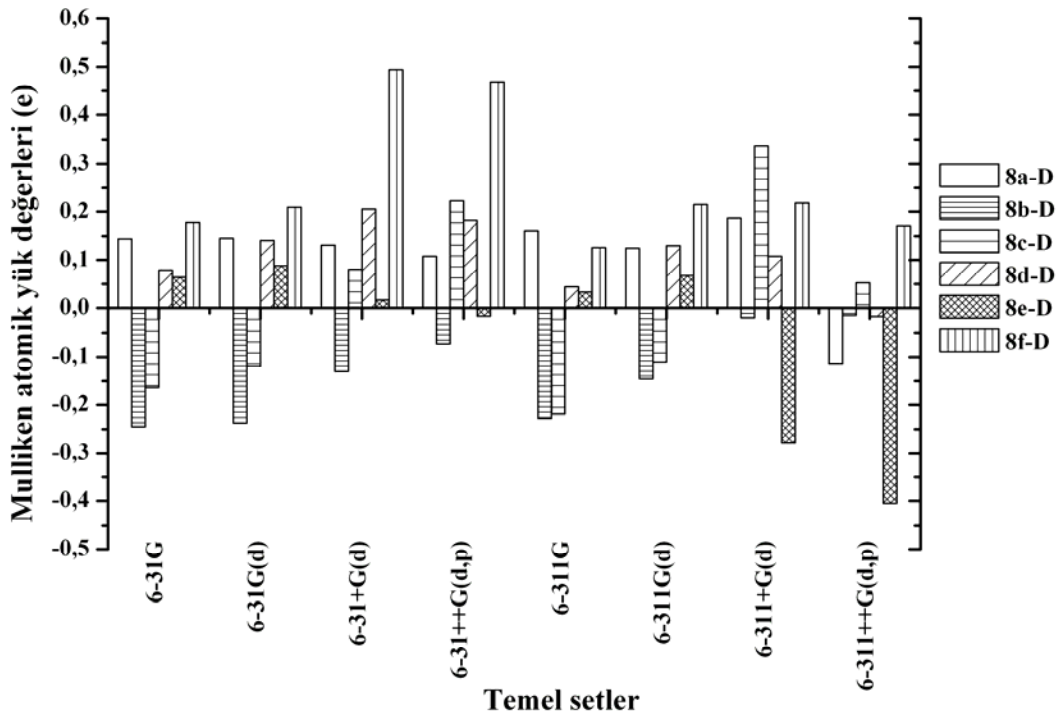
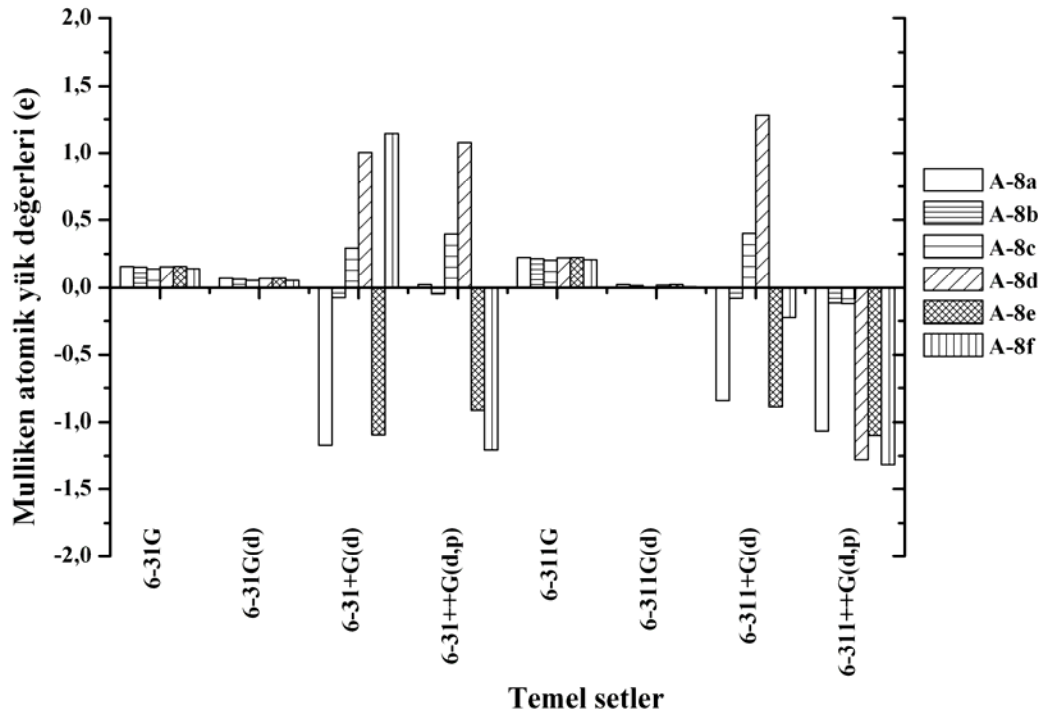
Şekil 5.2a. Oksadiazol moleküllerin (5a-f) elektron sağlayıcı (D)-çekici (A) gruplarının HF metodu ile değişik temel setlerde hesaplanan Mulliken atomik yük (e) değerlerinin temel setlere göre değişim grafiği



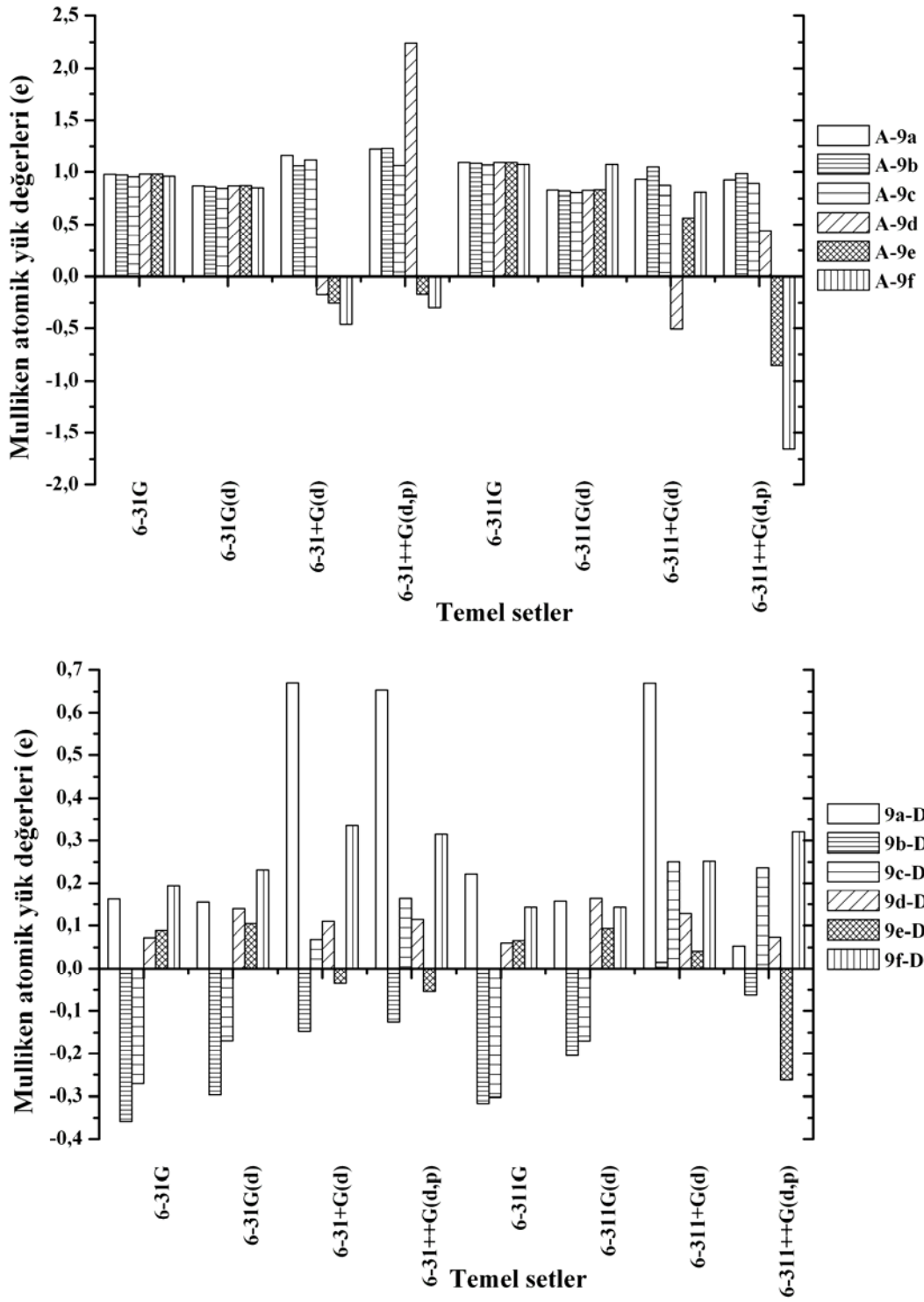
Şekil 5.2b. Oksadiazol moleküllerin (5a-f) elektron sağlayıcı (D)-çekici (A) gruplarının B3LYP metodu ile değişik temel setlerde hesaplanan Mulliken atomik yük (e) değerlerinin temel setlere göre değişim grafiği



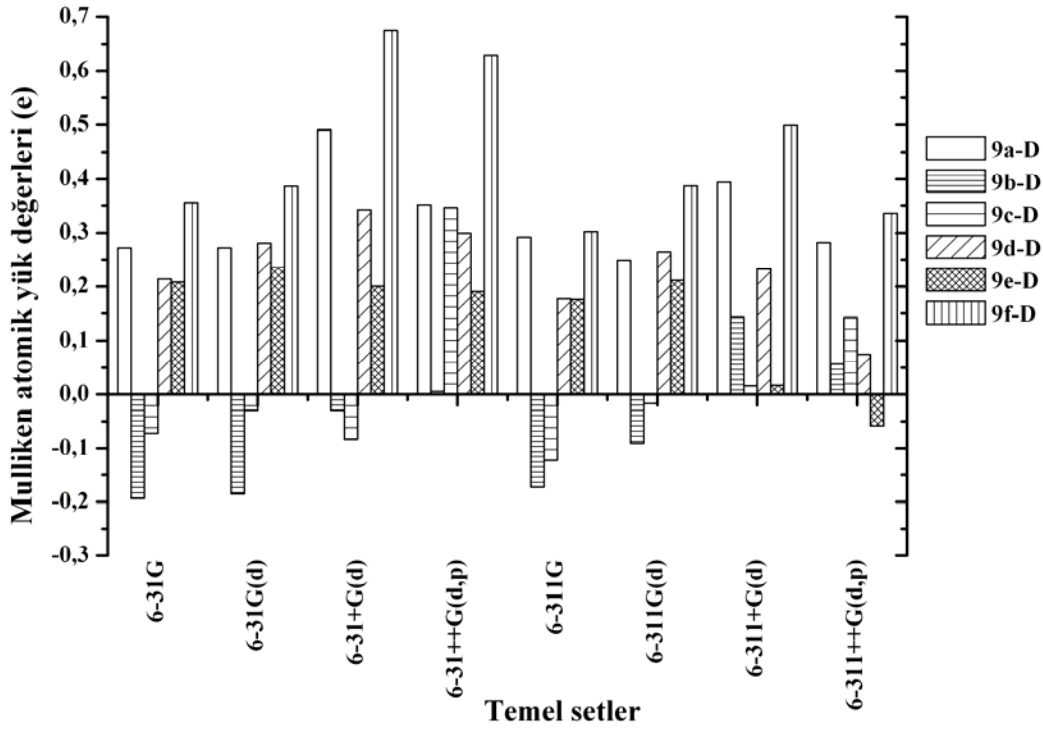
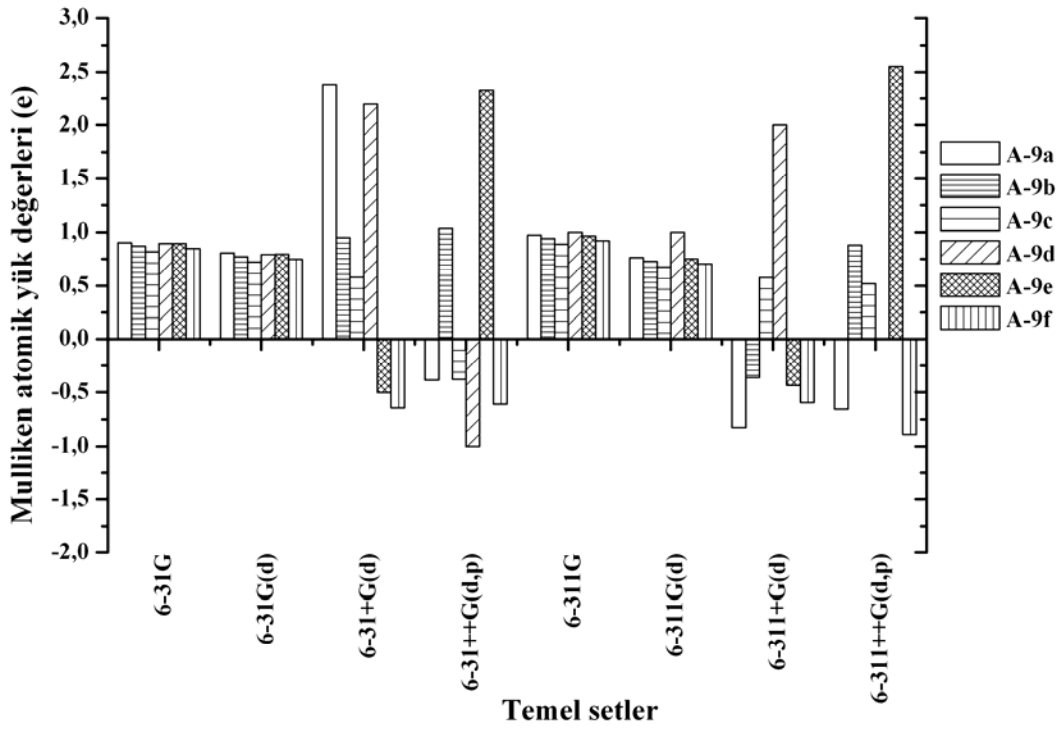
Şekil 5.3a. Oksadiazol moleküllerin (8a-f) elektron sağlayıcı (D)-çekici (A) gruplarının HF metodu ile değişik temel setlerde hesaplanan Mulliken atomik yük (e) değerlerinin temel setlere göre değişim grafiği



Şekil 5.3b. Oksadiazol moleküllerin (8a-f) elektron sağlayıcı (D)-çekici (A) gruplarının B3LYP metodu ile değişik temel setlerde hesaplanan Mulliken atomik yük (e) değerlerinin temel setlere göre değişim grafiği



Şekil 5.4a. Oksadiazol moleküllerin (9a-f) elektron sağlayıcı (D)-çekici (A) gruplarının HF metodu ile değişik temel setlerde hesaplanan Mulliken atomik yük (e) değerlerinin temel setlere göre değişim grafiği

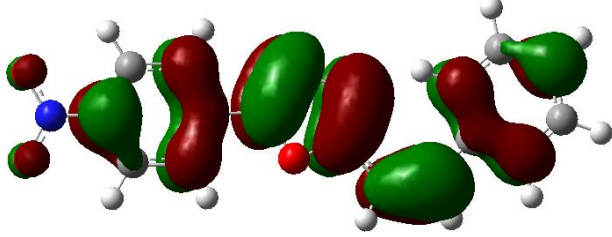


Şekil 5.4b. Oksadiazol moleküllerin (9a-f) elektron sağlayıcı (D)-çekici (A) gruplarının B3LYP metodu ile değişik temel setlerde hesaplanan Mulliken atomik yük (e) değerlerinin temel setlere göre değişim grafiği

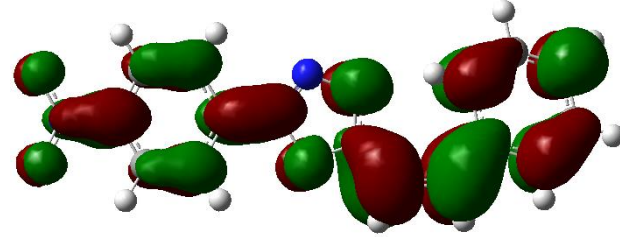
Aromatik halkaların elektron eksikliği halka atomlarının yük yoğunluğunun farklı temel setlerde duyarlılığına bağlıdır. Çünkü NLO özellikler aromatik halkanın moleküler orbital teorisi ve Koopman'ın teoremi çerçevesinde iyonlaşma potansiyeli ve elektron ilgisinin elektron transfer yeteneği ve konjugatif patikalara karşı yük transfer etkileşiminin genişletilmesine bağlıdır. Onların çalışmalarında, furan, tiyofen, benzen, tiyazol ve piridin içeren heteroaromatik gruplara NH_2 ve NO_2 elektron sağlayıcı ve çekici grupların bağlanmasıyla teorik olarak çalışılmıştır [20]. Net halka yük yoğunluklarının sıralaması, benzen>piridin>furan>tiyazol>tiyofen hesaplanan NPA yükleri sonuçlarıdır. Fakat yarı-deneysel hesaplama yapan Albert ve arkadaşları [15] bu sıralamayı furan>tiyofen>benzen>piridin şeklinde vermişlerdir. Elektron çekici ve sağlayıcı grupların, elektron sağlayıcı halkalara bağlı olması (daha büyük HOMO enerji) ve çekici gruplara bağlı olması (daha küçük LUMO enerji) β artışıyla bulunur. Bu grupların tüm moleküllerde (5a-f, 8a-f ve 9a-f) HOMO ve LUMO gösterimleri [166] B3LYP/6-31++G(d,p) modeli ile Şekil 5.5-5.7'de verilmektedir. Diğer modellerde bu gösterimler yaklaşık olarak benzer olduğu için verilmemiştir. Şekil 5.5-5.7, HOMO ve LUMO gösterimlerinde elektron sağlayıcı ve çekici grupların tüm moleküller üzerindeki davranışlarını ortaya koymaktadır. İlk durumda güçlü CT etkileşimleri nispeten η 'nın daha küçük değeriyle ilişkilendirilir. Tiyofen benzen'e göre daha iyi elektron sağlayıcı ve çekici olarak hareket ettiği görülürken furan ise en iyi elektron sağlayıcı olarak gösterilmiştir [20]. Hinchliffe ve Soscún M. [155] tarafından beş üyeli heterosiklik pirrol, furan ve tiyofen halkalarında elde edilen orbital enerjilerinden, η parametresinin değişimi tiyofen>furan>pirrol şeklinde bulunur. Bu çalışmada, HF metodunda η parametresinin tüm moleküllerde (5a-f, 8a-f ve 9a-f) elektron sağlayıcı gruplara göre değişimi, fenil>tiyofen>furan>-OCH₃>pirrol>-N(CH₃)₂ (5a>5e>5d>5b>5f>5c, 8a>8e>8d>8b>8f>8c, 9a>9e>9d>9b>9f>9c) şeklindedir. B3LYP metodunda ise en büyük fenil halkası ve en küçük N(CH₃)₂ grubu arasında (5a>5e>5d>5b>5f>5c, 8a>8d>8b>8e>8f>8c, 9a>9e>9d>9f>9b>9c) değişim göstermektedir. Bu sıralamanın 5a-f moleküllerinde değişmediği, 8a-f moleküllerinde fenil>furan>-OCH₃>tiyofen>pirrol>-N(CH₃)₂ ve 9a-f moleküllerinde fenil>tiyofen>furan>pirrol>-OCH₃>-N(CH₃)₂ şeklinde olduğu ortaya çıkarılmıştır (Şekil 5.8). Moleküllerde ise her iki metotta η 'nın değişimi 8>5>9 şeklindedir. Bu değişim aynı zamanda elektron çekici grupların etkisini de ortaya çıkarmaktadır.

Buradaki elektron sağlayıcı gruplarındaki sıralamalar Hinchliffe ve Soscún M.'nin tiyofen>furan>pirrol sıralamasına paralellik göstermektedir. HOMO ve LUMO gösterimlerinde (Şekil 5.5-5.7), moleküller üzerindeki elektron sağlayıcı ve çekici gruplara bağlı olarak η parametresindeki değişim açık şekilde görülmektedir. 5a-f moleküllerinde, elektron sağlayıcı grupların etkisi LUMO gösteriminde açık olarak elektron bulutlarının dağılımından $-N(CH_3)_2$ >pirrol> $-OCH_3$ >furan>tiyofen>fenil sıralamasını ortaya çıkarmaktadır. Bu sıralama 8a-f ve 9a-f moleküllerinde de benzer durumu göstermektedir. Moleküllerde elektron çekici gruplara göre 9>5>8 değişimi görülmektedir. Bu gösterimler CT etkileşim parametresi η 'daki değişimi desteklemektedir. Yukarıda da belirtildiği gibi en güçlü CT etkileşiminin η 'nın en küçük değeriyle verildiği açıklanmıştır. 9 molekülleri iyonik olduğu için CT etkileşimi daha etkindir. Bu moleküller arasında ise en zayıf etkileşimi fenil halkası ve en güçlü etkileşimi de $N(CH_3)_2$ grubu temsil etmektedir. Aynı zamanda daha düşük IE (daha yüksek ϵ_{HOMO}) ve daha yüksek EA (daha düşük ϵ_{LUMO}) olduğunda daha küçük η (daha güçlü etkileşme) demektir veya daha düşük IE (daha yüksek ϵ_{HOMO}) ve daha yüksek EA (daha düşük ϵ_{LUMO}) olduğunda daha büyük η (daha zayıf etkileşme) demektir. χ elektronegatiflik parametresi içinde değişim HF ve B3LYP metotlarında ve değişik temel setlerde 9>5>8 şeklinde olup η parametresindeki değişimin tersidir. Küçük χ değerleri HOMO enerji durumunu (Lewis bazı veya nükleofili) ve büyük χ değerleri LUMO enerji durumunu (Lewis asidi veya elektrofili) gösterir ve elektronların hareketi de küçük χ değerinden büyük χ değerine doğru olacaktır. Bulunan tüm HOMO ve LUMO enerjileri, η ve χ moleküler parametre değerleri literatürdeki farklı molekül sistemlerde bulunan değerlerle benzer sonuçları göstermektedir [20,21,24,64,65,138]. HF ve B3LYP metotları ile değişik temel setlerin kullanılması çalışılan moleküller üzerinde çok büyük farklılıklar ortaya çıkarmamıştır. B3LYP metodunun HF metodunda olduğu gibi farklı moleküllerde aynı moleküler özellikleri incelemek ve bu metotların farklı temel setlere uygulanması ile incelenen moleküler özelliklerin bu metotlarda ve temel setlerde gösterdiği değişim açısından elde edilen sonuçlar önemlidir. Bu çalışma her iki metotta ve değişik temel setlerde orbital enerjilerdeki değişimin ve buna bağlı olarak tanımlanan moleküler parametrelerdeki değişimin tüm setlerde hemen hemen doğrusal olduğu sonucuna varılmıştır. (Tablo 5.2-5.4, Şekil 5.8).

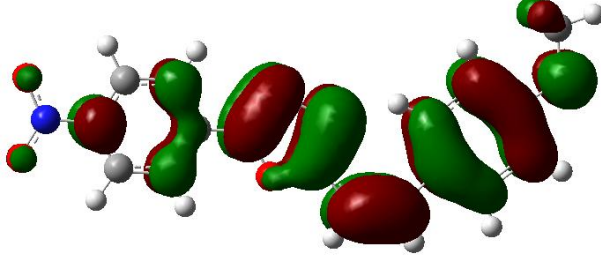
5a: B3LYP/6-31++G(d,p) HOMO



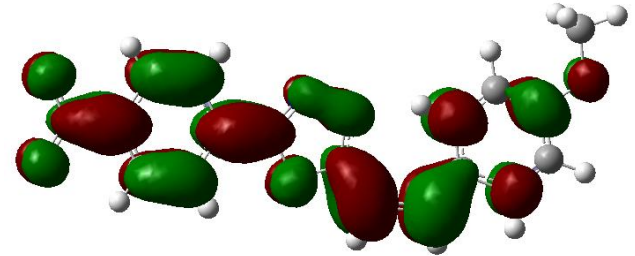
5a: B3LYP/6-31++G(d,p) LUMO



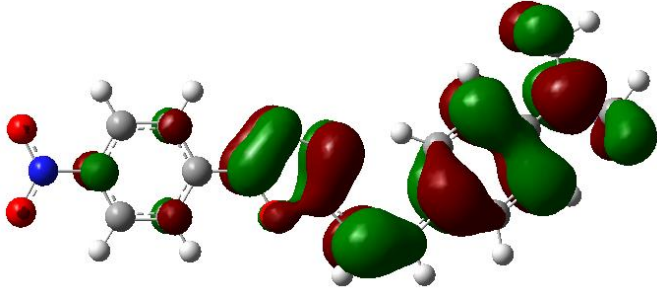
5b: B3LYP/6-31++G(d,p) HOMO



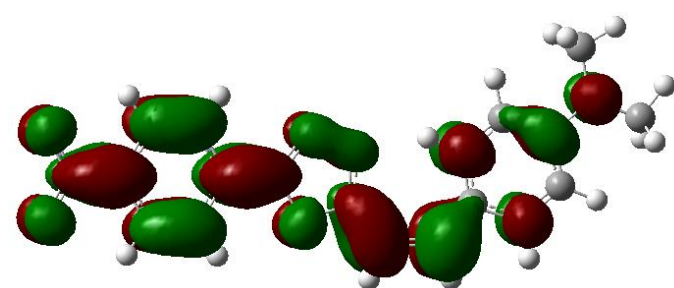
5b: B3LYP/6-31++G(d,p) LUMO



5c: B3LYP/6-31++G(d,p) HOMO

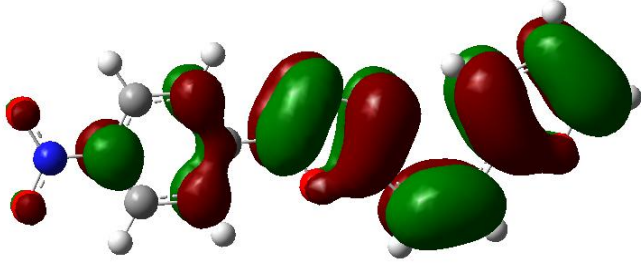


5c: B3LYP/6-31++G(d,p) LUMO

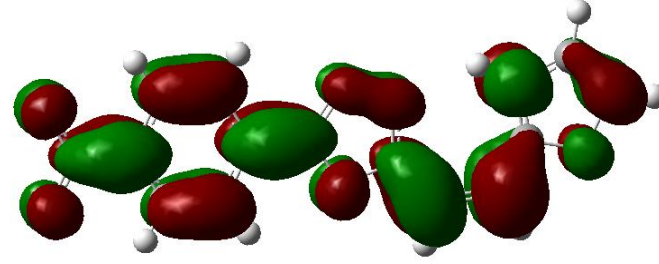


Şekil 5.5. Oksadiazol moleküllerin (5a-f) B3LYP/6-31++G(d,p) modelinde HOMO ve LUMO gösterimleri

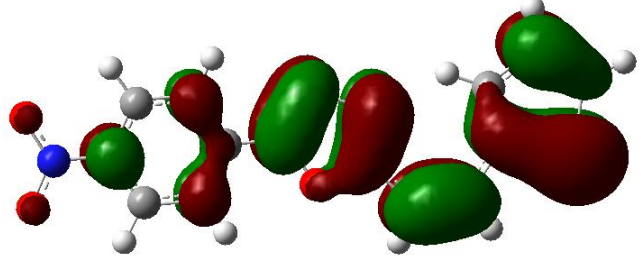
5d: B3LYP/6-31++G(d,p) HOMO



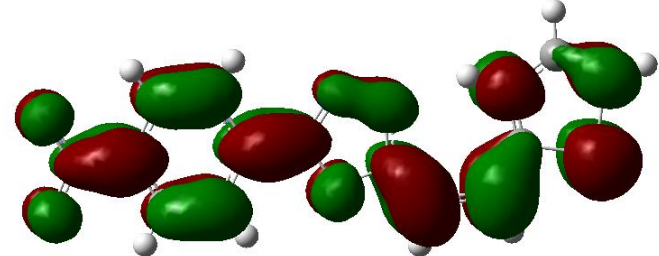
5d: B3LYP/6-31++G(d,p) LUMO



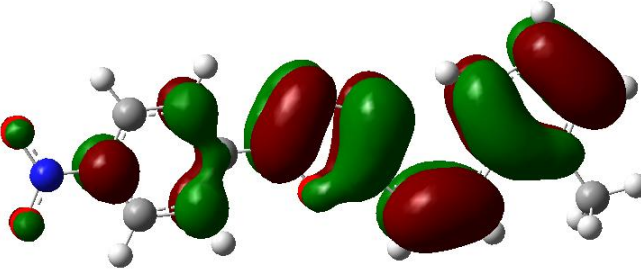
5e: B3LYP/6-31++G(d,p) HOMO



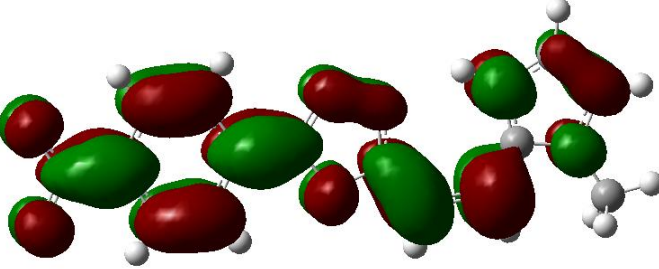
5e: B3LYP/6-31++G(d,p) LUMO



5f: B3LYP/6-31++G(d,p) HOMO

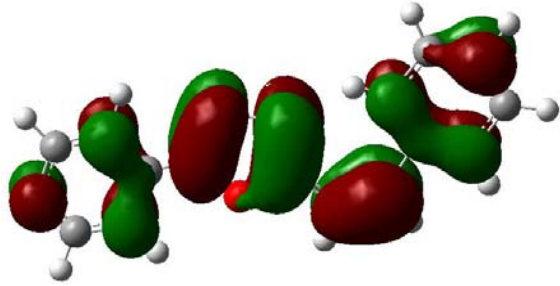


5f: B3LYP/6-31++G(d,p) LUMO

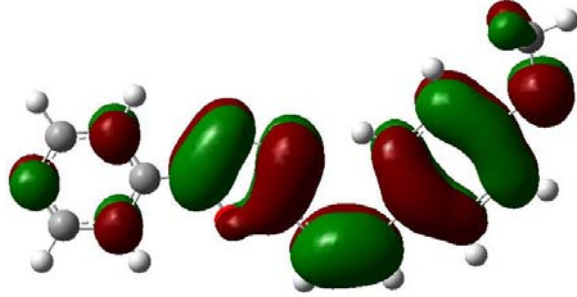


Şekil 5.5. (devam). Oksadiazol moleküllerin (5a-f) B3LYP/6-31++G(d,p) modelinde HOMO ve LUMO gösterimleri

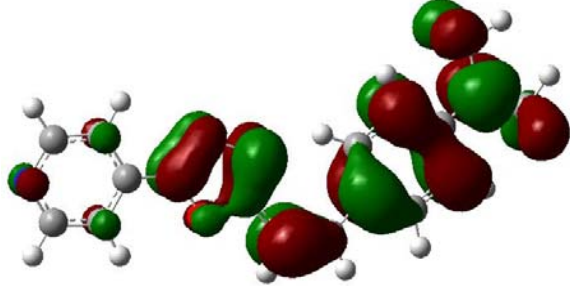
8a: B3LYP/6-31++G(d,p) HOMO



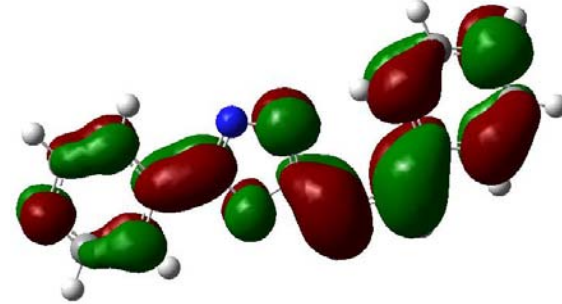
8b: B3LYP/6-31++G(d,p) HOMO



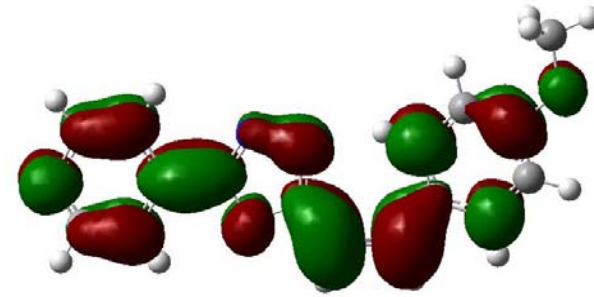
8c: B3LYP/6-31++G(d,p) HOMO



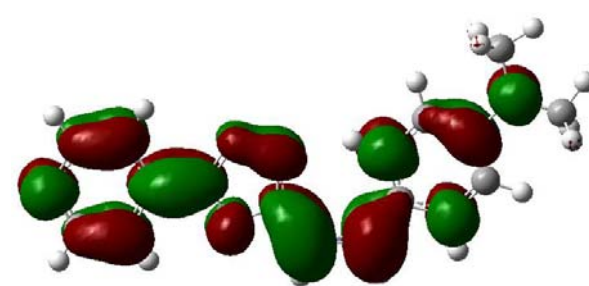
8a: B3LYP/6-31++G(d,p) LUMO



8b: B3LYP/6-31++G(d,p) LUMO

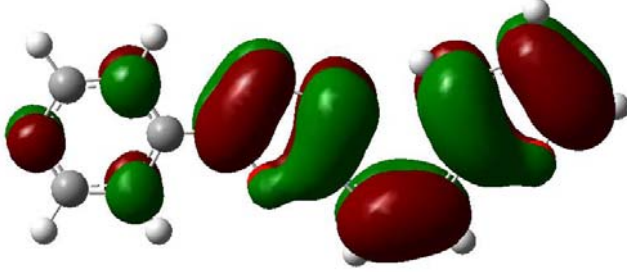


8c: B3LYP/6-31++G(d,p) LUMO

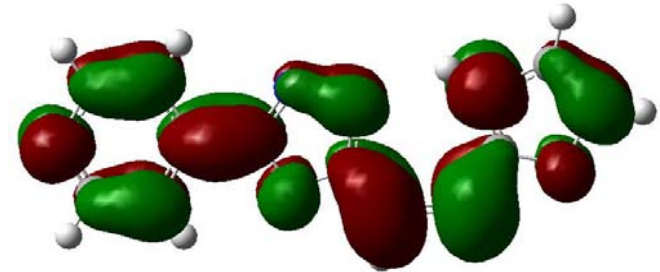


Şekil 5.6. Oksadiazol moleküllerin (8a-f) B3LYP/6-31++G(d,p) modelinde HOMO ve LUMO gösterimleri

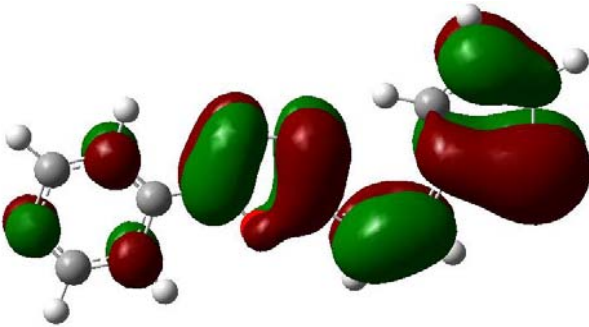
8d: B3LYP/6-31++G(d,p) HOMO



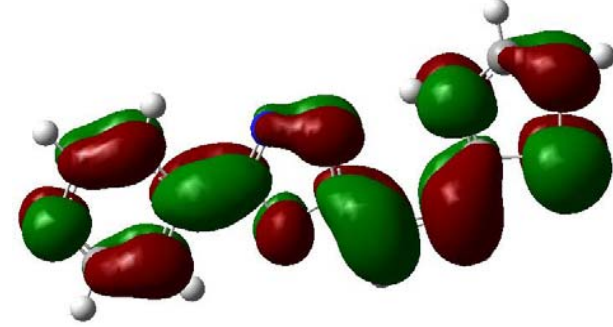
8d: B3LYP/6-31++G(d,p) LUMO



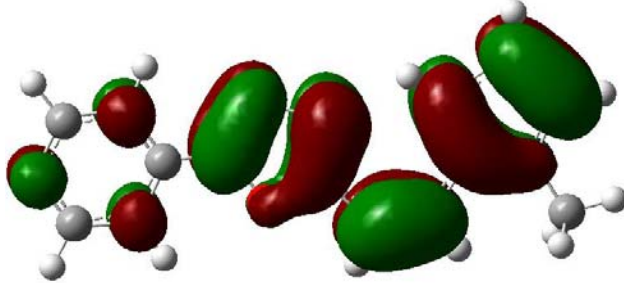
8e: B3LYP/6-31++G(d,p) HOMO



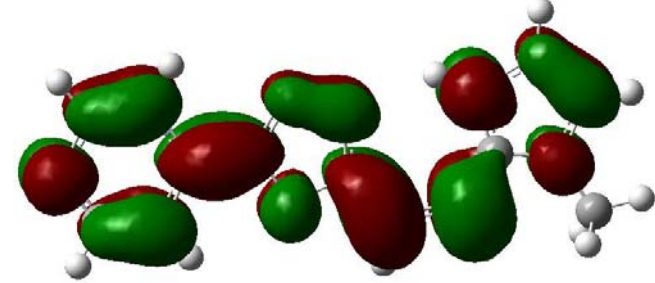
8e: B3LYP/6-31++G(d,p) LUMO



8f: B3LYP/6-31++G(d,p) HOMO

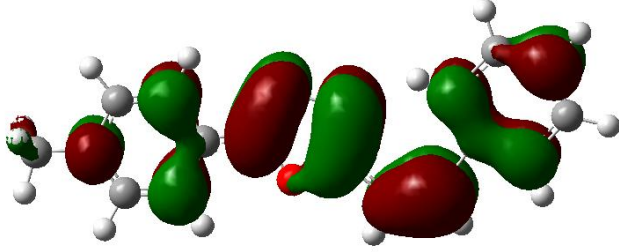


8f: B3LYP/6-31++G(d,p) LUMO

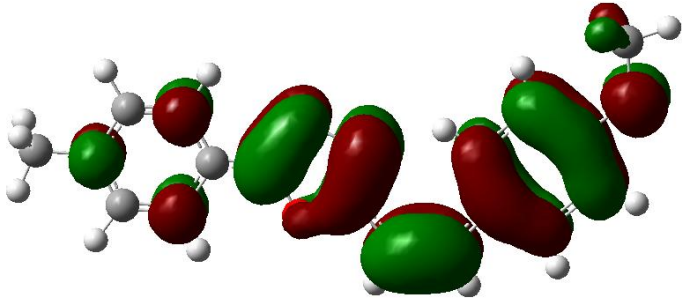


Şekil 5.6. (devam) Oksadiazol moleküllerin (8a-f) B3LYP/6-31++G(d,p) modelinde HOMO ve LUMO gösterimleri

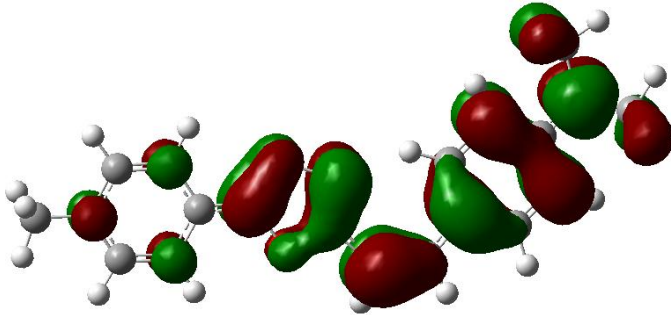
9a: B3LYP/6-31++G(d,p) HOMO



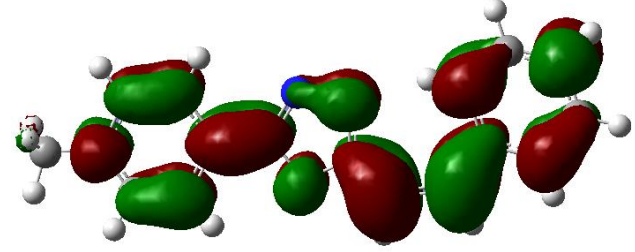
9b: B3LYP/6-31++G(d,p) HOMO



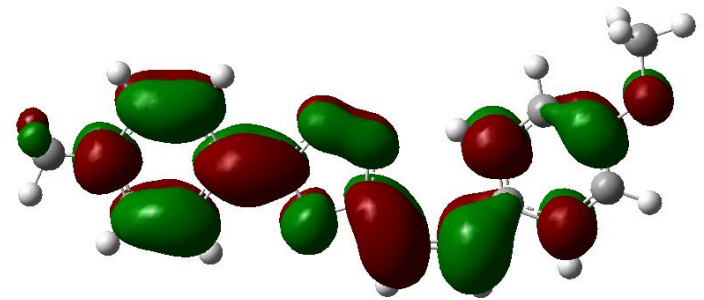
9c: B3LYP/6-31++G(d,p) HOMO



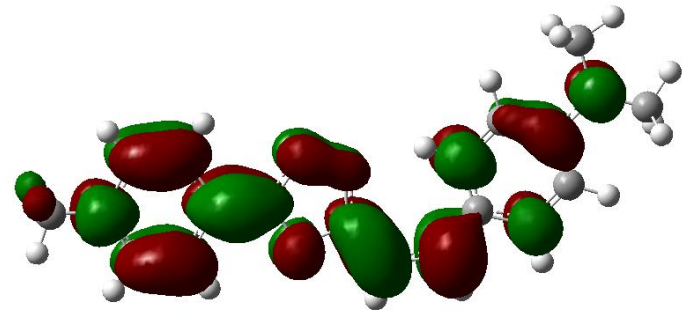
9a: B3LYP/6-31++G(d,p) LUMO



9b: B3LYP/6-31++G(d,p) LUMO

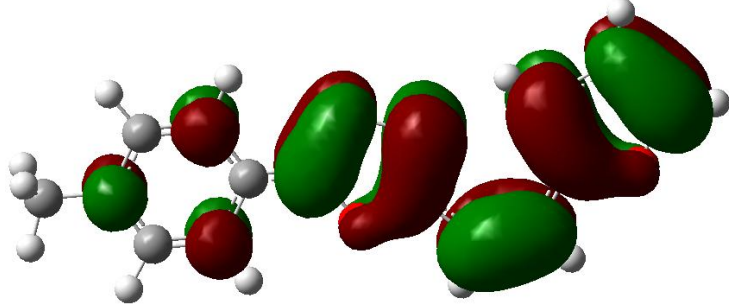


9c: B3LYP/6-31++G(d,p) LUMO

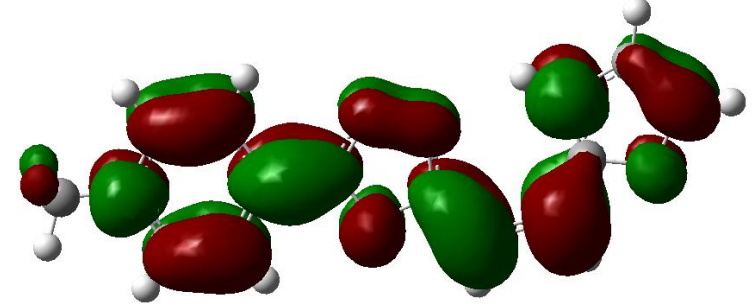


Şekil 5.7. Oksadiazol moleküllerin (9a-f) B3LYP/6-31++G(d,p) modelinde HOMO ve LUMO gösterimleri

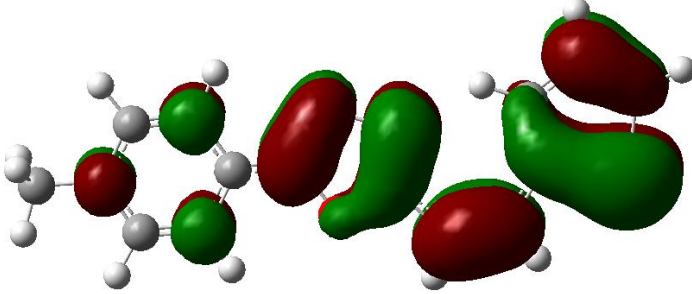
9d: B3LYP/6-31++G(d,p) HOMO



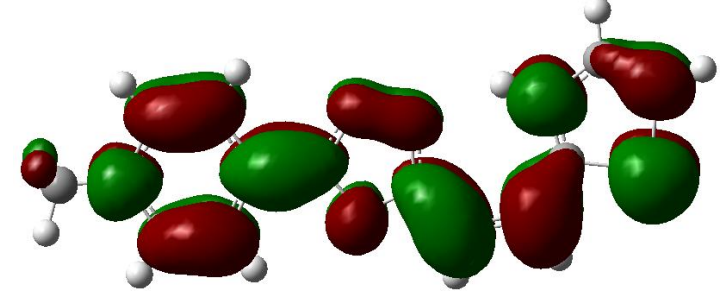
9d: B3LYP/6-31++G(d,p) LUMO



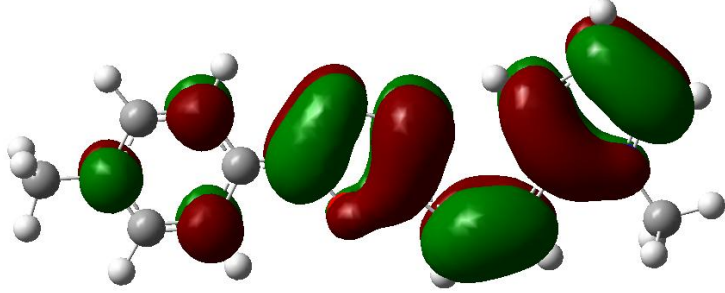
9e: B3LYP/6-31++G(d,p) HOMO



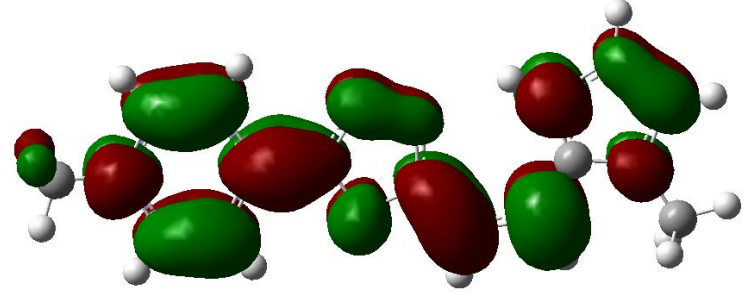
9e: B3LYP/6-31++G(d,p) LUMO



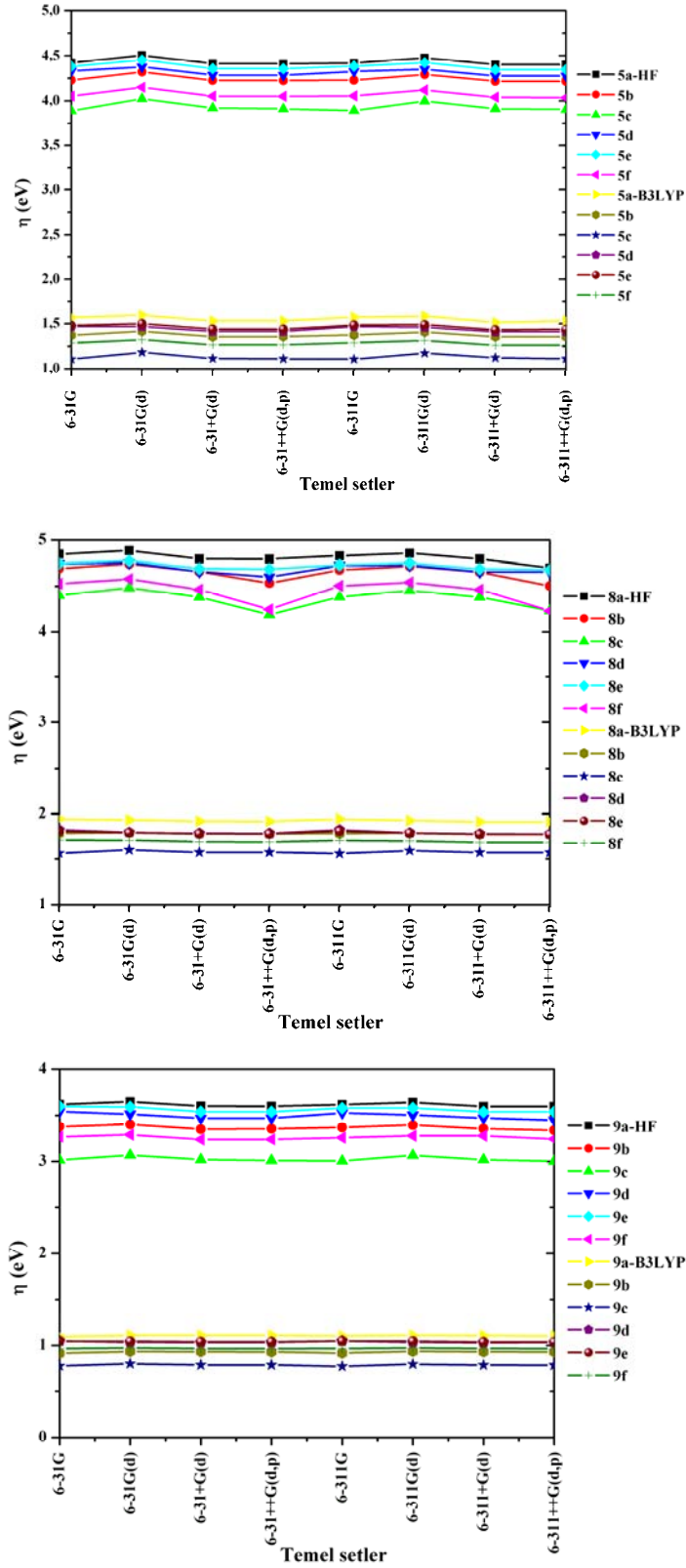
9f: B3LYP/6-31++G(d,p) HOMO



9f: B3LYP/6-31++G(d,p) LUMO



Şekil 5.7. (devam) Oksadiazol moleküllerin (9a-f) B3LYP/6-31++G(d,p) modelinde HOMO ve LUMO gösterimleri



Şekil 5.8. Bazı oksadiazol moleküllerin (5a-f, 8a-f ve 9a-f) HF ve B3LYP metotları ile değişik temel setlerde hesaplanan moleküler sertlik (η , eV) parametresinin temel setlere göre değişim grafiği

5.3. İndüklenmiş Dipol Moment, Kutuplanabilirlik ve Yönelime Bağlı Kutuplanabilirlik

Bir molekülün kutuplanabilirliği, molekülün dipol momentinin uygulanan bir dış elektrik alana gösterdiği doğrusal tepki olarak tanımlanabilir. Kutuplanabilirlik, molekül sisteminin yük yoğunluğu ve elektronik dağılımı gibi özelliklerinin bir ölçüsü olduğundan, moleküler optik ve spektroskopide kullanılan önemli bir niceliktir. Lineer optiksel kutuplanabilirlik için σ -elektronlarının katkısı önemlidir. Çünkü π bağlarının elektron yoğunluğu, σ bağlarından daha hareketlidir. Bu durum yerel olmayan yük dağılımının oluşmasına neden olur. Bu da lineer olmayan optiksel etki için önemli bir durum teşkil eder. Aynı zamanda polar kovalent bağda, yük dağılımındaki farklılık "dipol moment" ile verilir. Bir molekülün elektrik alana maruz kalması şeklindeki değişiklik kutuplanabilirlik ile belirlenir. Kutuplanabilirlik, moleküle uygulanan alanın yönüne bağlı ise anizotropik, değilse izotropik olarak bilinir.

Bu kısımda, indüklenmiş dipol moment (μ), ortalama kutuplanabilirlik ($\langle\alpha\rangle$) ve yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$) değerleri için (4.1) ve (4.2) kullanılarak HF ve B3LYP metotları ile değişik temel setlerde hesaplama sonuçları verilmektedir (Tablo 5.7-5.9). Aynı zamanda temel set değişimlerinin μ , $\langle\alpha\rangle$ ve $\Delta\alpha$ değerlerine karşı değişim grafikleri de çizilmektedir (Şekil 5.9-5.11). İlk olarak, μ değişimi göz önüne alınmıştır. Tüm moleküllerde μ 'nün değişiminin temel setlere göre hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Fakat bu değişim moleküllerde kendi aralarında yani elektron sağlayıcı gruplara göre değişmektedir. HF metodunda μ 'nün 5, 8 ve 9 moleküllerindeki değişimi 5c>5f>5b>5a>5d>5e, 8f>8c>8a>8d>8e>8b ve 9b>9c>9e>9a>9d>9f şeklindedir. B3LYP metodunda ise 5c>5f>5b>5a>5d>5e, 8c>8f>8a>8e>8d>8b, 9b>9a>9e>9d>9c>9f şeklinde değişim göstermektedir. Bu sıralamanın 5a-f moleküllerinde değişmediği, 8a-f ve 9a-f moleküllerinde ise bir takım değişikliğin olduğu ortaya çıkmıştır (Şekil 5.9).

Tablo 5.7. Bazı oksadiazol moleküllerin (5a-f, 8a-f ve 9a-f) HF ve B3LYP metotları ile değişik temel setlerde hesaplanan indüklenmiş dipol moment değerleri (μ , Debye biriminde), HF/6-31G sonuçları [167]'den alınmıştır

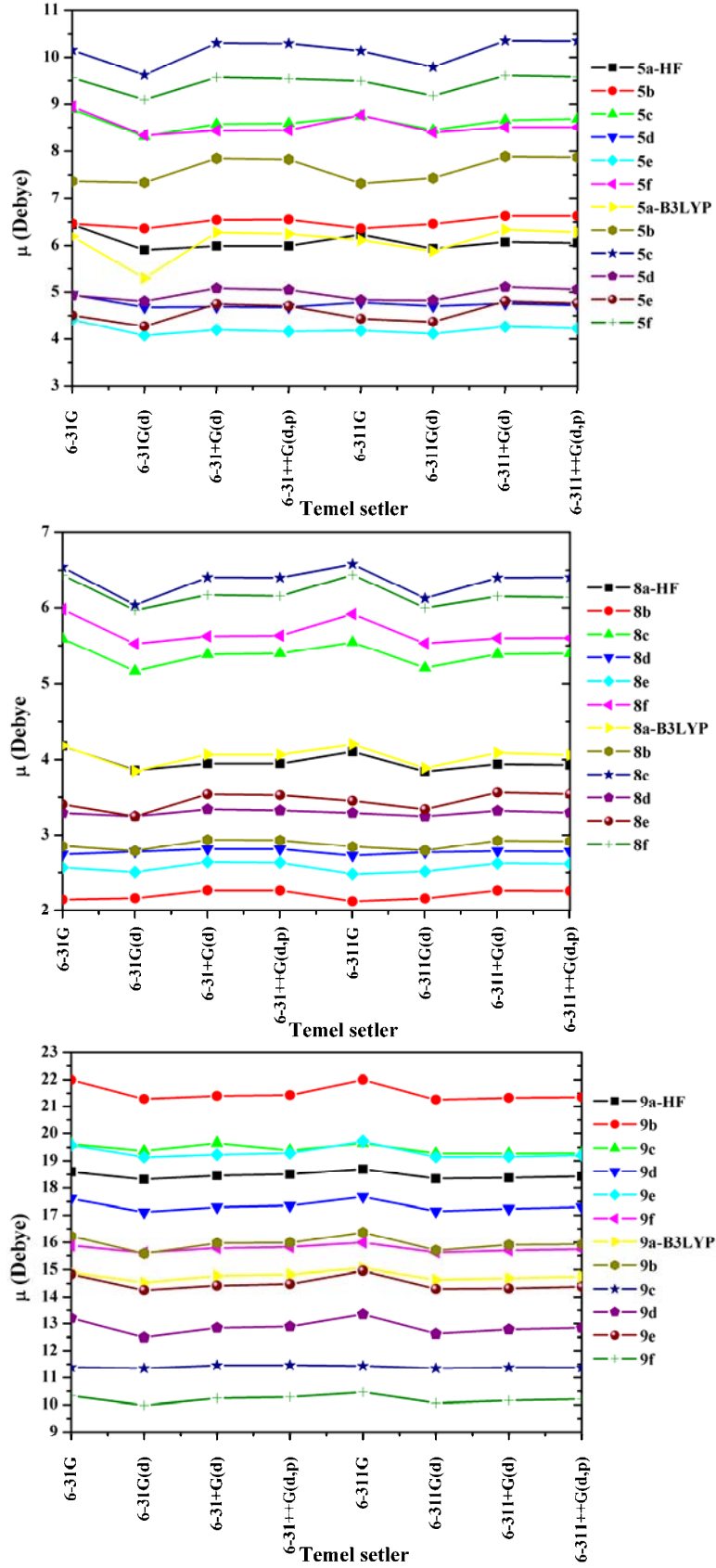
Molekül	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP
	6-31G		6-31G(d)		6-31+G(d)		6-31++G(d,p)		6-311G		6-311G(d)		6-311+G(d)		6-311++G(d,p)	
5a	5.7613	6.1907	5.8072	5.2975	5.9896	6.2807	5.9909	6.2454	6.2340	6.1147	5.9334	5.8790	6.0753	6.3362	6.0535	6.2847
5b	6.4639	7.3725	6.3605	7.3401	6.5445	7.8469	6.5507	7.8246	6.3617	7.3217	6.4584	7.4339	6.6296	7.8850	6.6287	7.8700
5c	7.1266	10.1538	8.3095	9.6185	8.5702	10.3026	8.5863	10.2937	8.7482	10.1375	8.444	9.7865	8.6577	10.3548	8.6845	10.3513
5d	4.9459	4.9299	4.6806	4.8055	4.6910	5.0827	4.6812	5.0497	4.7839	4.8347	4.7031	4.8242	4.7590	5.1094	4.7270	5.0609
5e	4.4081	4.5043	4.0752	4.2715	4.1936	4.7491	4.1620	4.7091	4.1777	4.4320	4.1114	4.3673	4.2613	4.8081	4.2277	4.7652
5f	8.9452	9.5594	8.3340	9.0923	8.4341	9.5693	8.4432	9.5410	8.7674	9.4919	8.3960	9.1751	8.5043	9.6076	8.5026	9.5790
8a	4.1825	4.1861	3.8621	3.8487	3.9478	4.0685	3.9473	4.0683	4.1072	4.2034	3.8426	3.8900	3.9410	4.0925	3.9285	4.0629
8b	2.1458	2.8515	2.1622	2.7868	2.2677	2.9372	2.2665	2.9303	2.1230	2.8437	2.1587	2.7950	2.2649	2.9247	2.2592	2.9174
8c	5.5926	6.5426	5.1648	6.0368	5.3839	6.4057	5.3950	6.4006	5.5445	6.5827	5.2058	6.1257	5.3880	6.4009	5.3968	6.4054
8d	2.7420	3.2911	2.7788	3.2472	2.8125	3.3403	2.8115	3.3252	2.7251	3.2912	2.7698	3.2460	2.7862	3.3206	2.7783	3.2957
8e	2.5669	3.4041	2.5070	3.2460	2.6395	3.5387	2.6309	3.5259	2.4806	3.4510	2.5155	3.3389	2.6228	3.5604	2.6160	3.5412
8f	5.9808	6.4360	5.5250	5.9677	5.6243	6.1712	5.6336	6.1557	5.9182	6.4396	5.5309	5.9977	5.5980	6.1532	5.6015	6.1380
9a	18.5913	14.9085	18.3156	14.5275	18.4583	14.7766	18.5084	14.8273	18.6963	15.0585	18.3418	14.6306	18.3752	14.6873	18.4261	14.7528
9b	21.9921	16.2309	21.2794	15.5860	21.3964	15.9703	21.4260	15.9925	21.9992	16.3696	21.2533	15.7060	21.3196	15.906	21.3484	15.9312
9c	19.6287	11.3786	19.3736	11.3375	19.6552	11.4538	19.3933	11.4562	19.6557	11.4296	19.2844	11.3382	19.2829	11.3711	19.2861	11.3643
9d	17.6065	13.2071	17.1156	12.4878	17.2994	12.8423	17.3524	12.8907	17.6771	13.3445	17.1500	12.6240	17.2390	12.7802	17.2979	12.8451
9e	19.5916	14.8322	19.1445	14.2539	19.2332	14.4225	19.2929	14.4729	19.7162	14.9581	19.1480	14.2994	19.1615	14.3174	19.2147	14.3795
9f	15.8789	10.3340	15.6185	9.9801	15.7890	10.2428	15.8292	10.2839	15.9928	10.4620	15.6283	10.0689	15.7000	10.1580	15.7434	10.2085

Tablo 5.8. Bazı oksadiazol moleküllerin (5a-f, 8a-f ve 9a-f) HF ve B3LYP metotları ile değişik temel setlerde hesaplanan ortalama kutuplanabilirlik değerleri ($\langle\alpha\rangle$, 10^{-24} e.s.u. biriminde), HF/6-31G sonuçları [167]'den alınmıştır

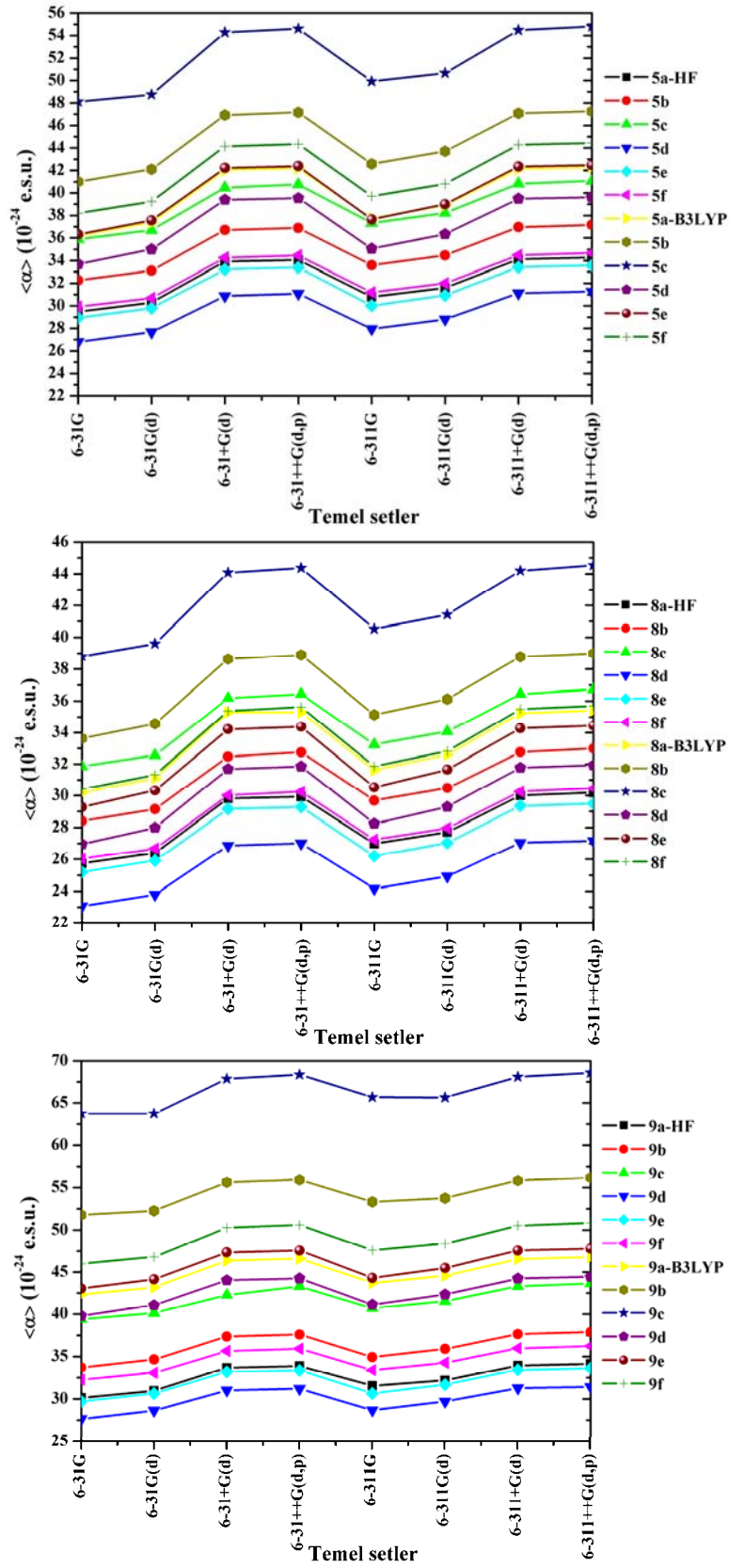
Molekül	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP
	6-31G		6-31G(d)		6-31+G(d)		6-31++G(d,p)		6-311G		6-311G(d)		6-311+G(d)		6-311++G(d,p)	
5a	29.497	36.211	30.287	37.374	33.922	42.039	34.055	42.198	30.811	37.730	31.597	38.905	34.121	42.137	34.274	42.294
5b	32.254	41.004	33.119	42.109	36.703	46.929	36.899	47.159	33.585	42.586	34.467	43.709	36.964	47.082	37.165	47.264
5c	35.883	48.117	36.695	48.747	40.468	54.281	40.759	54.608	37.327	49.926	38.218	50.663	40.825	54.482	41.067	54.799
5d	26.807	33.691	27.670	34.997	30.876	39.401	31.082	39.535	27.961	35.056	28.810	36.340	31.125	39.489	31.264	39.602
5e	28.951	36.315	29.801	37.560	33.229	42.228	33.396	42.389	30.024	37.652	30.932	39.003	33.432	42.349	33.577	42.463
5f	29.934	38.194	30.690	39.242	34.254	44.155	34.459	44.356	31.195	39.718	31.990	40.806	34.486	44.288	34.674	44.439
8a	25.739	30.189	26.401	31.115	29.825	35.302	29.932	35.301	26.993	31.637	27.718	32.607	30.005	35.241	30.184	35.416
8b	28.417	33.636	29.153	34.572	32.481	38.639	32.761	38.893	29.689	35.144	30.484	36.125	32.769	38.778	32.998	38.991
8c	31.861	38.803	32.566	39.604	36.187	44.093	36.436	44.388	33.253	40.530	34.076	41.420	36.437	44.215	36.730	44.563
8d	23.074	26.964	23.799	27.995	26.873	31.692	27.018	31.856	24.167	28.245	24.929	29.297	27.057	31.778	27.168	31.932
8e	25.201	29.282	25.919	30.324	29.172	34.227	29.288	34.376	26.214	30.532	27.039	31.662	29.358	34.283	29.500	34.459
8f	26.036	30.417	26.674	31.331	30.020	35.386	30.241	35.630	27.241	31.866	27.962	32.832	30.259	35.499	30.463	35.698
9a	30.139	42.352	30.954	43.185	33.688	46.366	33.888	46.602	31.550	43.718	32.191	44.565	33.948	46.556	34.149	46.784
9b	33.724	51.786	34.656	52.275	37.355	55.616	37.589	55.926	34.933	53.320	35.905	53.755	37.637	55.832	37.882	56.172
9c	39.390	63.713	40.115	63.715	42.281	67.870	43.302	68.373	40.705	65.693	41.528	65.652	43.319	68.104	43.660	68.591
9d	27.643	39.789	28.644	41.066	31.010	44.026	31.191	44.251	28.683	41.122	29.699	42.347	31.272	44.239	31.412	44.453
9e	29.712	43.058	30.634	44.149	33.198	47.355	33.376	47.579	30.647	44.323	31.685	45.489	33.426	47.584	33.639	47.798
9f	32.264	46.004	33.075	46.816	35.665	50.281	35.915	50.606	33.401	47.602	34.276	48.396	35.980	50.532	36.220	50.854

Tablo 5.9. Bazı oksadiazol moleküllerin (5a-f, 8a-f ve 9a-f) HF ve B3LYP metotları ile değişik temel setlerde hesaplanan yönelime bağlı kutuplanabilirlik değerleri ($\Delta\alpha$, 10^{-24} e.s.u. biriminde), HF/6-31G sonuçları [167]'den alınmıştır

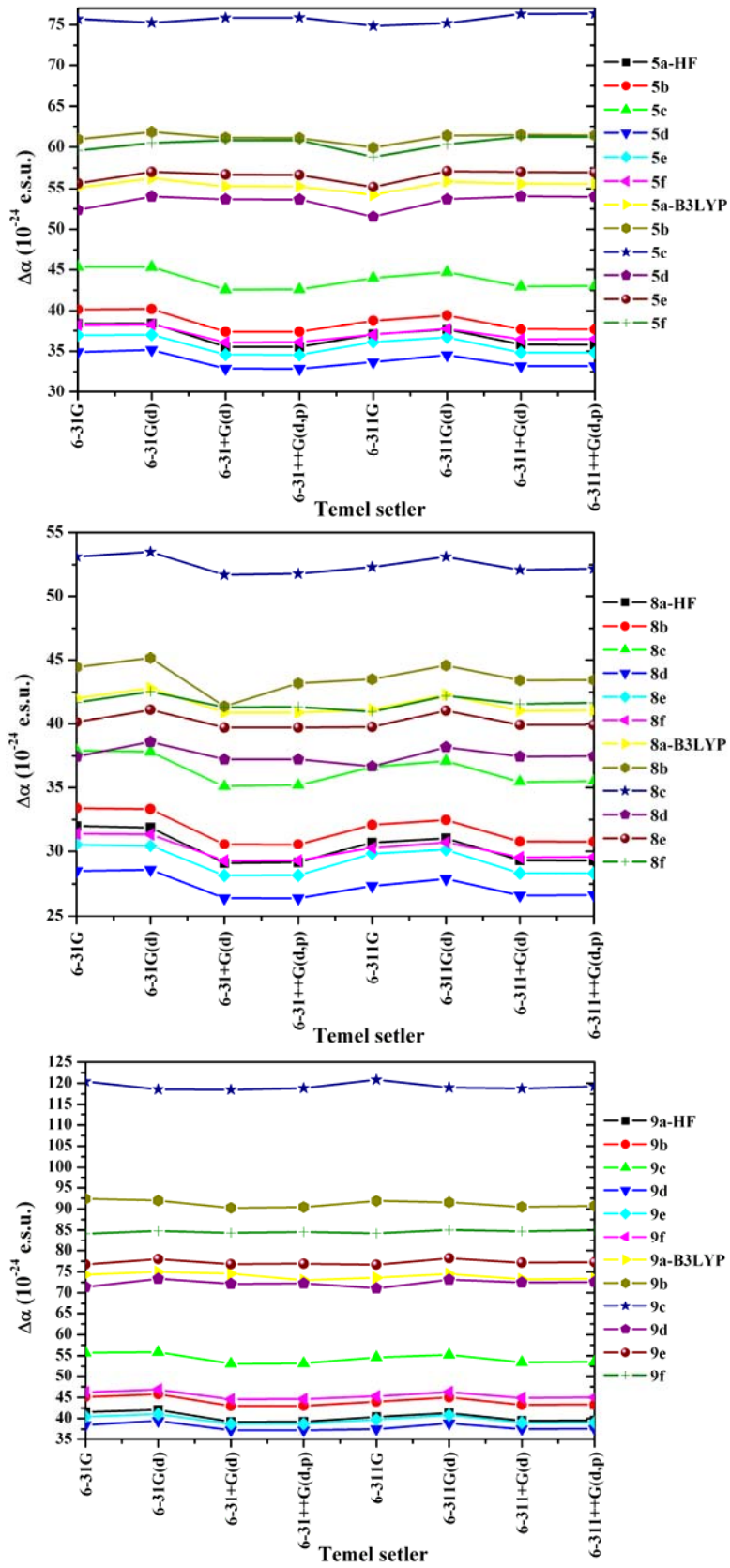
Molekül	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP
	6-31G		6-31G(d)		6-31+G(d)		6-31++G(d,p)		6-311G		6-311G(d)		6-311+G(d)		6-311++G(d,p)	
5a	38.411	55.112	38.434	56.273	35.534	55.280	35.535	55.267	37.051	54.174	37.663	55.870	35.821	55.593	35.812	55.567
5b	40.154	60.936	40.213	61.818	37.372	61.100	37.376	61.071	38.778	59.934	39.444	61.375	37.682	61.460	37.676	61.411
5c	45.333	75.697	45.316	75.250	42.592	75.850	42.615	75.856	43.982	74.878	44.698	75.185	42.954	76.310	43.044	76.356
5d	34.893	52.356	35.155	53.981	32.879	53.654	32.869	53.623	33.677	51.528	34.525	53.651	33.186	53.990	33.180	53.954
5e	36.958	55.642	36.982	57.014	34.593	56.709	34.555	56.641	36.123	55.195	36.688	57.100	34.846	57.004	34.836	56.963
5f	38.242	59.594	38.290	60.499	36.085	60.817	36.106	60.814	37.020	58.820	37.726	60.332	36.446	61.230	36.494	61.214
8a	31.997	42.029	31.891	42.817	29.083	40.920	29.141	40.908	30.710	41.154	31.058	42.306	29.295	41.057	29.287	41.090
8b	33.392	44.443	33.326	45.152	30.571	41.404	30.567	43.189	32.087	43.504	32.480	44.576	30.796	43.422	30.785	43.439
8c	37.908	53.121	37.815	53.493	35.109	51.711	35.196	51.800	36.647	52.317	37.109	53.119	35.483	52.097	35.542	52.190
8d	28.479	37.448	28.576	38.592	26.402	37.233	26.391	37.231	27.338	36.685	27.885	38.175	26.616	37.451	26.641	37.475
8e	30.554	40.128	30.447	41.132	28.137	39.705	28.151	39.703	29.819	39.744	30.107	41.073	28.320	39.909	28.311	39.916
8f	31.414	41.697	31.364	42.548	29.266	41.337	29.280	41.357	30.281	40.994	30.734	42.217	29.519	41.584	29.563	41.675
9a	41.516	74.317	42.039	74.962	39.242	74.552	39.278	73.026	40.372	73.584	41.315	74.474	39.505	73.236	39.557	73.326
9b	45.122	92.393	45.761	91.988	42.982	90.249	43.027	90.445	43.983	91.920	45.010	91.569	43.247	90.493	43.300	90.713
9c	55.709	120.437	55.836	118.552	53.104	118.469	53.196	118.856	54.606	120.835	55.217	118.991	53.440	118.768	53.589	119.259
9d	38.479	71.397	39.475	73.343	37.256	72.131	37.270	72.252	37.518	71.087	38.889	73.152	37.529	72.461	37.586	72.589
9e	40.438	76.721	41.052	77.967	38.745	76.800	38.755	76.888	39.766	76.659	40.797	78.195	39.015	77.143	39.037	77.267
9f	46.209	84.171	46.836	84.776	44.562	84.327	44.613	84.571	45.251	84.270	46.256	85.027	44.894	84.706	44.983	84.984



Şekil 5.9. Bazı oksadiazol moleküllerin (5a-f, 8a-f ve 9a-f) HF ve B3LYP metotları ile değişik temel setlerde hesaplanan indüklenmiş dipol moment değerlerinin (μ , Debye) temel setlere göre değişim grafiği



Şekil 5.10. Bazı oksadiazol moleküllerinin (5a-f, 8a-f ve 9a-f) HF ve B3LYP metotları ile değişik temel setlerde hesaplanan ortalama kutuplanabilirlik değerlerinin ($\langle \alpha \rangle$, 10^{-24} e.s.u.) temel setlere göre değişim grafiği



Şekil 5.11. Bazı oksadiazol moleküllerinin (5a-f, 8a-f ve 9a-f) HF ve B3LYP metodları ile değişik temel setlerde hesaplanan yönelime bağlı kutuplanabilirlik değerlerinin ($\Delta\alpha$, 10^{-24} e.s.u.) temel setlere göre değişim grafiği

μ değerlerinin 5, 8 ve 9 moleküllerindeki değişimi, 8a-f moleküllerinde elektron çekici piridin halkası ve 9a-f moleküllerinde ise N-metoksi piridinyum halkasının etkisinin 5a-f moleküllerindeki p-nitrofenil halkasına göre daha etkin olduğu ve aynı zamanda yük dağılımlarındaki farklılık tüm moleküllerde etkili olabileceği şeklinde yorumlanabilir. Metot ve temel setlere göre en büyük μ değerleri; 5c molekülü için B3LYP/6-311+G(d) modelinde, 8c molekülü için B3LYP/6-311G modelinde ve 9b molekülü için HF/6-311G modelinde elde edilmiştir. 5, 8 ve 9 molekülleri, kendi aralarında aynı metotta 6-31G ile 6-311G, 6-31G(d) ile 6-311G(d), 6-31+G(d) ile 6-311+G(d), 6-31++G(d,p) ile 6-311++G(d,p) ikili temel setler arasında μ değerlerinin değişimi benzerlik göstermektedir (Tablo 5.7 ve Şekil 5.9). Küçük farklılıklar moleküllerdeki elektron sağlayıcı ve çekici gruplarından kaynaklanmaktadır. Hinchliffe ve Soscún M. [155] tarafından beş üyeli heterosiklik pirrol, furan ve tiyofen halkalarında HF ve MP2 metotları ile farklı temel setlerde dipol moment değerleri elde edilmiştir. Bu halkalardaki dipol moment değerleri arasındaki sıralama pirrol>tiyofen>furan şeklindedir. Bu çalışmada, 5 moleküllerinde tiyofen halkasının, 8 moleküllerinde $-OCH_3$ grubunun ve 9 moleküllerinde ise pirrol halkasının daha az etki gösterdiği Şekil 5.9 ve Tablo 5.7'den görülmektedir. 5 ve 8 moleküllerinde $-N(CH_3)_2$ grubu ile birlikte pirrol halkasının da etkisi büyüktür. Ayrıca güçlü CT etkileşimlerinde etkin olan $-N(CH_3)_2$ ve $-OCH_3$ gruplarının tüm moleküllerde μ değişiminde de etkin rol oynadığı açıktır. İkinci olarak, tüm moleküllerde $\langle\alpha\rangle$ ve $\Delta\alpha$ değerlerinin değişimi ele alınmıştır. Şekil 5.10 ve 5.11'den görüldüğü gibi temel setlere göre $\langle\alpha\rangle$ ve $\Delta\alpha$ değişimleri hemen hemen aynıdır. 5, 8 ve 9 moleküllerinde HF metodunda $\langle\alpha\rangle$ ve $\Delta\alpha$ 'nın değişimi, $5c>5b>5f\approx 5a>5e>5d$ ($\langle\alpha\rangle$ ve $\Delta\alpha$ için), $8c>8b>8f\approx 8a>8e>8d$ ($\langle\alpha\rangle$ ve $\Delta\alpha$ için), $9c>9b>9f>9a\approx 9e>9d$ ($\langle\alpha\rangle$ için) ve $9c>9f>9b>9a\approx 9e>9d$ ($\Delta\alpha$ için) şeklindedir. B3LYP metodunda ise $5c>5b>5f>5a\approx 5e>5d$ ($\langle\alpha\rangle$ için), $5c>5b>5f>5e>5a>5d$ ($\Delta\alpha$ için), $8c>8b>8f\approx 8a>8e>8d$ ($\langle\alpha\rangle$ ve $\Delta\alpha$ için), $9c>9b>9f>9a>9e>9d$ ($\langle\alpha\rangle$ için) ve $9c>9b>9f>9e>9a>9d$ ($\Delta\alpha$ için) şeklinde değişim göstermektedir. Buradan görüldüğü gibi 8 moleküllerinde $\langle\alpha\rangle$ ve $\Delta\alpha$ değişimlerinin her iki metotta moleküller üzerindeki sıralaması aynı olmaktadır. 5 ve 9 moleküllerinde $\langle\alpha\rangle$ ve $\Delta\alpha$ değişimleri kendi aralarında genel olarak aynı olduğu belirtilebilir. Bu durum 9 moleküllerinde biraz farklıdır. Moleküller iyonik olduğu için elektron çekici veya sağlayıcı

fonksiyonelleri (N-metoksi piridinyum veya $-OCH_3$, pirrol), durum üzerinde küçük değişikliğe sebep olmuştur. Bu parametreler üzerinde de en büyük etkiyi tüm moleküllerde $-N(CH_3)_2$ grubu göstermiştir. Konjuge sistemlerde, π elektronlarının yerelliğinin bozulması aromatikliğin bir ölçüsü olarak sık sık refere edilir [164]. Benzer şekilde π elektronlarının yerelliğinin bozulmasını belirten aromatiklik, dipol kutuplanabilirlik tensörleri yoluyla bulunabilir [164,165]. Hinchliffe ve Soscún M. [155] tarafından beş üyeli heterosiklik pirrol, furan ve tiyofen halkalarında HF ve MP2 metotları ile farklı temel setlerde $\langle\alpha\rangle$ ve $\Delta\alpha$ değerleri hesaplanmıştır. HF/6-31+G(3d,3p) modelinde $\langle\alpha\rangle$ değişimi, tiyofen>pirrol>furan şeklindedir [155]. Bu değişim aynı zamanda benzene göre, aromatikliğin değişimi olan benzen>tiyofen>pirrol>furan sıralamasını vermektedir. Bu hesaplamalardan farklı olarak Kamada ve çalışma arkadaşları [157] tarafından $\langle\alpha\rangle$ ve $\Delta\alpha$ değerleri farklı metotlarda ve temel setlerde hesaplanmıştır. Furan ve tiyofen için HF/6-31+G(d,p) modelinde $\langle\alpha\rangle$ ve $\Delta\alpha$ değerleri sırasıyla 43.309 a.u., 19.894 a.u. (furan için), 57.355 a.u. ve 30.506 a.u. (tiyofen için) olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar, bu çalışmadaki bu grupları içeren 5d, 5e, 8d, 8e, 9d ve 9e moleküllerinde daha küçük etkiye sahip olduklarını göstermektedir. Temel setlere göre 5, 8 ve 9 molekülleri, kendi aralarında aynı metotta 6-31G ile 6-311G, 6-31G(d) ile 6-311G(d), 6-31+G(d) ile 6-311+G(d), 6-31++G(d,p) ile 6-311++G(d,p) ikili temel setler arasında $\langle\alpha\rangle$ ve $\Delta\alpha$ değişimlerinin benzerlik gösterdiği Tablo 5.8, 5.9, Şekil 5.10 ve 5.11'den açık şekilde görülmektedir. Küçük farklılıklar moleküllerdeki elektron sağlayıcı ve çekici gruplarından kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda $\langle\alpha\rangle$ ve $\Delta\alpha$ değişimlerinin tüm moleküllerde (5, 8 ve 9), en büyük moleküler yapıyı gösteren 5c, 8c ve 9c moleküllerinden en küçük moleküler yapıyı gösteren 5d, 8d ve 9d moleküllerine doğru bir azalmanın olduğu açıktır. Bu durum genel olarak moleküler yapı büyüdükçe $\langle\alpha\rangle$ ve $\Delta\alpha$ değerlerinin bu yapıya paralel olarak değişebileceğini göstermektedir. Hesaplanan μ , $\langle\alpha\rangle$ ve $\Delta\alpha$ değerleri literatürde farklı moleküllerde yapılan teorik ve deneysel çalışmalarla kıyaslandığında sonuçların benzer olduğu görülebilir [17,24,66-69,71,72,155,157].

5.4. Yüksek Mertebeli Kutuplanabilirlik

Bir molekülün yüksek mertebeli kutuplanabilirliği, molekülün dipol momentinin uygulanan bir dış elektrik alana karşı gösterdiği doğrusal olmayan tepkinin bir ölçüsüdür. Yüksek mertebeli kutuplanabilirlik, genellikle moleküller üzerinde farklı elektron sağlayıcı ve çekici grupların bağlanmasıyla oluşturulmuş π -sistemli yapılarda, π -elektron yoğunluğunun moleküler yapı üzerindeki yerel yük dağılımını bozması sonucunda oluşturulmuş lineer olmayan optiksel bir davranıştır. Buradan yola çıkarak, yük dağılımının yerelliğinin bozulmasını gösteren bir özellik olan yüksek mertebeli kutuplanabilirliği hesaplamak için geniş kutuplu ve dağınık temel setler kullanmak oluşan durumu açık bir şekilde yorumlama imkanı verir.

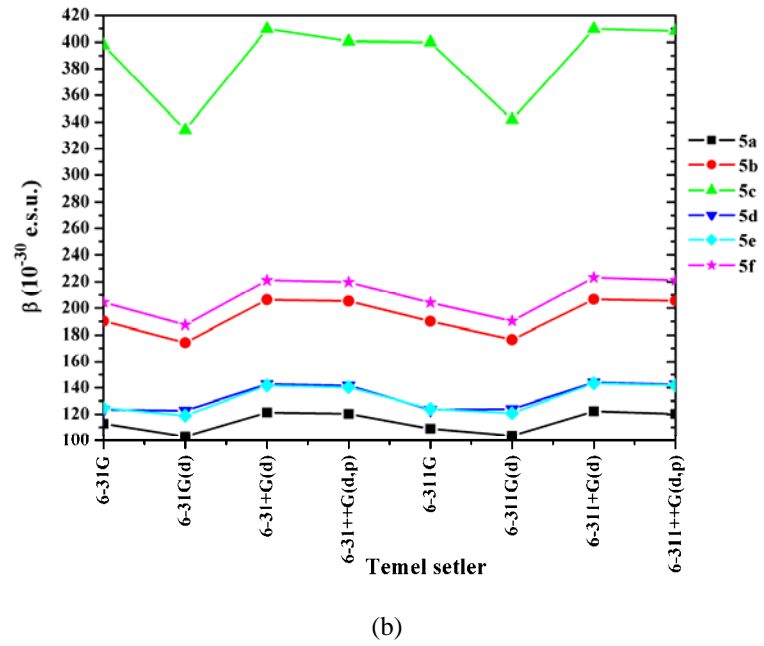
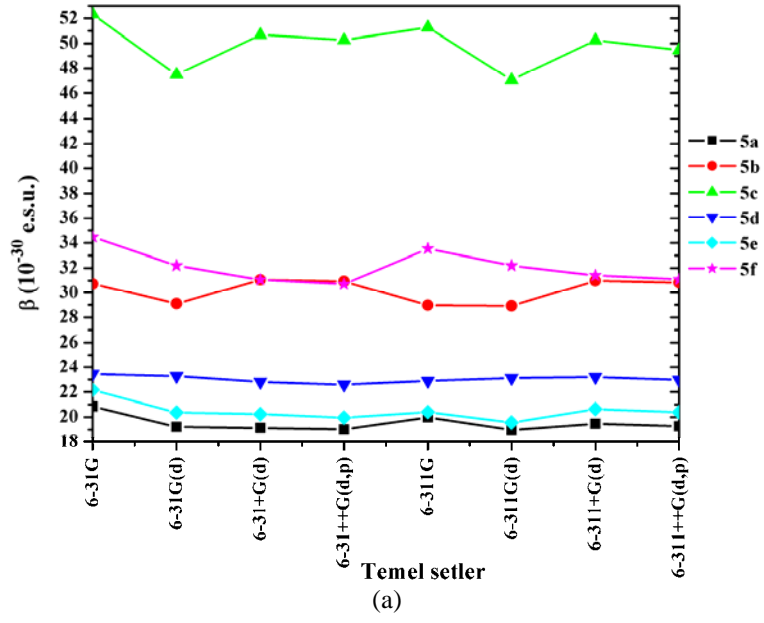
Çalışmanın bu kısmında, Şekil 4.1’de verilen moleküller için yüksek mertebeli kutuplanabilirlik ve vektör bileşenleri (4.3) ve (4.4) kullanılarak HF ve B3LYP metotları ile değişik temel setlerde hesaplanmaktadır (Tablo 5.10 ve 5.11). Bu hesaplama sonuçlarından sadece yüksek mertebeli kutuplanabilirlik (β) değerlerinin temel setlere karşı değişim grafikleri çizilmiştir (Şekil 5.12-5.14). Hesaplanan β değerleri, deneysel teknik HRS (Hyper-Rayleigh Saçılması) ve iki seviye modeli ile elde edilmiş sonuçlarla [22] genel eğilim olarak karşılaştırma yapılmaktadır. Şekil 5.12-5.14’den görüldüğü gibi temel setlere göre β ’nin değişimi farklılık göstermektedir. 5, 8 ve 9 moleküllerinde β ’nin değişimi, HF metodunda $5c>5f>5b>5d>5e>5a$, $8c>8f>8b>8d>8e>8a$ ve $9c>9f>9b>9d>9e>9a$ şeklinde elde edilmiştir. Bu değişim B3LYP metodunda $5c>5f>5b>5d\approx 5e>5a$, $8c>8b>8f>8d>8e>8a$ ve $9c>9b>9a>9e>9d\approx 9f$ olarak gözlenmiştir. Buradan görüldüğü gibi tüm moleküllerde elektron çekici gruplarının farklı olmasına rağmen kendi aralarında elektron sağlayıcı fonksiyonellerin aynı olması, moleküller üzerinde β ’nin temel setlere göre değişimin, aynı metotta 6-31G ile 6-311G, 6-31G(d) ile 6-311G(d), 6-31+G(d) ile 6-311+G(d), 6-31++G(d,p) ile 6-311++G(d,p) ikili temel setler şeklinde benzerlik gösterdiği Tablo 5.10, Şekil 5.12-14’den açık şekilde görülmektedir.

Tablo 5.10. Bazı oksadiazol moleküllerin (5a-f, 8a-f ve 9a-f) HF ve B3LYP metotları ile değişik temel setlerde hesaplanan 1. mertebeden kutuplanabilirlik değerleri (β , 10^{-30} e.s.u. biriminde), ^a: Deneysel HRS teknik ile hesaplanmış 1. mertebeden kutuplanabilirlik değerleri ve ^b: iki seviye modeli ile hesaplanmış durgun (statik) 1. mertebeden kutuplanabilirlik değerleri (β_0) [22], HF/6-31G sonuçları [167]'den alınmıştır

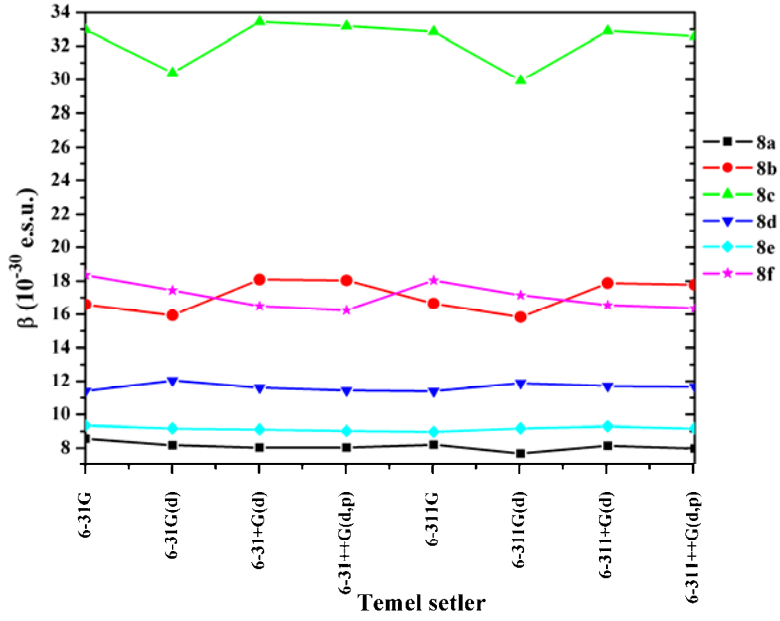
Molekül	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	β^a	β_0^b
	6-31G		6-31G(d)		6-31+G(d)		6-31++G(d,p)		6-311G		6-311G(d)		6-311+G(d)		6-311++G(d,p)			
5a	20.85	112.81	19.22	103.04	19.13	121.29	19.02	120.37	19.99	108.89	18.97	103.65	19.47	122.27	19.27	120.35	34.0	18.3
5b	30.73	190.24	29.10	174.32	31.06	206.33	30.93	205.32	28.98	190.12	28.93	176.57	30.98	206.62	30.84	205.55	49.0	23.5
5c	52.33	397.74	47.49	334.04	50.69	409.83	50.27	400.70	51.29	399.97	47.05	341.86	50.26	409.86	49.47	408.29	60.1	19.1
5d	23.45	123.35	23.27	122.74	22.80	142.69	22.58	141.65	22.88	123.42	23.11	124.0	23.19	144.01	22.96	142.51	39.7	19.5
5e	22.16	124.86	20.37	119.07	20.24	141.68	19.96	140.36	20.41	124.10	19.57	120.90	20.64	143.31	20.40	141.84	32.6	15.8
5f	34.47	204.38	32.20	187.50	31.06	221.19	30.72	219.81	33.54	204.15	32.20	190.35	31.41	223.33	31.09	221.24	38.1	15.2
8a	8.57	26.74	8.18	24.41	8.03	25.67	8.03	25.75	8.21	26.25	7.68	23.78	8.15	26.05	7.98	25.72	46.0	27.2
8b	16.58	56.56	15.93	52.10	18.09	57.22	18.04	57.09	16.64	56.90	15.82	51.95	17.88	56.67	17.77	56.67	50.0	28.0
8c	32.97	111.69	30.40	100.08	33.44	109.19	33.19	108.45	32.85	112.17	29.93	99.89	32.90	108.27	32.58	107.50	60.0	23.0
8d	11.39	31.49	12.04	32.07	11.59	32.72	11.43	32.41	11.39	31.84	11.88	32.06	11.70	33.08	11.65	32.80	14.1	7.8
8e	9.34	30.15	9.17	28.63	9.11	29.93	9.03	29.71	8.97	30.01	9.18	28.80	9.29	30.69	9.17	30.27	28.1	14.8
8f	18.36	48.33	17.44	46.11	16.49	46.10	16.24	46.12	18.04	48.39	17.15	47.6	16.54	46.96	16.36	46.68	28.0	12.7
9a	73.38	293.29	73.19	272.49	71.31	285.38	71.14	286.61	73.27	299.95	72.22	277.97	71.12	285.47	71.03	286.55	77.0	38.5
9b	105.98	431.57	105.28	400.46	105.03	430.75	104.99	433.78	106.43	447.57	104.82	413.24	104.25	429.53	104.36	432.71	94.7	39.5
9c	195.05	495.90	182.81	484.19	194.99	536.13	184.36	540.10	195.63	518.23	181.69	505.91	182.36	535.67	182.76	539.18	123.6	25.7
9d	78.33	252.04	82.05	241.17	79.93	259.31	79.0	261.11	79.10	262.70	81.53	250.94	79.71	259.80	79.56	261.51	59.6	26.0
9e	77.15	280.10	78.21	265.10	76.44	282.82	76.20	284.57	76.83	290.16	77.23	274.56	76.47	283.59	76.81	285.38	57.3	26.0
9f	128.12	248.80	126.33	236.83	123.81	259.98	123.53	262.19	128.75	261.58	125.51	249.01	123.45	260.49	123.28	262.83	-	-

Tablo 5.11. Bazı oksadiazol moleküllerin (5a-f, 8a-f ve 9a-f) HF ve B3LYP metotları ile değişik temel setlerde hesaplanan 1. mertebeden kutuplanabilirliğin vektör bileşeni değerleri (β_{vek} , 10^{-30} e.s.u. biriminde), HF/6-31G sonuçları [167]'den alınmıştır

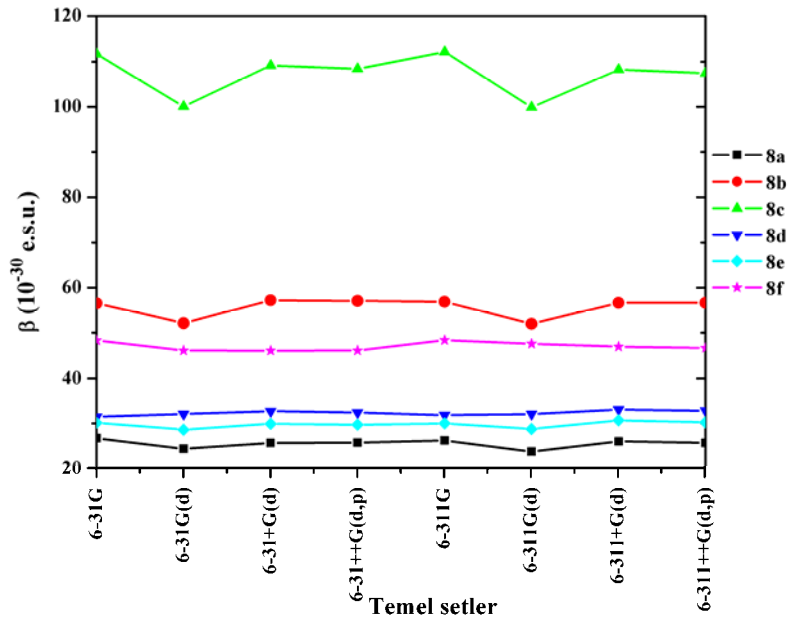
Molekül	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP		
	6-31G		6-31G(d)		6-31+G(d)		6-31++G(d,p)		6-311G		6-311G(d)		6-311+G(d)		6-311++G(d,p)	
5a	1.63	-0.94	1.95	-0.48	1.87	-3.30	1.87	-3.34	1.61	-1.51	2.06	-1.10	1.75	-3.50	1.79	-3.45
5b	-4.49	-12.87	-4.71	-12.54	-5.94	-16.63	-5.93	-16.69	-4.69	-14.05	-4.87	-13.23	-5.42	-16.30	-5.45	16.24
5c	-12.41	-46.60	-13.36	-42.24	-16.12	-52.94	-16.06	-52.91	-14.24	-48.85	-13.85	-44.09	-15.57	-51.93	-15.58	-52.04
5d	-1.32	-3.87	-1.28	-4.31	-1.75	-7.59	-1.75	-7.65	-1.46	-4.84	-1.43	-5.15	-1.79	-7.61	-1.79	-7.65
5e	-0.69	-3.99	-0.67	-4.38	-1.08	-7.84	-1.08	-7.91	-0.83	-4.73	-0.71	-4.98	-1.14	-7.88	-1.13	-7.89
5f	-5.42	-3.67	-5.88	-4.73	-5.84	-6.32	-5.98	-6.47	-5.85	-4.87	-6.43	-5.93	-5.80	-6.21	-6.01	-6.59
8a	-1.33	-2.94	-1.35	-2.93	-1.61	-3.87	-1.62	-3.88	-1.39	-3.19	-1.46	-3.15	-1.59	-3.84	-1.59	-3.81
8b	-6.90	11.01	-7.12	10.35	-9.36	10.50	-9.37	10.28	-7.35	10.52	-7.49	9.84	-9.04	9.45	-9.05	9.61
8c	-12.90	25.15	-12.57	23.00	-15.15	24.50	-15.19	24.31	-13.46	24.89	-12.90	22.73	-14.73	23.69	-14.72	23.57
8d	-3.61	3.92	-3.85	4.15	-2.51	3.61	-4.19	3.63	-3.76	3.83	-3.98	4.07	-4.13	3.44	-4.17	3.47
8e	0.92	1.93	0.79	1.92	0.93	1.76	0.87	1.67	0.91	2.06	0.92	2.05	0.87	1.62	0.86	1.62
8f	4.29	-6.86	4.39	-7.38	3.83	-7.88	3.92	-8.07	4.38	-7.69	4.59	-8.12	3.83	-7.91	3.99	-8.19
9a	2.33	4.39	2.89	4.18	2.65	2.08	2.67	2.02	2.32	3.53	2.91	3.32	2.49	1.81	2.51	1.75
9b	10.66	42.06	10.89	38.01	11.50	37.89	11.48	37.97	10.67	41.69	10.77	37.27	11.03	37.04	11.04	37.14
9c	-32.02	-77.74	-30.20	-77.39	-36.51	-88.38	-33.61	-89.25	-32.66	-81.79	-30.44	-80.93	-31.98	-87.95	-32.16	-88.71
9d	-6.85	4.99	-8.25	4.74	-8.33	2.95	-8.39	2.95	-7.21	4.77	-8.44	4.49	-8.23	2.86	-8.29	2.89
9e	3.85	3.01	4.12	2.83	4.15	1.19	4.17	1.16	3.65	3.09	4.47	2.78	4.03	1.07	4.11	1.10
9f	5.93	-3.92	6.64	-4.39	5.611	-5.45	5.638	-5.52	6.16	-5.14	6.73	-5.56	5.44	-7.66	5.58	-5.86



Şekil 5.12. Bazı oksadiazol moleküllerin (5a-f) (a) HF ve (b) B3LYP metodları ile değişik temel setlerde hesaplanan 1. mertebeden kutuplanabilirlik değerlerinin (β , 10^{-30} e.s.u.) temel setlere göre değişim grafiği

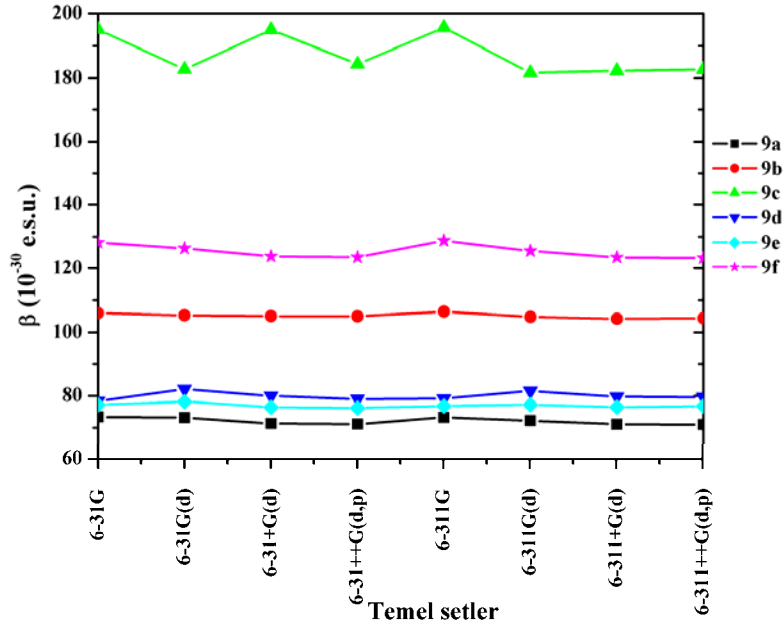


(a)

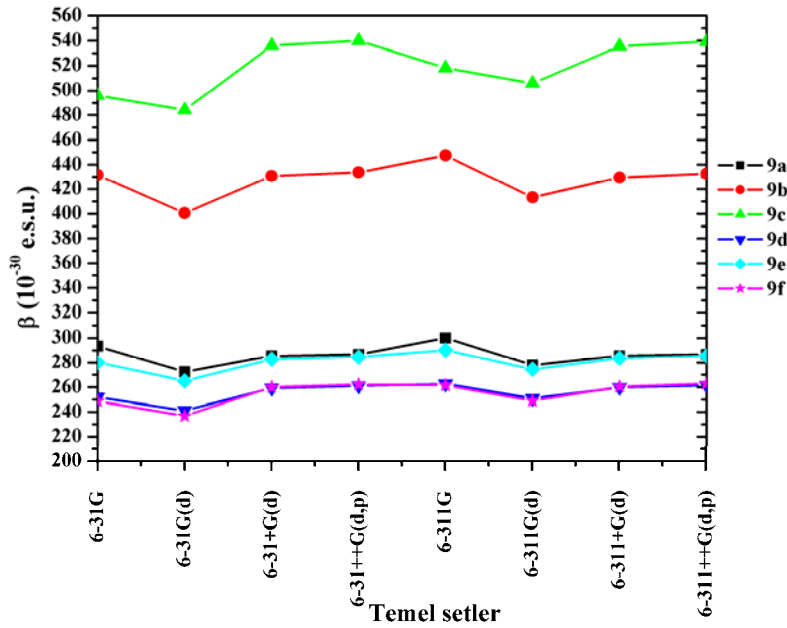


(b)

Şekil 5.13. Bazı oksadiazol moleküllerin (8a-f) (a) HF ve (b) B3LYP metotları ile değişik temel setlerde hesaplanan 1. mertebeden kutuplanabilirlik değerlerinin (β , 10^{-30} e.s.u.) temel setlere göre değişim grafiği



(a)



(b)

Şekil 5.14. Bazı oksadiazol moleküllerin (9a-f) (a) HF ve (b) B3LYP metodları ile değişik temel setlerde hesaplanan 1. mertebeden kutuplanabilirlik değerlerinin (β , 10^{-30} e.s.u.) temel setlere göre değişim grafiği

β , iyonik moleküller (9a-f) için daha büyük değerlerde hesaplanmıştır. Bu durum nötr moleküllerde (5a-f ve 8a-f) daha küçük değerler olarak elde edilmiştir (Tablo 5.10, 5.11 ve Şekil 5.12-5.14). Buradan iyonik moleküllerde (9a-f) CT etkileşiminin

diğer nötr moleküllere (5a-f ve 8a-f) göre daha güçlü olacağı sonucu çıkarılmıştır. Bu durum daha açık şekilde $\beta \propto 1/\eta$ ifadesini ortaya çıkarmıştır.

Tüm moleküllerde en güçlü etki π -elektronlarının moleküler yapı üzerindeki yerelliğinin bozulması durumu, güçlü elektron sağlayıcı $-N(CH_3)_2$ grubuna sahip olan iyonik 9c (HF için $\sim 188 \times 10^{-30}$ e.s.u. ve B3LYP için $\sim 519.41 \times 10^{-30}$ e.s.u.) molekülünde görülür. Aynı etki 5c (HF için $\sim 50 \times 10^{-30}$ e.s.u. ve B3LYP için $\sim 387.79 \times 10^{-30}$ e.s.u.) ve 8c (HF için $\sim 32 \times 10^{-30}$ e.s.u. ve B3LYP için $\sim 107.16 \times 10^{-30}$ e.s.u.) moleküllerinde 9c molekülüne göre biraz daha düşüktür. Bu etki onların çalışmasında [22] deneysel HRS tekniği ile $\sim 60.1 \times 10^{-30}$ e.s.u. (5c), $\sim 60 \times 10^{-30}$ e.s.u. (8c) ve $\sim 123.6 \times 10^{-30}$ e.s.u. (9c) olarak gözlenmiştir ve iki seviye modeli ile $\sim 19.1 \times 10^{-30}$ e.s.u. (5c), $\sim 23 \times 10^{-30}$ e.s.u. (8c) ve $\sim 25.7 \times 10^{-30}$ e.s.u. (9c) olarak hesaplanmıştır. HRS tekniği ile elde edilen sonuçlar, HF metodu ile değişik temel setlerde hesaplanan değerlerin ortalama yaklaşık değerleri ile uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Fakat bu durum B3LYP metodu ile değişik temel setlerde elde edilen sonuçların deneysel HRS tekniği ve iki seviye modeli sonuçlarından yaklaşık 6 kata varan büyüklüklerde olduğu ortaya çıkarılmıştır (Tablo 5.10). Bu β parametresinin yanı sıra, dipol moment değişimine bağlı olarak değişen yüksek mertebe kutuplanabilirliğin vektör bileşeni (β_{vek}) tüm moleküllerde HF ve B3LYP metotları ile değişik temel setlerde hesaplanmaktadır (Tablo 5.11). Dipol momentin moleküller üzerindeki yönelimine göre β_{vek} değerlerinin – veya + işaretli olarak hesaplandığı görülmüştür. (4.4)'e göre dipol momentin β_{vek} ile ters orantılı olduğu görülmektedir. Bu ifade dipol moment değerinin büyük olduğu durumda β_{vek} değerinin küçük olmasını açıklar. Fakat bu durumun doğru olmadığı görülür (Tablo 5.11). Çünkü β_{vek} eşitliğin pay'ından açık şekilde görülebileceği gibi μ , μ_x , μ_y ve μ_z bileşenlerine bağlıdır. Aynı zamanda β_{vek} değerlerinin, – veya + işaretli çıkması bu bileşenlerden kaynaklanmaktadır. β_{vek} 'ün değerlerinin literatürdeki farklı moleküler hesaplamalarla benzer olduğu görülür [70].

Bu bölümde birinci olarak, HF metodunun elektronların korelasyonunu tam olarak hesaba almamasından dolayı sonuçların eldeki mevcut deneysel verilerle biraz farklı çıktığı görülmüştür. Bunun yanı sıra, bu metotla birlikte temel set eksikliğinin

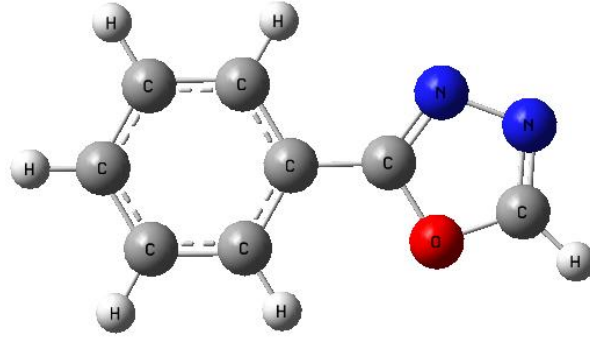
tamamlanması ise bu hesaplama sonuçları üzerinde büyük bir avantajdır. Temel setlerin duyarlılığı tüm hesaplamalar üzerinde açık bir şekilde gözlemlenmiştir. İkinci olarak aynı hesaplamaları, günümüzde popülaritesi yüksek olan çoğu hesaplama sonuçlarının deneysel verilerle uyumlu olduğunu gösteren elektron korelasyonunu ve değişik-tokuş etkileşmelerini doğru şekilde hesaba katan yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT/B3LYP) kullanılarak aynı temel setlerde hesaplamalar yapılmıştır. Bazı moleküler özellikler; geometrik parametreler, moleküler orbital enerjileri, ortalama kutuplanabilirlik, yönelime bağlı kutuplanabilirlik, 1. mertebeden kutuplanabilirlik ve bunlara bağlı moleküler sertlik ve elektronegatiflik parametreleri her iki metotta 8 farklı temel set kullanılarak incelenmiştir. Moleküler orbital enerjileri, moleküler sertlik parametresi, ortalama kutuplanabilirlik, yönelime bağlı kutuplanabilirlik ve 1. mertebeden kutuplanabilirlik değerleri için temel setler arasında, aynı metotta 6-31G ile 6-311G, 6-31G(d) ile 6-311G(d), 6-31+G(d) ile 6-311+G(d), 6-31++G(d,p) ile 6-311++G(d,p) ikili temel setler şeklinde benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bununla birlikte 6-31G ve 6-311G temel setlerine kutuplu ve dağıntık fonksiyonlarının eklenmesiyle genişletilmiş 6-31G(d), 6-311G(d), 6-31+G(d), 6-311+G(d), 6-31++G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setlerin etkisi ve 5, 8 ve 9 moleküllerinde bulunan elektron sağlayıcı ve çekici grupların etkisiyle elde edilen tüm sonuçlarda farklılıklar olduğu sonucuna varılmıştır. Genel olarak, B3LYP metodunda hesaplanan geometrik parametre, ortalama kutuplanabilirlik, yönelime bağlı kutuplanabilirlik, 1. mertebeden kutuplanabilirlik ve ϵ_{HOMO} enerji değerlerinin HF metodunda elde edilen değerlerden daha büyük olduğu sonucuna varılmıştır. Bu durumun aksine HF metodunda ϵ_{LUMO} enerji değerleri daha büyük değerler olarak hesaplanmıştır. Buradan açık şekilde moleküler sertlik parametresi η 'nın B3LYP metodunda daha küçük değerlerde elde edilebildiği ortaya çıkarılmıştır. Tüm moleküllerde $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ elektron sağlayıcı grubunun daha etkin olduğu incelenen moleküler özelliklerde açık şekilde görülmüştür. Tüm sonuçlar üzerinde metotların ve temel setlerin etkisi araştırılmıştır.

BÖLÜM 6. 2-ARİL-1,3,4-OKSADİAZOL TÜREVLERİNİN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

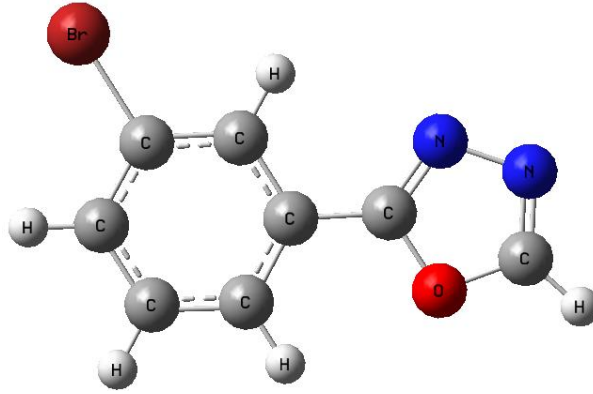
6.1. 2-Aril-1,3,4-Oksadiazol Türevlerinin (5a-g) Moleküler Geometrisi ve Yapısal Parametreleri

Bu çalışmada ele alınan 2-aril-1,3,4-oksadiazol türevleri (5a-g), Souldazi ve Ramazani [51] tarafından sentezlenmiştir. Bu 5a-g moleküllerinin şematik gösterimi Şekil 4.2’de verilmiştir. Bu çalışmada, daha önce sentezlenmiş bu moleküller temel alınarak öncelikle taban durumunda, HF ve B3LYP metotları ile sırasıyla 6-31G(d), 6-31++G(d,p), 6-311G(d) ve 6-311++G(d,p) temel setleri kullanılarak moleküllerin kararlı yapıları (Şekil 6.1) bulundu ve yapısal parametreleri (bağ uzunlukları (Å), bağ açıları ($^{\circ}$) ve düzlem açıları ($^{\circ}$)) hesaplandı (Tablo 6.1). Tablo 6.1’den kolayca görülebildiği gibi 5-üyel 1,3,4-oksadiazol halkası ile aril halkası arasındaki oluşan düzlem açıları 0 veya 180.0° olarak hesaplanmıştır. Bu açı değerleri 5a-e moleküllerinde ortaya çıkmıştır. Bu sebepten dolayı 5a-e molekülleri C_s nokta grubuna (simetrisine) sahiptir. Fakat diğer 5f-g moleküller C_1 nokta grubuna sahiptirler. Çünkü bu 5f-g moleküllerinde aril halkasına takılı metil grubu moleküllerin düzlemsel olmasını bozmaktadır. Buradan moleküllerin düzlem açılarının moleküler yapı tayininde önemli rol oynadığı anlaşılmaktadır. Çünkü düzlem açısı molekülde etkileşen iki kuvvetin denge durumunda oluşmaktadır. Bu durumda moleküllerin simetrisini açıkça gösteren düzlem açıları Tablo 6.1’de verilmektedir. Tüm denge durumu molekül yapıları Şekil 6.1’de gösterilmektedir. Burada 1,3,4-oksadiazol moleküllerine bağlı aril halkasının farklı konumlarında (meta ve para) elektronegatif atomların ve metil grubunun bulunması moleküllerin denge geometrisinde farklılıklar oluşturmaktadır. 5a-g moleküllerinde, HF/6-31++G(d,p) ve B3LYP/6-31++G(d,p) modelleri kullanılarak C(hetero)-C(aromatik) bağ uzunlukları genel olarak 1.467 ve 1.460 Å bulunmuştur.

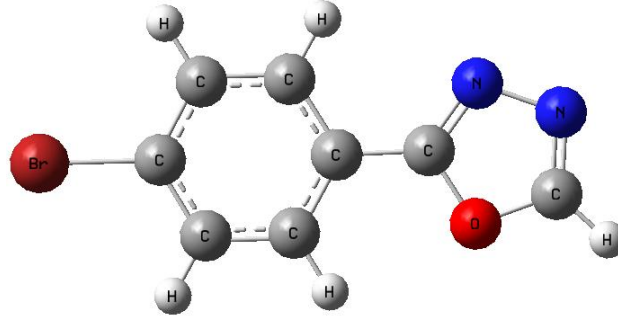
(5a)



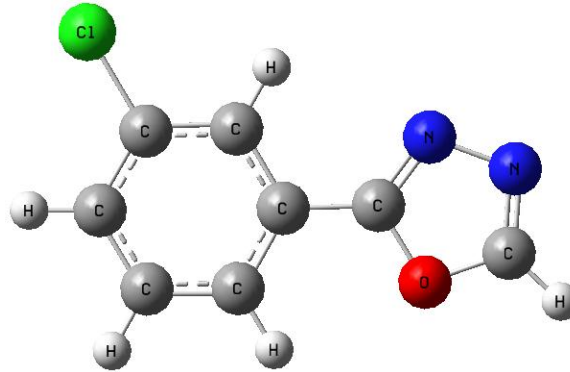
(5b)



(5c)

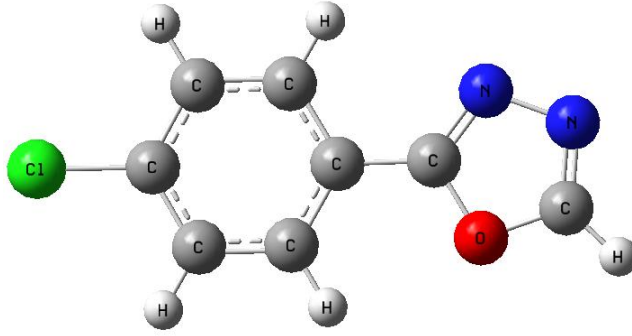


(5d)

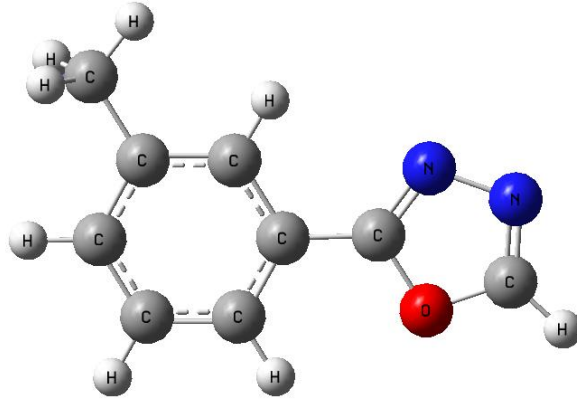


Şekil 6.1. 2-aril-1,3,4-oksadiazol türevlerinin (5a-g) B3LYP/6-31++G(d,p) modeli ile elde edilen geometrik yapıları

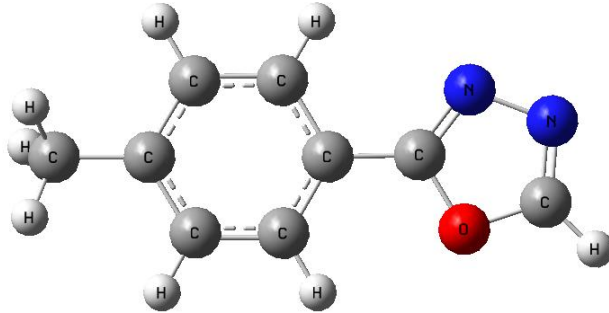
(5e)



(5f)



(5g)



Şekil 6.1. (devam) 2-aril-1,3,4-oksadiazol türevlerinin (5a-g) B3LYP/6-31++G(d,p) modeli ile elde edilen geometrik yapıları

Tablo 6.1. 2-aril-1,3,4-oksadiazol türevlerinin (5a-g) HF/6-31++G(d,p) ve B3LYP/6-31++G(d,p) modellerinde hesaplanan bazı geometrik parametreleri (A ve B: sırasıyla HF/6-31++G(d,p) ve B3LYP/6-31++G(d,p) modellerinde hesaplama sonuçlarını gösterir)

Parametreler	5a		5b		5c		5d		5e		5f		5g	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Bağ uzunlukları (Å)														
C(H)-O	1.338	1.360	1.338	1.360	1.339	1.361	1.338	1.360	1.338	1.360	1.338	1.360	1.338	1.360
C(H)-N	1.263	1.292	1.263	1.292	1.263	1.292	1.263	1.292	1.263	1.291	1.263	1.291	1.263	1.291
N-N	1.380	1.396	1.379	1.395	1.379	1.395	1.379	1.395	1.380	1.395	1.380	1.396	1.380	1.396
C(het.)-	1.467	1.460	1.467	1.460	1.466	1.458	1.468	1.460	1.467	1.458	1.468	1.460	1.466	1.458
C(aromatik)														
C-H (aromatik)	1.075	1.085	1.073	1.084	1.074	1.085	1.074	1.085	1.074	1.085	1.075	1.086	1.075	1.086
C-Br	-	-	1.889	1.902	1.889	1.902	-	-	-	-	-	-	-	-
C-Cl	-	-	-	-	-	-	1.741	1.756	1.739	1.754	-	-	-	-
C-CH ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.511	1.511	1.510	1.510
Bağ açıları (°)														
C-O-C	102.8	102.4	102.7	102.3	102.7	102.3	102.7	102.3	102.7	102.3	102.8	102.4	102.8	102.4
N-C(H)-O	112.7	113.1	112.7	113.1	112.7	113.1	112.7	113.1	112.7	113.1	112.7	113.1	112.7	113.1
N-N-C(H)	106.1	106.0	106.1	106.0	106.1	106.0	106.1	106.0	106.1	106.0	106.1	106.0	106.1	106.0
N-C-H	128.6	128.7	128.6	128.7	128.6	128.7	128.6	128.7	128.6	128.7	128.6	128.7	128.6	128.7
O-C-H	118.7	118.2	118.7	118.2	118.7	118.2	118.7	118.2	118.7	118.2	118.7	118.2	118.7	118.2
N-C-C	128.6	128.7	128.5	128.7	128.4	128.5	128.5	128.6	128.5	128.6	128.5	128.8	128.6	128.8
O-C-C	119.6	119.6	119.5	119.5	119.7	119.7	119.6	119.5	119.6	119.6	119.6	119.6	119.6	119.6
C-C-C	120.8	121.1	120.9	121.1	120.9	121.6	120.9	121.1	120.9	121.2	120.8	121.1	121.1	121.4
C-C-C (aromatik)	120.0	119.8	120.4	120.2	119.8	119.6	120.4	120.2	119.8	119.5	120.3	120.0	119.4	119.2
Düzlem açıları (°)														
C-C-C-Br	-	-	180.0	180.0	180.0	180.0	-	-	-	-	-	-	-	-
C-C-C-Cl	-	-	-	-	-	-	180.0	180.0	180.0	180.0	-	-	-	-
C-C-C-CH ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-180.0	179.9	-179.9	-178.9
N-C-C-C	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	-179.9	-179.9	-179.9
O-C-C-C	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	-180.0	-179.9	180.0	179.9

Aromatik halkanın meta ve para konumlarına bağlı olan -Br, -Cl atomları ve -metil grubu moleküllerde; C-Br, C-Cl ve C-CH₃ bağ uzunluklarının farklılaşmasını göstermektedir. Bu bağ uzunlukları 1.889 ve 1.902 Å, 1.741 ve 1.756 Å, 1.511 ve 1.510 Å olarak benzer metot ve temel setlerde elde edilmiştir. Bu sonuçlar ve diğer bazı parametreler Tablo 6.1'de verilmektedir.

Bu çalışmada ele alınan moleküller için geometrik parametreler deneysel olarak incelenmemiştir. HF/6-31++G(d,p) ve B3LYP/6-31++G(d,p) modellerinin geometrik parametreler üzerindeki etkisi açıklanmaya çalışılmıştır. Bunun yanında literatürdeki 1,3,4-oksadiazol içeren farklı materyallerde bulunan bazı bağ uzunlukları ile bağ açıları, bu çalışmadaki karşılığı olan durumlarla kıyaslanmıştır. Bu bağ uzunlukları: N-N, C=N ve C-O ve B3LYP/6-31G modeli ile sırasıyla 1.428 Å, ~1.314 Å, ~1.404 Å [73] değerlerinde hesaplanmıştır. Aynı model ile C-O-C, C=N-N ve O-C=N açıları sırasıyla ~103.1°, ~107.1° ve 111.3° [73] olarak elde edilmiştir. Kristal Hpot (C₇H₅N₃OS) yapısında [74]; N-N bağı 1.375(2) Å, C=N bağı 1.278(2) Å, ve C-O bağı 1.372(2) Å değerlerinde bulunmuştur. Aynı materyalde C-O-C, C=N-N ve O-C=N açıları sırasıyla 105.6(1)°, 103.9(1)° ve 113.0(2)° olarak gözlenmiştir [74]. 1,3,4-oksadiazol kor yapısındaki bu bağ uzunlukları ve açıları, bu çalışmadaki karşılıklarıyla genel olarak yakın değerlerdir. Bu sonuçlarda oluşan farklılıklar karşılaştırılan moleküler yapıların farklı elektronik yapıya sahip olmalarından kaynaklanmaktadır.

Genel olarak HF metodu ile hesaplanan bağ uzunluklarının deneysel verilerle daha uyumlu olduğu gözlemlenir [61]. Çünkü bağ uzunlukları elektron korelasyonunun tam olarak hesaba alınamamasından dolayı daha kısa olarak hesaplanır. Fakat B3LYP metodunun elektron korelasyonunu tam olarak hesaba almasından dolayı molekülün geometrik parametreleri HF metodu sonuçlarına göre daha büyük değerler olarak bulunur. Son zamanlarda yapılan çalışmaların çoğunda B3LYP metodu bağ açıları ve düzlem açıları için deneysel verilerle daha uyumlu olduğu bilinmektedir [58-60].

6.2. 2-Aril-1,3,4-Oksadiazol Türevlerinin (5a-g) Titreşim Frekanslarının İncelenmesi

Titreşim frekanslarının hesaplanması için moleküllerin kararlı moleküler geometrik yapıları temel alınmıştır. Bu yapılar üzerine HF ve B3LYP metotları ile sırasıyla 6-31G(d), 6-31++G(d,p), 6-311G(d) ve 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplamalar yapılmıştır. Burada aynı zamanda 7 molekülün toplam 333 frekans değerleri üzerinden uyum faktörleri (λ 'lar) tayin edilmiştir. Bu uyum faktörleri, deneysel ve teorik harmonik titreşim frekansları temel alınarak aşağıdaki bağıntının kullanılmasıyla elde edilmiştir [76,79-81,83-85,168,169]:

$$\lambda = \sum_i^N \omega_i^{teorik} \tilde{\nu}_i^{deneysel} / \sum_i^N (\omega_i^{teorik})^2 \quad (6.1)$$

Burada ω_i^{teorik} , teorik titreşim frekansları (HF ve B3LYP), $\tilde{\nu}_i^{deneysel}$ deneysel temel frekansları (cm^{-1}) ve N moleküllerin her biri için toplam titreşim modların sayısını temsil etmektedir. Tüm modlar üzerinden ortalama karekök hata (overall root mean square error- RMS_{toplam}) aşağıdaki ifade yardımıyla bulunabilir:

$$RMS_{toplam} = \sqrt{\frac{\sum_i^N (\lambda \omega_i^{teorik} - \tilde{\nu}_i^{deneysel})^2}{N}} \quad (6.2)$$

Literatürde önceki çalışmalarda [79,81], farklı yaklaşımlarda λ ve RMS_{toplam} değerleri bulunmuştur. Bu çalışmada ise λ ve RMS_{toplam} değerleri HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d), 6-31++G(d,p), 6-311G(d) ve 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanmıştır ve bu elde edilen λ değerleri titreşim frekanslarında kullanılmıştır. Bu sonuçlar Tablo 6.2'de verilmektedir. Tablo 6.2'de görüldüğü gibi, 5a-g molekülleri için λ ve RMS_{toplam} değerleri HF/6-31G(d), 6-311G(d), 6-31++G(d,p) ve 6-311++G(d,p) modellerinde sırasıyla 0.9476 ve 23 cm^{-1} , 0.9516 ve 22 cm^{-1} , 0.9518 ve 22 cm^{-1} , 0.9555 ve 23 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Daha önceki çalışmalarda bu λ ve RMS_{toplam} değerleri farklı moleküler yapılarda (farklı toplam titreşim frekanslarına sahip organik ve inorganik moleküllerde), HF/6-31G(d) modelinde [58,78,79,83-85]

0.8929, 0.8953, 0.8982, 0.8881 ve 50 cm^{-1} ve HF/6-311G(d) modelinde de [81,83,85] 0.9361, 0.9013, 32 cm^{-1} ve 52 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Benzer şekilde, λ ve RMS_{toplam} değerleri B3LYP/6-31G(d), 6-311G(d), 6-31++G(d,p) ve 6-311++G(d,p) modellerinde sırasıyla 0.9815 ve 24 cm^{-1} , 0.9905 ve 24 cm^{-1} , 0.9899 ve 23 cm^{-1} , 0.9970 ve 23 cm^{-1} olarak elde edilmiştir. Literatürde bu değerler B3LYP/6-31G(d) modelinde [79,83-85,58,77,78,82] 0.9614 ve 34 cm^{-1} , 0.9664 ve 46 cm^{-1} , 0.9613 ve 34 cm^{-1} , 0.980, 0.9594 ve 0.963 olarak hesaplanmıştır. B3LYP/6-311G(d) modelinde de [81,83,85] 0.9739 ve 38 cm^{-1} , 0.9672 ve 34 cm^{-1} olarak hesaplandığı görülmektedir. Literatürde bu setlerin dışında, daha geniş temel setlerde hesaplanmış λ ve RMS_{toplam} değerleri bulunmaktadır [83-85]. Böylece burada elde edilen parametreler spektroskopik parametrelerin yorumlanması için güvenilirdir.

Tablo 6.2. 2-aril-1,3,4-oksadiazol türevlerinin (5a-g) elde edilen uyum faktörleri ve tüm frekanslar üzerinden ortalama karekök hata (RMS_{top} , cm^{-1}) (köşeli parantez içerisindeki sayılar kaynak numaralarını göstermektedir)

Temel setler	HF		B3LYP	
	Uyum faktörü λ	RMS_{top}	Uyum faktörü λ	RMS_{top}
6-31G(d)	0.9476	23	0.9815	24
	0.8929 [79]		0.9614 [79]	34 [79]
	0.8953 [58]	50 [58]	0.9664 [82]	46 [82]
	0.8982 [84]		0.9613 [78,85]	34 [85]
	0.8881 [84]		0.980 [77]	
			0.9594 [84]	
6-31G(d,p)	0.8992 [85]	53 [85]	0.9627 [85]	33 [85]
	0.8970 [85]	48 [85]	0.9636 [85]	35 [85]
6-31+G(d)	0.9007 [85]	51 [85]	0.9648 [85]	35 [85]
6-31++G(d,p)	0.9538	22	0.9899	23
6-311G(d)	0.9516	22	0.9905	24
	0.9361 [81]	32 [81]	0.9739 [81]	38 [81]
	0.9013 [85]	52 [85]	0.9672 [85]	34 [85]
			0.9623 [83]	40[83]
6-311G(d,p)	0.9051 [85]	54 [85]	0.9682 [85]	33 [85]
			0.9619 [83]	33 [83]
6-311+G(d)	0.9023 [85]	52 [85]	0.9680 [85]	34 [85]
6-311+G(d,p)	0.9059 [85]	53 [85]	0.9688 [85]	35 [85]
			0.9613 [83]	33 [83]
6-311++G(d,p)	0.9555	22	0.9970	23

5a-g moleküllerinin teorik titreşim frekansları ve bunlara karşılık gelen deneysel değerler Tablo 6.3'te verilmektedir. 5a-e molekülleri Cs simetrisine sahip olduğu için bu moleküllerde 2 tane indirgenemez gösterimle toplam 45 mod vardır. Bu indirgenemez gösterim $\Gamma = 31 A' + 14 A''$ şeklinde elde edilmiştir. Burada A' düzlem içi modları ve A'' düzlem dışı modları göstermektedir. Bu modlar hem IR hem de Raman aktiftirler. Modlara karşılık gelen titreşimlerinin işaretlemeleri Tablo 6.3'te tanımlanmıştır.

5a-g molekülleri için deneysel dalga sayısı 4000-400 cm^{-1} orta IR bölgesinde alınmıştır [51]. Bu deneysel IR grafikleri ve verileri Prof. Dr. Ali Ramazani tarafından özel iletişim ile alınmıştır. Bu deneysel sonuçları teorik sonuçlar ile karşılaştırma yapmak için teorik olarak aynı bölge temel alınmıştır. Bu bölgede düzlem içi ve düzlem dışı modlar olmak üzere birçok teorik mod hesaplanmıştır. Bu modlara karşılık gelen hareketlerin işaretlenmesi Gauss-View moleküler görüntüleme programı [170] kullanılarak yapılmıştır. 5a-g molekülleri için teorik ve deneysel modlar Tablo 6.3'te verilmektedir. Daha önceki çalışmada [75], 1,3,4-tiyazol halkasında N-N bağ uzunluğu 1.364 Å ve N-N bağ gerilme modu 1129 ve 1115 cm^{-1} değerlerinde gözlenmiştir. Bu çalışmada bu bağ uzunluğu ve bağ gerilme modu 1.380 Å, 1.396 Å ve $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. 5a-g moleküllerinde aril ve 1,3,4-oksadiazol halkasına bağlı olarak C-H, C-C ve hetero-aromatik C=N, C-O ve N-N gerilme titreşim modları gözlenmiştir. Bu titreşim modları, HF metodu ile 6-31G(d), 6-311G(d), 6-31++G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setlerinde $\sim 3300-3100$, $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ değerleri elde edilmiştir. Benzer şekilde, bu modlar B3LYP metodu ile 6-31G(d), 6-311G(d), 6-31++G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setlerinde $\sim 3200-3100$, $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu modlar deneysel olarak $\sim 3600-3000 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1700-1500 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 'de tespit edilmiştir [51]. Bu sonuçlara göre aril halkasının C-H, C-C ve hetero-aromatik C=N modlarının deneysel ve teorik sonuçları arasında kaymalar olduğu açıktır.

Tablo 6.3. 2-aril-1,3,4-oksadiazol türevlerinin (5a-g) teorik ve deneysel titreşim frekansları ve bağlı IR şiddetleri (I_R , km/mol biriminde). Burada, ν , bağ gerilmesi (stretching); δ , aç bükülmesi (bending); ρ_r , sallanma (rocking); ρ_s , makaslama (scissoring); ρ_w , dalgalanma (wagging); ρ_t , kıvrılma (twisting) modlarını temsil eder

Titreşim modlarının işaretlenmesi	FT-IR (cm^{-1}) (KBr ile) [51]	HF								B3LYP								Sim. türü
		6-31G(d)		6-31++G(d,p)		6-311G(d)		6-311++G(d,p)		6-31G(d)		6-31++G(d,p)		6-311G(d)		6-311++G(d,p)		
		Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	
5a	5a																5a	
ν C-H bağ gerilmesi	3677	3321	0.00	3321	0.00	3308	0.01	3298	0.00	3253	0.01	3274	0.00	3258	0.04	3273	0.04	A'
ν halka C-H bağ gerilmesi	3591	3229	0.05	3233	0.05	3223	0.03	3218	0.03	3168	0.07	3189	0.07	3177	0.06	3194	0.06	A'
ν halka C-H bağ gerilmesi	3541	3223	0.13	3229	0.14	3217	0.08	3213	0.07	3163	0.18	3184	0.22	3171	0.11	3190	0.10	A'
ν halka C-H bağ gerilmesi	3490	3211	0.38	3217	0.42	3203	0.22	3201	0.23	3152	0.52	3174	0.56	3159	0.30	3180	0.27	A'
ν halka C-H bağ gerilmesi	3292	3200	0.19	3207	0.22	3192	0.13	3190	0.13	3142	0.28	3164	0.30	3149	0.18	3170	0.18	A'
ν halka C-H bağ gerilmesi	3008	3188	0.00	3195	0.00	3179	0.00	3177	0.00	3131	0.00	3154	0.00	3138	0.00	3159	0.00	A'
ν halka C-C bağ gerilmesi	-	1735	0.96	1738	0.91	1734	0.89	1733	0.99	1636	0.07	1639	0.08	1639	0.07	1642	0.08	A'
ν halka C-C bağ gerilmesi	1773	1709	0.22	1709	0.21	1706	0.23	1704	0.23	1614	0.07	1617	0.08	1617	0.09	1620	0.12	A'
ν C=N + halka C-C bağ gerilmesi	1692	1683	0.69	1684	0.59	1681	0.50	1678	0.55	1569	0.91	1575	0.90	1575	0.87	1580	1.00	A'
ν C=N bağ gerilmesi	1661	1679	0.38	1680	0.37	1676	0.33	1674	0.36	1533	0.64	1539	0.62	1540	0.52	1542	0.57	A'
ν halka C-C bağ ger. + δ C-H aç bük.	-	1582	0.39	1581	0.37	1579	0.32	1576	0.34	1507	0.79	1507	0.81	1511	0.61	1512	0.71	A'
ν halka C-C bağ ger. + δ C-H aç bük.	1530	1531	0.28	1530	0.26	1528	0.22	1525	0.24	1467	0.34	1468	0.35	1471	0.27	1473	0.31	A'
δ halka C-H aç bükülmesi	1485	1430	0.27	1433	0.25	1429	0.24	1430	0.25	1350	0.29	1353	0.24	1357	0.25	1359	0.24	A'
ν halka C-C bağ gerilmesi	1370	1392	0.00	1393	0.00	1392	0.00	1388	0.00	1344	0.02	1351	0.05	1343	0.01	1347	0.02	A'
ν halka C-C bağ gerilmesi	1313	1318	0.13	1322	0.11	1318	0.10	1317	0.11	1310	0.06	1313	0.08	1310	0.08	1315	0.10	A'
δ C-H aç bükülmesi	-	1274	0.02	1281	0.02	1273	0.03	1272	0.02	1239	0.08	1245	0.08	1244	0.07	1248	0.08	A'
δ halka C-H aç bükülmesi	1241	1234	0.05	1234	0.04	1232	0.03	1231	0.04	1191	0.06	1193	0.05	1197	0.04	1200	0.05	A'
δ halka C-H aç bükülmesi	-	1192	0.62	1194	0.60	1187	0.55	1189	0.61	1174	0.00	1175	0.00	1178	0.00	1182	0.00	A'
ν C-O bağ gerilmesi	-	1164	0.05	1168	0.06	1157	0.04	1160	0.06	1115	0.64	1117	0.40	1111	0.51	1116	0.40	A'
δ halka C-H aç bükülmesi	-	1136	0.27	1141	0.30	1131	0.24	1133	0.30	1096	0.11	1098	0.30	1097	0.12	1102	0.27	A'
ν C-O bağ gerilmesi	-	1123	0.06	1123	0.02	1118	0.07	1119	0.03	1071	0.39	1076	0.39	1070	0.34	1075	0.38	A'
δ halka CCC aç bükülmesi	-	1082	0.01	1088	0.01	1084	0.01	1087	0.01	1033	0.18	1036	0.25	1037	0.18	1041	0.25	A'
δ halka CCC aç bükülmesi	-	1075	0.00	1078	0.00	1065	0.00	1069	0.00	1001	0.10	1008	0.03	1010	0.12	1014	0.02	A'
δ halka C-H aç bükülmesi	1097	1065	0.11	1067	0.11	1063	0.11	1064	0.12	997	0.10	1003	0.16	997	0.03	1007	0.00	A''
ν N-N bağ gerilmesi	1025	1054	0.00	1063	0.00	1048	0.00	1059	0.00	987	0.00	1000	0.00	993	0.00	1003	0.13	A'
δ halka C-H aç bükülmesi	-	1034	0.00	1036	0.02	1033	0.00	1035	0.02	961	0.00	982	0.25	969	0.00	992	0.00	A''
δ N=CH-O aç bükülmesi	-	1016	0.24	1021	0.20	1024	0.22	1026	0.21	954	0.25	962	0.00	968	0.25	974	0.29	A'
δ N=N=C aç bükülmesi	-	1008	0.04	1012	0.03	1003	0.04	1008	0.04	940	0.16	946	0.18	948	0.13	953	0.18	A'
δ halka C-H aç bükülmesi	-	999	0.02	1003	0.03	1002	0.02	1005	0.02	927	0.06	937	0.06	932	0.05	943	0.07	A''
δ halka C-H aç bükülmesi	917	934	0.07	940	0.08	934	0.11	943	0.10	848	0.00	853	0.00	850	0.00	858	0.00	A''
δ C-H aç bükülmesi	853	912	0.00	913	0.00	907	0.00	910	0.00	810	0.25	822	0.29	820	0.30	834	0.30	A''

Tablo 6.3. (devam) 2-aril-1,3,4-oksadiazol türevlerinin (5a-g) teorik ve deneysel titreşim frekansları ve bağlı IR şiddetleri (I_R, km/mol biriminde). Burada, v, bağ gerilmesi (stretching); δ, aç bükülmesi (bending); ρ_r, sallanma (rocking); ρ_s, makaslama (scissoring); ρ_w, dalgalanma (wagging); ρ_t, kıvrılma (twisting) modlarını temsil eder

Titreşim modlarının işaretlenmesi	FT-IR (cm ⁻¹) (KBr ile) [51]		HF								B3LYP								Sim. türü
			6-31G(d)		6-31++G(d,p)		6-311G(d)		6-311++G(d,p)		6-31G(d)		6-31++G(d,p)		6-311G(d)		6-311++G(d,p)		
	Frek.	I _{IR}	Frek.	I _{IR}	Frek.	I _{IR}	Frek.	I _{IR}	Frek.	I _{IR}	Frek.	I _{IR}	Frek.	I _{IR}	Frek.	I _{IR}	Frek.	I _{IR}	
	5a		5a								5a								
δ C-H + halka C-H aç bükülmesi	802		831	0.13	836	0.08	834	0.14	834	0.13	776	0.19	781	0.15	784	0.20	782	0.30	A''
δ C-H + halka C-H aç bük.+ ρ _w hetero-halka-C-halka dalgalanma	-		761	1.00	764	1.00	765	1.00	764	1.00	708	1.00	714	1.00	718	1.00	715	0.82	A''
δ halka C-H aç bükülmesi	723		725	0.29	727	0.39	726	0.32	725	0.36	692	0.44	696	0.93	700	0.54	702	0.15	A''
γ halka C-H düzlem-dışı aç bükülmesi	-		714	0.11	717	0.10	716	0.08	717	0.09	692	0.18	696	0.17	699	0.14	702	0.85	A'
ρ _w hetero-halka dalgalanma	-		676	0.20	678	0.18	679	0.19	678	0.18	641	0.23	644	0.23	650	0.21	649	0.22	A''
δ halka CH-CH-CH aç bükülmesi	616		641	0.00	643	0.00	643	0.00	643	0.00	621	0.00	624	0.00	628	0.00	630	0.00	A'
δ halka C-H aç bükülmesi	544		516	0.01	515	0.02	517	0.03	516	0.03	493	0.02	495	0.05	496	0.04	493	0.05	A''
δ hetero-halka-halka C-H aç bükülmesi	-		461	0.09	463	0.08	462	0.08	463	0.08	445	0.11	447	0.11	449	0.09	451	0.10	A'
δ halka C-H aç bükülmesi	429		428	0.00	431	0.00	429	0.00	430	0.00	405	0.00	409	0.00	408	0.00	410	0.00	A''
Titreşim modlarının işaretlenmesi	FT-IR (cm ⁻¹) (KBr ile) [51]		HF								B3LYP								Sim. türü
			6-31G(d)				6-31++G(d,p)				6-31G(d)				6-31++G(d,p)				
	Frek.	I _{IR}	Frek.	I _{IR}	Frek.	I _{IR}	Frek.	I _{IR}	Frek.	I _{IR}	Frek.	I _{IR}	Frek.	I _{IR}	Frek.	I _{IR}	Frek.	I _{IR}	
	5b	5c	5b	5b	5c	5c	5b	5b	5c	5c	5b	5b	5c	5c	5b	5b	5c	5c	
v C-H	3644	3431	3322	0.00	3322	0.00	3322	0.01	3322	0.01	3254	0.01	3254	0.01	3275	0.05	3275	0.03	A'
v halka C-H	3533	3146	3244	0.03	3236	0.00	3250	0.05	3242	0.00	3184	0.04	3174	0.00	3205	0.06	3195	0.00	A'
v halka C-H	3414	3092	3232	0.11	3234	0.02	3237	0.07	3239	0.01	3171	0.09	3172	0.03	3192	0.05	3194	0.01	A'
v halka C-H	3092	2930	3226	0.04	3222	0.00	3231	0.02	3227	0.00	3167	0.03	3161	0.00	3187	0.01	3182	0.00	A'
v halka C-H	2923	2853	3203	0.14	3218	0.02	3208	0.10	3223	0.01	3143	0.15	3158	0.02	3165	0.12	3180	0.01	A'
v halka C-C	1734	1784	1734	1.00	1734	1.00	1739	1.00	1738	1.00	1625	0.03	1634	0.59	1631	0.05	1630	0.63	A'
v halka C-C	-	1685	1701	0.42	1701	0.11	1705	0.60	1704	0.10	1599	0.68	1599	0.06	1605	0.84	1605	0.07	A'
v C=N + halka C-C	-	-	1681	0.98	1681	0.32	1682	0.81	1683	0.25	1564	0.76	1563	0.14	1572	0.86	1570	0.15	A'
v C=N	1653	1600	1671	0.76	1663	0.06	1674	0.76	1666	0.06	1532	0.79	1532	0.27	1537	0.76	1537	0.25	A'
v halka C-C + δ C-H	1553	-	1557	0.68	1580	0.68	1557	0.64	1584	0.66	1481	0.88	1499	1.00	1483	0.90	1502	1.00	A'
v halka C-C + δ C-H	1469	1477	1512	0.80	1481	0.26	1516	0.79	1482	0.25	1445	0.64	1421	0.23	1450	0.68	1424	0.23	A'
v halka C-C + δ C-H	1399	1404	1412	0.39	1422	0.08	1415	0.41	1426	0.07	1337	0.04	1345	0.09	1344	0.01	1351	0.09	A'
δ halka C-H	-	1282	1375	0.09	1375	0.00	1377	0.08	1377	0.00	1324	0.51	1315	0.00	1329	0.62	1318	0.02	A'
δ halka C-H	-	1225	1318	0.39	1319	0.06	1322	0.37	1323	0.05	1295	0.04	1308	0.04	1299	0.04	1312	0.04	A'
δ C-H	-	1218	1255	0.00	1239	0.03	1259	0.00	1250	0.02	1239	0.22	1240	0.04	1245	0.23	1246	0.03	A'
δ halka C-H	-	-	1192	0.81	1220	0.06	1195	0.80	1240	0.03	1183	0.01	1193	0.03	1186	0.01	1196	0.04	A'

Tablo 6.3. (devam) 2-aril-1,3,4-oksadiazol türevlerinin (5a-g) teorik ve deneysel titreşim frekansları ve bağlı IR şiddetleri (I_R , km/mol biriminde). Burada, ν , bağ gerilmesi (stretching); δ , açılı bükülmesi (bending); ρ_r , sallanma (rocking); ρ_s , makaslama (scissoring); ρ_w , dalgalanma (wagging); ρ_t , kıvrılma (twisting) modlarını temsil eder

Titreşim modlarının işaretlenmesi	FT-IR (cm^{-1}) (KBr ile) [51]		HF								B3LYP								Sim. türü
			6-31G(d)				6-31++G(d,p)				6-31G(d)				6-31++G(d,p)				
	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}			
	5b	5c	5b	5b	5c	5c	5b	5b	5c	5c	5b	5b	5c	5c	5b	5b	5c	5c	
C-O str.	-	-	1174	0.10	1188	0.37	1180	0.09	1228	0.07	1115	0.68	1122	0.02	1117	0.71	1126	0.02	A'
δ halka C-H	-	-	1152	0.06	1141	0.24	1157	0.06	1190	0.36	1106	0.03	1113	0.26	1112	0.02	1114	0.23	A'
δ halka C-H	-	-	1136	0.20	1136	0.05	1140	0.19	1147	0.28	1087	0.32	1078	0.56	1093	0.34	1087	0.62	A'
ν C-O	1115	1108	1120	0.18	1114	0.21	1126	0.20	1139	0.02	1072	0.17	1066	0.08	1081	0.19	1073	0.08	A'
ν N-N + δ halka CCC	1058	-	1082	0.08	1078	0.01	1089	0.02	1122	0.18	1002	0.16	1009	0.31	1010	0.14	1015	0.32	A'
ν N-N + δ halka CCC	-	1069	1067	0.00	1066	0.00	1084	0.00	1113	0.00	994	0.05	999	0.22	1003	0.00	1008	0.23	A'
δ halka C-H	-	-	1031	0.02	1051	0.00	1044	0.00	1085	0.01	974	0.01	978	0.00	1000	0.05	992	0.00	A''
δ N=CH-O	-	-	1019	0.61	1051	0.30	1035	0.03	1057	0.25	955	0.32	963	0.00	974	0.00	979	0.00	A'
δ N-N=C	-	1010	1008	0.13	1016	0.17	1024	0.59	1021	0.17	944	0.27	954	0.12	962	0.39	962	0.14	A'
δ halka C-H	-	-	1001	0.04	999	0.03	1013	0.18	1004	0.01	926	0.18	941	0.07	949	0.28	947	0.05	A''
δ halka C-H	-	952	1001	0.05	937	0.08	1006	0.04	971	0.08	913	0.02	847	0.32	937	0.18	882	0.03	A''
δ C-H	953	-	936	0.09	911	0.17	942	0.15	942	0.13	814	0.25	837	0.08	827	0.41	851	0.18	A''
δ halka C-H	807	-	858	0.36	904	0.10	874	0.44	926	0.01	796	0.25	810	0.02	821	0.16	840	0.31	A''
ν C-Br + δ halka	-	831	782	0.72	789	0.25	820	0.13	915	0.20	739	1.00	735	0.17	775	0.02	819	0.05	A'
ρ_w C-H + ring C-H + hetero-halka-C-halka	-	-	767	0.81	746	0.04	777	0.75	766	0.21	724	0.58	720	0.05	751	1.00	729	0.05	A''
γ halka C-H	730	731	721	0.28	743	0.06	746	0.85	753	0.03	687	0.15	701	0.10	716	0.86	711	0.15	A''
δ halka CH-CH-CH	-	637	678	0.10	676	0.14	689	0.00	680	0.13	654	0.11	641	0.12	662	0.10	647	0.11	A'
ρ_w hetero-halka	646	587	676	0.24	655	0.00	683	0.08	659	0.00	641	0.20	632	0.01	660	0.09	635	0.01	A''
δ halka C-H	584	551	568	0.05	535	0.06	674	0.35	551	0.10	541	0.05	507	0.06	644	0.31	513	0.09	A''
δ hetero-halka	528	500	485	0.13	474	0.11	488	0.13	478	0.11	468	0.11	458	0.13	471	0.11	477	0.08	A'
δ halka C-H	-	465	463	0.03	456	0.04	484	0.02	463	0.02	439	0.03	442	0.07	464	0.05	463	0.15	A''
Titreşim modlarının işaretlenmesi	FT-IR (cm^{-1}) (KBr ile) [51]		HF								B3LYP								Sim. türü
			6-311G(d)				6-311++G(d,p)				6-311G(d)				6-311++G(d,p)				
	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}			
	5b	5b	5c	5c	5b	5b	5c	5b	5b	5c	5b	5b	5c	5c	5b	5b	5c	5c	
ν C-H	3644	3431	3309	0.00	3309	0.00	3299	0.01	3299	0.00	3260	0.01	3260	0.00	3275	0.05	3275	0.02	A'
ν halka C-H	3533	3146	3238	0.02	3230	0.01	3230	0.04	3224	0.00	3190	0.03	3183	0.01	3205	0.06	3200	0.00	A'
ν halka C-H	3414	3092	3225	0.15	3227	0.04	3220	0.06	3222	0.01	3180	0.12	3180	0.04	3198	0.04	3198	0.01	A'
ν halka C-H	3092	2930	3219	0.06	3215	0.01	3214	0.01	3209	0.00	3175	0.04	3169	0.00	3194	0.00	3186	0.00	A'
ν halka C-H	2923	2853	3194	0.16	3211	0.02	3191	0.09	3206	0.01	3151	0.17	3166	0.02	3171	0.11	3184	0.01	A'
ν halka C-C	1734	1784	1733	0.99	1733	1.00	1734	1.00	1734	1.00	1628	0.02	1628	0.57	1632	0.03	1631	0.65	A'

Tablo 6.3. (devam) 2-aril-1,3,4-oksadiazol türevlerinin (5a-g) teorik ve deneysel titreşim frekansları ve bağlı IR şiddetleri (I_R , km/mol biriminde). Burada, ν , bağ gerilmesi (stretching); δ , açılı bükülmesi (bending); ρ_r , sallanma (rocking); ρ_s , makaslama (scissoring); ρ_w , dalgalanma (wagging); ρ_t , kıvrılma (twisting) modlarını temsil eder

Titreşim modlarının işaretlenmesi	FT-IR (cm^{-1}) (KBr ile) [51]		HF								B3LYP								Sim. türü
			6-311G(d)				6-311++G(d,p)				6-311G(d)				6-311++G(d,p)				
	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}			
	5b	5c	5b	5c	5b	5c	5b	5c	5b	5c	5b	5c	5b	5c	5b	5c			
ν halka C-C	-	1685	1698	0.42	1698	0.13	1697	0.48	1698	0.11	1602	0.75	1602	0.06	1606	0.87	1607	0.06	A'
ν C=N + halka C-C	-	-	1679	1.00	1680	0.29	1676	0.79	1677	0.25	1569	0.78	1568	0.13	1574	0.83	1573	0.16	A'
ν C=N	1653	1600	1668	0.74	1660	0.06	1667	0.70	1661	0.06	1538	0.78	1538	0.25	1540	0.75	1540	0.24	A'
ν halka C-C + δ C-H	1553	-	1555	0.66	1578	0.69	1552	0.56	1576	0.64	1486	0.93	1503	1.00	1488	0.89	1504	1.00	A'
ν halka C-C + δ C-H	1469	1477	1509	0.78	1478	0.26	1509	0.75	1476	0.24	1448	0.66	1425	0.22	1450	0.69	1426	0.21	A'
ν halka C-C + δ C-H	1399	1404	1411	0.38	1422	0.07	1411	0.37	1421	0.07	1337	0.06	1347	0.08	1340	0.10	1350	0.08	A'
δ C-H	-	1218	1253	0.00	1238	0.03	1252	0.00	1236	0.03	1244	0.22	1245	0.04	1248	0.22	1249	0.04	A'
δ halka C-H	-	-	1187	0.82	1214	0.05	1189	0.79	1215	0.06	1190	0.01	1200	0.03	1192	0.01	1202	0.03	A'
C-O str.	-	-	1167	0.14	1182	0.38	1169	0.09	1184	0.36	1111	0.56	1129	0.02	1115	0.59	1131	0.02	A'
δ halka C-H	-	-	1149	0.05	1141	0.29	1150	0.05	1142	0.27	1111	0.01	1107	0.18	1114	0.01	1112	0.18	A'
δ halka C-H	-	-	1126	0.16	1126	0.06	1129	0.16	1129	0.06	1088	0.47	1079	0.63	1091	0.45	1083	0.64	A'
ν C-O	1115	1108	1119	0.20	1110	0.19	1119	0.20	1112	0.18	1072	0.19	1066	0.05	1077	0.20	1070	0.05	A'
ν N-N + δ halka CCC	1058	-	1085	0.06	1080	0.01	1088	0.05	1083	0.01	1005	0.11	1019	0.47	1009	0.14	1022	0.46	A'
ν N-N + δ halka CCC	-	1069	1052	0.00	1052	0.29	1060	0.00	1059	0.00	1001	0.12	999	0.13	1007	0.06	1005	0.12	A'
δ halka C-H	-	-	1031	0.02	1050	0.00	1033	0.02	1053	0.25	972	0.00	973	0.00	989	0.00	989	0.00	A''
δ N=CH-O	-	-	1027	0.59	1030	0.00	1029	0.56	1034	0.00	969	0.31	969	0.12	975	0.36	974	0.14	A'
δ N-N=C	-	1010	1006	0.06	1024	0.17	1008	0.06	1026	0.16	951	0.30	956	0.00	956	0.30	969	0.01	A'
δ halka C-H	-	-	993	0.07	1003	0.02	1000	0.03	1006	0.02	920	0.15	949	0.06	928	0.07	954	0.06	A''
δ halka C-H	-	952	983	0.09	936	0.08	984	0.13	945	0.09	905	0.05	842	0.38	914	0.13	851	0.42	A''
δ C-H	953	-	936	0.10	899	0.18	945	0.10	905	0.21	823	0.24	830	0.06	837	0.25	838	0.03	A''
δ halka C-H	807	-	850	0.30	892	0.08	852	0.36	898	0.03	793	0.29	818	0.00	797	0.40	830	0.01	A''
ν C-Br + δ halka	-	831	789	0.83	793	0.32	786	0.70	793	0.26	747	1.00	741	0.30	751	1.00	737	0.22	A'
ρ_w C-H + ring C-H + hetero-halka-C-halka	-	-	771	0.78	750	0.04	773	0.71	752	0.03	735	0.81	729	0.05	733	0.70	733	0.05	A''
γ halka C-H	730	731	715	0.33	735	0.01	710	0.27	736	0.02	687	0.25	701	0.03	682	0.24	702	0.06	A''
δ halka CH-CH-CH	-	637	681	0.08	679	0.14	682	0.08	678	0.12	662	0.10	650	0.12	664	0.10	649	0.12	A'
ρ_w hetero-halka	646	587	679	0.21	656	0.01	678	0.18	657	0.00	650	0.20	637	0.01	649	0.18	639	0.01	A''
δ halka C-H	584	551	562	0.05	531	0.09	562	0.03	531	0.09	537	0.04	504	0.10	537	0.03	502	0.11	A''
δ hetero-halka	528	500	486	0.13	475	0.11	487	0.12	477	0.10	472	0.11	462	0.12	474	0.11	464	0.12	A'
δ halka C-H	-	465	460	0.05	458	0.04	462	0.04	460	0.03	439	0.05	445	0.07	439	0.05	448	0.06	A''

Tablo 6.3. (devam) 2-aril-1,3,4-oksadiazol türevlerinin (5a-g) teorik ve deneysel titreşim frekansları ve bağlı IR şiddetleri (I_R , km/mol biriminde). Burada, ν , bağ gerilmesi (stretching); δ , açılı bükülmesi (bending); ρ_r , sallanma (rocking); ρ_s , makaslama (scissoring); ρ_w , dalgalanma (wagging); ρ_t , kıvrılma (twisting) modlarını temsil eder

Titreşim modlarının işaretlenmesi	FT-IR (cm^{-1}) (KBr ile) [51]		HF								B3LYP								Sim. türü
			6-31G(d)				6-31++G(d,p)				6-31G(d)				6-31++G(d,p)				
	5d	5e	Frek.	I_R	Frek.	I_R	Frek.	I_R	Frek.	I_R	Frek.	I_R	Frek.	I_R	Frek.	I_R	Frek.	I_R	
ν C-H	3666	3569	3322	0.00	3322	0.00	3322	0.02	3322	0.01	3254	0.01	3254	0.01	3275	0.04	3275	0.02	A'
ν halka C-H	3557	3431	3242	0.03	3236	0.01	3245	0.04	3239	0.00	3182	0.03	3174	0.01	3200	0.05	3194	0.01	A'
ν halka C-H	3169	3144	3231	0.12	3233	0.03	3236	0.07	3237	0.01	3172	0.07	3172	0.02	3193	0.04	3193	0.01	A'
ν halka C-H	3031	3086	3226	0.05	3221	0.01	3230	0.03	3225	0.00	3167	0.03	3161	0.00	3188	0.01	3181	0.00	A'
ν halka C-H	2923	3077	3203	0.14	3218	0.02	3208	0.11	3222	0.01	3144	0.12	3158	0.02	3166	0.10	3179	0.01	A'
ν halka C-C	1730	1732	1734	0.97	1735	1.00	1739	1.00	1739	1.00	1626	0.04	1628	0.49	1631	0.04	1632	0.55	A'
ν halka C-C	-	1608	1704	0.50	1704	0.11	1706	0.62	1706	0.10	1603	0.51	1601	0.06	1608	0.65	1606	0.07	A'
ν C=N + halka C-C	-	-	1680	0.99	1682	0.33	1682	0.83	1684	0.26	1566	0.66	1565	0.11	1572	0.75	1572	0.13	A'
ν C=N	1554	1552	1674	0.94	1666	0.05	1676	0.90	1668	0.05	1531	0.65	1532	0.24	1537	0.63	1538	0.22	A'
ν halka C-C + δ C-H	1503	-	1560	0.76	1584	0.78	1559	0.69	1585	0.75	1484	0.75	1501	1.00	1485	0.75	1502	1.00	A'
ν halka C-C + δ C-H	1460	1485	1515	0.91	1483	0.24	1517	0.92	1484	0.22	1448	0.59	1424	0.18	1450	0.66	1426	0.18	A'
ν halka C-C + δ C-H	1401	1408	1412	0.40	1422	0.10	1415	0.40	1426	0.09	1338	0.02	1345	0.09	1344	0.01	1350	0.09	A'
δ halka C-H	-	-	1373	0.08	1373	0.00	1374	0.07	1374	0.00	1325	0.41	1311	0.01	1329	0.48	1315	0.04	A'
ν halka C-C + δ C-H	-	1279	1319	0.43	1319	0.07	1323	0.41	1322	0.06	1293	0.03	1308	0.03	1295	0.03	1311	0.02	A'
δ C-H	1240	1221	1255	0.00	1237	0.02	1258	0.00	1237	0.02	1239	0.20	1240	0.03	1245	0.20	1246	0.03	A'
δ halka C-H	-	-	1192	0.87	1221	0.06	1195	0.85	1228	0.07	1183	0.01	1191	0.02	1185	0.01	1193	0.02	A'
δ halka C-H	-	-	1173	0.07	1187	0.36	1178	0.05	1190	0.35	1116	0.61	1122	0.02	1118	0.61	1125	0.02	A'
ν C-O	1123	-	1161	0.19	1149	0.54	1163	0.17	1153	0.48	1107	0.04	1113	0.20	1110	0.04	1115	0.19	A'
δ halka CCC	-	-	1135	0.22	1138	0.04	1138	0.25	1140	0.05	1090	0.42	1091	0.80	1093	0.42	1095	0.79	A'
ν C-O + δ halka CCC	-	-	1133	0.27	1130	0.17	1133	0.27	1133	0.15	1084	0.10	1071	0.11	1089	0.15	1076	0.11	A'
δ halka CCC	-	-	1084	0.09	1079	0.01	1091	0.07	1085	0.01	1003	0.15	1013	0.27	1011	0.13	1018	0.24	A'
ν N-N	1058	1092	1061	0.00	1057	0.00	1068	0.00	1064	0.00	997	0.01	999	0.14	1002	0.01	1007	0.14	A'
δ halka C-H	-	-	1033	0.01	1055	0.21	1036	0.01	1059	0.18	967	0.00	965	0.00	985	0.00	979	0.00	A''
δ N=CH-O	-	-	1020	0.64	1040	0.00	1026	0.63	1043	0.00	955	0.28	954	0.11	962	0.35	962	0.00	A'
δ halka C-H	-	-	1002	0.03	1016	0.16	1007	0.03	1021	0.16	945	0.22	951	0.00	950	0.23	962	0.13	A''
δ N-N=C	-	-	997	0.09	999	0.02	1002	0.07	1004	0.01	912	0.12	941	0.06	920	0.08	947	0.05	A'
δ halka C-H	948	947	990	0.14	936	0.08	993	0.15	942	0.11	901	0.07	839	0.35	910	0.11	844	0.41	A''

Tablo 6.3. (devam) 2-aril-1,3,4-oksadiazol türevlerinin (5a-g) teorik ve deneysel titreşim frekansları ve bağlı IR şiddetleri (I_R , km/mol biriminde). Burada, ν , bağ gerilmesi (stretching); δ , açılı bükülmesi (bending); ρ_r , sallanma (rocking); ρ_s , makaslama (scissoring); ρ_w , dalgalanma (wagging); ρ_t , kıvrılma (twisting) modlarını temsil eder

Titreşim modlarının işaretlenmesi	FT-IR (cm^{-1}) (KBr ile) [51]		HF								B3LYP								Sim. türü
	5d	5e	6-31G(d)				6-31++G(d,p)				6-31G(d)				6-31++G(d,p)				
			Frek.	I_R	Frek.	I_R	Frek.	I_R	Frek.	I_R	Frek.	I_R	Frek.	I_R	Frek.	I_R			
δ C-H + halka C-H	-	-	936	0.09	906	0.25	942	0.15	909	0.28	813	0.19	828	0.05	825	0.25	832	0.04	A''
δ C-H	882	838	855	0.41	898	0.05	858	0.46	900	0.03	791	0.26	810	0.01	796	0.34	821	0.01	A''
ν C-Cl + δ halka	777	-	800	1.00	787	0.28	804	0.92	794	0.22	767	1.00	740	0.07	772	1.00	744	0.07	A'
δ C-H + halka C-H + hetero-halka-C-halka	731	738	781	0.80	769	0.05	788	0.76	772	0.05	724	0.52	730	0.21	730	0.54	735	0.19	A''
δ C-H + halka C-H	-	-	715	0.29	737	0.04	718	0.38	739	0.05	680	0.10	693	0.04	688	0.22	698	0.05	A''
ρ_w hetero-halka	-	-	688	0.06	676	0.14	690	0.05	678	0.14	663	0.05	641	0.11	667	0.05	644	0.12	A''
δ halka C-C-C	670	638	676	0.24	656	0.01	678	0.25	658	0.00	641	0.16	632	0.00	645	0.18	636	0.01	A'
δ Hetero-halka-halka	539	-	572	0.12	537	0.06	573	0.06	534	0.10	542	0.04	509	0.24	547	0.05	512	0.23	A'
δ halka C-H	-	508	494	0.11	528	0.18	497	0.11	531	0.16	477	0.08	506	0.05	480	0.08	505	0.10	A''
δ hetero-halka + halka	-	458	465	0.03	473	0.03	469	0.05	475	0.03	440	0.02	456	0.03	446	0.04	459	0.03	A'
δ halka C-H	429	-	417	0.06	432	0.00	419	0.06	437	0.00	400	0.06	409	0.00	403	0.07	413	0.00	A''
Titreşim modlarının işaretlenmesi	FT-IR (cm^{-1}) (KBr ile) [51]		HF								B3LYP								Sim. türü
	5d	5e	6-311G(d)				6-311++G(d,p)				6-311G(d)				6-311++G(d,p)				
			Frek.	I_R	Frek.	I_R	Frek.	I_R	Frek.	I_R	Frek.	I_R	Frek.	I_R	Frek.	I_R			
ν C-H	3666	3569	3309	0.00	3309	0.00	3299	0.01	3299	0.00	3261	0.00	3260	0.00	3275	0.04	3275	0.02	A'
ν halka C-H	3557	3431	3238	0.02	3230	0.01	3230	0.04	3224	0.00	3191	0.02	3183	0.01	3206	0.05	3200	0.01	A'
ν halka C-H	3169	3144	3225	0.15	3227	0.04	3220	0.06	3222	0.01	3181	0.09	3181	0.04	3199	0.03	3198	0.01	A'
ν halka C-H	3031	3086	3219	0.08	3215	0.01	3214	0.02	3209	0.00	3176	0.04	3170	0.01	3194	0.01	3187	0.00	A'
ν halka C-H	2923	3077	3195	0.16	3211	0.03	3191	0.10	3206	0.01	3153	0.13	3167	0.02	3172	0.08	3185	0.01	A'
ν halka C-C	1730	1732	1734	0.91	1734	1.00	1734	1.00	1734	1.00	1631	0.04	1632	0.48	1634	0.04	1635	0.55	A'
ν halka C-C	-	1608	1702	0.52	1702	0.12	1701	0.61	1701	0.11	1607	0.55	1605	0.06	1611	0.66	1610	0.07	A'
ν C=N + halka C-C	-	-	1679	0.98	1680	0.29	1676	0.81	1678	0.25	1571	0.66	1570	0.10	1576	0.75	1576	0.14	A'
ν C=N	1554	1552	1671	0.88	1663	0.06	1670	0.92	1664	0.06	1538	0.62	1539	0.22	1540	0.62	1541	0.22	A'
ν halka C-C + δ C-H	1503	-	1557	0.71	1582	0.80	1554	0.64	1579	0.73	1489	0.77	1506	1.00	1490	0.75	1507	1.00	A'
ν halka C-C + δ C-H	1460	1485	1513	0.90	1481	0.24	1513	0.93	1478	0.22	1452	0.59	1428	0.18	1455	0.65	1429	0.18	A'
ν halka C-C + δ C-H	1401	1408	1412	0.38	1422	0.09	1412	0.39	1421	0.09	1339	0.03	1347	0.09	1341	0.06	1351	0.09	A'
δ halka C-H	-	-	1374	0.07	1374	0.00	1368	0.07	1370	0.00	1328	0.42	1319	0.00	1330	0.44	1319	0.00	A'
ν halka C-C + δ C-H	-	1279	1319	0.42	1319	0.06	1318	0.40	1318	0.05	1295	0.01	1303	0.04	1298	0.02	1309	0.05	A'
δ C-H	1240	1221	1253	0.00	1235	0.02	1251	0.00	1233	0.02	1244	0.19	1245	0.03	1248	0.20	1249	0.03	A'
δ halka C-H	-	-	1187	0.86	1216	0.06	1189	0.88	1217	0.07	1188	0.00	1197	0.02	1191	0.01	1199	0.02	A'

Tablo 6.3. (devam) 2-aril-1,3,4-oksadiazol türevlerinin (5a-g) teorik ve deneysel titreşim frekansları ve bağlı IR şiddetleri (I_R , km/mol biriminde). Burada, ν , bağ gerilmesi (stretching); δ , açılı bükülmesi (bending); ρ_r , sallanma (rocking); ρ_s , makaslama (scissoring); ρ_w , dalgalanma (wagging); ρ_t , kıvrılma (twisting) modlarını temsil eder

Titreşim modlarının işaretlenmesi	FT-IR (cm^{-1}) (KBr ile) [51]		HF								B3LYP								Sim. türü
			6-311G(d)				6-311++G(d,p)				6-311G(d)				6-311++G(d,p)				
	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}			
	5d	5e	5d	5e	5d	5e	5d	5e	5d	5e	5d	5e	5d	5e	5d	5e			
δ halka C-H	-	-	1167	0.08	1182	0.37	1169	0.05	1184	0.35	1114	0.43	1128	0.02	1119	0.48	1131	0.02	A'
ν C-O	1123	-	1157	0.22	1146	0.57	1158	0.19	1148	0.51	1109	0.07	1108	0.12	1112	0.06	1112	0.12	A'
δ halka CCC	-	-	1129	0.19	1133	0.13	1130	0.14	1135	0.10	1094	0.43	1092	0.83	1097	0.45	1098	0.83	A'
ν C-O + δ halka CCC	-	-	1126	0.28	1121	0.10	1129	0.36	1124	0.09	1080	0.22	1069	0.12	1086	0.22	1074	0.12	A'
δ halka CCC	-	-	1086	0.06	1081	0.01	1089	0.05	1084	0.01	1006	0.06	1022	0.31	1011	0.07	1026	0.29	A'
ν N-N	1058	1092	1053	0.00	1056	0.21	1059	0.00	1058	0.00	1002	0.10	999	0.10	1007	0.07	1005	0.09	A'
δ halka C-H	-	-	1032	0.01	1053	0.00	1034	0.01	1057	0.17	973	0.00	975	0.00	987	0.00	989	0.00	A''
δ N=CH-O	-	-	1028	0.61	1033	0.00	1030	0.61	1035	0.00	970	0.25	969	0.11	975	0.31	974	0.13	A'
δ halka C-H	-	-	1007	0.06	1024	0.15	1009	0.06	1026	0.15	952	0.25	957	0.00	956	0.25	969	0.01	A''
δ N-N=C	-	-	991	0.07	1003	0.02	997	0.04	1006	0.01	918	0.13	949	0.06	925	0.08	954	0.06	A'
δ halka C-H	948	947	982	0.12	936	0.08	983	0.17	945	0.09	904	0.04	844	0.37	913	0.11	854	0.42	A''
δ C-H + halka C-H	-	-	936	0.10	902	0.24	945	0.11	906	0.24	823	0.19	829	0.04	837	0.21	837	0.02	A''
δ C-H	882	838	851	0.32	892	0.04	854	0.40	896	0.01	794	0.23	819	0.00	798	0.36	830	0.00	A''
ν C-Cl + δ halka	777	-	799	1.00	796	0.30	802	0.93	795	0.25	772	1.00	745	0.08	777	1.00	750	0.07	A'
δ C-H + halka C-H + hetero-halka-C-halka	731	738	790	0.83	768	0.06	790	0.75	771	0.05	736	0.63	743	0.23	731	0.52	741	0.17	A''
δ C-H + halka C-H	-	-	717	0.38	739	0.03	714	0.36	740	0.03	689	0.24	705	0.06	686	0.24	706	0.08	A''
ρ_w hetero-halka	-	-	689	0.06	679	0.14	690	0.05	678	0.12	670	0.05	650	0.11	673	0.05	649	0.11	A''
δ halka C-C-C	670	638	680	0.21	658	0.01	678	0.20	658	0.01	650	0.16	639	0.01	650	0.16	641	0.01	A'
δ Hetero-halka-halka	539	-	573	0.07	537	0.11	579	0.07	536	0.10	547	0.06	511	0.23	549	0.05	515	0.22	A'
δ halka C-H	-	508	496	0.12	528	0.18	497	0.11	530	0.16	482	0.09	509	0.11	484	0.09	507	0.11	A''
δ hetero-halka + halka	-	458	466	0.05	474	0.04	467	0.05	475	0.03	444	0.05	461	0.03	445	0.04	463	0.03	A'
δ halka C-H	429	-	418	0.06	434	0.00	419	0.06	436	0.00	403	0.07	413	0.00	406	0.07	417	0.00	A''

Tablo 6.3. (devam) 2-aril-1,3,4-oksadiazol türevlerinin (5a-g) teorik ve deneysel titreşim frekansları ve bağlı IR şiddetleri (I_R , km/mol biriminde). Burada, ν , bağ gerilmesi (stretching); δ , açılı bükülmesi (bending); ρ_r , sallanma (rocking); ρ_s , makaslama (scissoring); ρ_w , dalgalanma (wagging); ρ_t , kıvrılma (twisting) modlarını temsil eder

Titreşim modlarının işaretlenmesi	FT-IR (cm^{-1}) (KBr ile) [51]		HF								B3LYP							
			6-31G(d)				6-31++G(d,p)				6-31G(d)				6-31++G(d,p)			
	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}		
	5f	5g	5f	5g	5f	5g	5f	5g	5f	5g	5f	5g	5f	5g	5f	5g		
ν C-H	3677	3758	3321	0.00	3320	0.00	3321	0.01	3321	0.00	3252	0.00	3253	0.00	3273	0.04	3274	0.03
ν halka C-H	3631	3708	3224	0.12	3225	0.01	3229	0.08	3229	0.01	3163	0.15	3166	0.02	3185	0.09	3185	0.01
ν halka C-H	3577	3562	3217	0.02	3219	0.07	3222	0.01	3224	0.04	3156	0.03	3159	0.08	3174	0.02	3180	0.06
ν halka C-H	3497	3388	3201	0.37	3189	0.15	3207	0.26	3195	0.11	3141	0.47	3128	0.23	3164	0.32	3151	0.19
ν halka C-H	3345	3317	3179	0.15	3185	0.15	3185	0.11	3191	0.11	3121	0.18	3127	0.23	3143	0.14	3149	0.19
ν_{as} CH ₃	3108	3123	3116	0.31	3114	0.20	3118	0.28	3117	0.17	3074	0.31	3071	0.22	3094	0.27	3091	0.22
ν_{as} CH ₂	2985	-	3088	0.44	3089	0.22	3090	0.31	3092	0.15	3041	0.43	3042	0.27	3061	0.29	3062	0.22
ν_s CH ₃	2913	2915	3038	0.54	3038	0.31	3038	0.51	3038	0.28	2990	0.64	2988	0.40	3007	0.60	3005	0.41
ν halka C-C	-	1730	1732	1.00	1737	1.00	1736	1.00	1740	1.00	1637	0.10	1644	0.39	1640	0.11	1647	0.47
ν C=N + halka C-C	1554	1615	1721	0.20	1715	0.21	1721	0.23	1716	0.17	1619	0.24	1605	0.13	1623	0.31	1608	0.18
ν halka C-C + C-C	-	-	1682	0.76	1684	0.42	1684	0.63	1685	0.30	1567	1.00	1571	0.37	1573	1.00	1576	0.42
ν C=N	-	-	1678	0.75	1667	0.17	1678	0.66	1668	0.14	1534	0.75	1534	0.38	1539	0.59	1539	0.35
ν halka C-C + δ C-H	1500	1500	1573	0.51	1601	0.41	1571	0.47	1601	0.38	1504	0.79	1519	1.00	1500	0.92	1520	1.00
δ CH ₃	-	-	1555	0.25	1553	0.09	1549	0.26	1543	0.10	1492	0.53	1493	0.16	1488	0.27	1481	0.18
δ CH ₃	-	-	1546	0.08	1545	0.04	1535	0.09	1534	0.05	1488	0.14	1488	0.09	1476	0.15	1476	0.11
ρ_s CH ₂ + δ C-H	-	-	1520	0.17	1492	0.12	1518	0.13	1490	0.11	1454	0.17	1433	0.14	1453	0.14	1433	0.11
δ_w CH ₃	-	-	1487	0.01	1484	0.04	1477	0.00	1475	0.01	1418	0.01	1416	0.00	1408	0.02	1406	0.00
ν C-O + δ halka C-H	-	-	1414	0.28	1423	0.15	1417	0.26	1426	0.14	1343	0.04	1347	0.15	1349	0.03	1352	0.13
ν halka C-C + δ halka C-H	-	-	1386	0.01	1384	0.00	1387	0.01	1384	0.00	1333	0.34	1330	0.03	1336	0.32	1332	0.05
ν halka C-C + δ halka C-H	-	-	1324	0.14	1319	0.07	1328	0.12	1322	0.06	1309	0.05	1311	0.05	1311	0.06	1314	0.07
δ C-H	-	-	1267	0.02	1263	0.04	1271	0.03	1267	0.05	1247	0.05	1240	0.04	1253	0.04	1246	0.04
ν C-CH ₃ + δ C-H	1235	1232	1248	0.09	1246	0.00	1251	0.10	1250	0.00	1204	0.06	1219	0.02	1206	0.06	1221	0.02
δ halka C-H	-	-	1200	0.25	1241	0.11	1202	0.20	1241	0.09	1186	0.01	1198	0.12	1188	0.01	1199	0.12
δ halka C-H	-	-	1188	0.52	1189	0.40	1192	0.50	1192	0.36	1117	0.70	1132	0.05	1119	0.60	1134	0.05
ν C-O + δ halka C-H	-	-	1147	0.10	1144	0.08	1147	0.16	1147	0.10	1109	0.04	1114	0.42	1111	0.07	1116	0.41
ν C-O + δ halka C-H	1115	1100	1139	0.31	1135	0.11	1142	0.23	1138	0.07	1091	0.36	1074	0.32	1095	0.32	1079	0.30
ρ_t CH ₂	-	-	1116	0.05	1112	0.04	1119	0.04	1112	0.03	1058	0.11	1055	0.15	1057	0.07	1051	0.13
δ halka CCC	-	-	1086	0.05	1079	0.02	1093	0.03	1085	0.01	1011	0.16	1021	0.09	1016	0.12	1025	0.08
ν N-N + δ_w CH ₃	1055	-	1058	0.00	1059	0.06	1068	0.00	1066	0.00	999	0.06	1000	0.03	1004	0.02	1006	0.11
δ_w CH ₃	-	-	1042	0.04	1057	0.00	1044	0.04	1062	0.05	995	0.13	998	0.11	997	0.12	998	0.01
δ halka C-H	-	-	1029	0.11	1036	0.01	1032	0.16	1041	0.01	966	0.00	967	0.01	987	0.00	983	0.00
δ N=CH-O	-	-	1018	0.22	1034	0.02	1021	0.15	1034	0.02	955	0.29	954	0.15	962	0.30	964	0.01

Tablo 6.3. (devam) 2-aril-1,3,4-oksadiazol türevlerinin (5a-g) teorik ve deneysel titreşim frekansları ve bağlı IR şiddetleri (I_R , km/mol biriminde). Burada, ν , bağ gerilmesi (strtching); δ , aç bükülmesi (bending); ρ_r , sallanma (rocking); ρ_s , makaslama (scissoring); ρ_w , dalgalanma (wagging); ρ_t , kıvrılma (twisting) modlarını temsil eder

Titreşim modlarının işaretlenmesi	FT-IR (cm^{-1}) (KBr ile) [51]		HF								B3LYP							
			6-31G(d)				6-31++G(d,p)				6-31G(d)				6-31++G(d,p)			
	5f	5g	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}
δ halka C-H	-	-	1003	0.00	1016	0.15	1008	0.00	1021	0.14	946	0.18	950	0.00	951	0.16	961	0.17
δ N-N=C	-	-	1000	0.07	998	0.01	1004	0.07	1003	0.01	924	0.10	940	0.10	930	0.08	946	0.09
δ halka C-H	-	-	971	0.03	933	0.06	975	0.04	939	0.09	897	0.02	845	0.04	905	0.04	848	0.06
δ C-H + halka C-H	947	954	934	0.08	907	0.01	940	0.12	908	0.01	847	0.20	829	0.37	851	0.17	835	0.50
δ C-H + halka C-H	875	831	872	0.10	886	0.21	875	0.09	889	0.26	811	0.34	805	0.01	823	0.36	816	0.00
δ H ₃ C-halka	-	-	854	0.26	823	0.02	856	0.32	825	0.01	795	0.17	800	0.02	800	0.25	803	0.01
δ_w C-H + halka C-H + hetero-halka-C-halka	789	-	780	0.72	783	0.37	783	0.66	788	0.30	723	0.72	729	0.30	729	0.71	734	0.34
δ_w C-H + halka C-H + hetero-halka-C-halka	731	738	724	0.16	739	0.01	733	0.24	750	0.02	691	0.10	701	0.08	699	0.21	707	0.07
δ halka C-C-C	-	-	703	0.05	676	0.14	706	0.04	678	0.13	681	0.07	642	0.00	685	0.05	645	0.01
δ hetero-halka	646	642	676	0.21	663	0.00	679	0.21	665	0.00	641	0.23	641	0.16	644	0.21	644	0.17
γ H ₃ C-halka	-	571	560	0.05	626	0.02	566	0.04	629	0.02	535	0.05	611	0.04	541	0.04	614	0.04
γ C-H + δ CH ₂	530	-	541	0.05	533	0.06	543	0.04	533	0.10	527	0.06	508	0.07	530	0.04	508	0.14
δ hetero-halka + halka-CH ₃	-	-	476	0.08	473	0.05	478	0.08	476	0.04	459	0.10	458	0.06	462	0.09	461	0.06
δ halka C-H	458	457	463	0.03	431	0.00	469	0.04	437	0.00	441	0.03	407	0.00	446	0.05	413	0.00
Titreşim modlarının işaretlenmesi	FT-IR (cm^{-1}) (KBr ile) [51]		HF								B3LYP							
			6-31G(d)				6-31++G(d,p)				6-31G(d)				6-31++G(d,p)			
	5f	5g	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}
ν C-H	3677	3758	3308	0.01	3308	0.00	3297	0.00	3297	0.00	3258	0.00	3258	0.00	3274	0.03	3274	0.02
ν halka C-H	3631	3708	3218	0.15	3220	0.02	3214	0.07	3214	0.01	3173	0.17	3174	0.02	3192	0.07	3191	0.01
ν halka C-H	3577	3562	3212	0.03	3213	0.08	3207	0.01	3209	0.04	3163	0.04	3168	0.10	3180	0.02	3186	0.05
ν halka C-H	3497	3388	3193	0.44	3182	0.17	3191	0.24	3180	0.10	3150	0.53	3136	0.25	3170	0.27	3157	0.17
ν halka C-H	3345	3317	3170	0.17	3177	0.17	3168	0.10	3174	0.10	3129	0.21	3133	0.24	3149	0.12	3154	0.16
ν_{as} CH ₃	3108	3123	3105	0.38	3103	0.23	3104	0.27	3102	0.16	3083	0.38	3079	0.27	3100	0.25	3097	0.22
ν_{as} CH ₂	2985	-	3077	0.50	3079	0.25	3076	0.31	3077	0.15	3050	0.48	3048	0.26	3067	0.27	3066	0.18
ν_s CH ₃	2913	2915	3031	0.61	3032	0.33	3028	0.47	3028	0.25	3003	0.67	3002	0.42	3018	0.51	3017	0.36
ν halka C-C	-	1730	1732	1.00	1736	1.00	1732	1.00	1735	1.00	1640	0.12	1647	0.40	1643	0.11	1650	0.46
ν C=N + halka C-C	1554	1615	1718	0.23	1712	0.19	1716	0.22	1711	0.15	1623	0.27	1609	0.14	1627	0.31	1613	0.19
ν halka C-C + C-C	-	-	1681	0.76	1682	0.37	1678	0.63	1679	0.30	1572	1.00	1575	0.35	1577	1.00	1580	0.43
ν C=N	-	-	1674	0.75	1664	0.17	1673	0.66	1664	0.15	1540	0.73	1541	0.37	1542	0.60	1542	0.36
ν halka C-C + δ C-H	1500	1500	1571	0.54	1599	0.42	1566	0.46	1597	0.37	1508	0.94	1524	1.00	1505	0.92	1525	1.00
δ CH ₃	-	-	1552	0.27	1550	0.11	1546	0.24	1540	0.10	1495	0.51	1497	0.19	1494	0.28	1490	0.20
δ CH ₃	-	-	1544	0.10	1543	0.05	1533	0.09	1532	0.05	1492	0.18	1490	0.10	1483	0.15	1481	0.10

Tablo 6.3. (devam) 2-aril-1,3,4-oksadiazol türevlerinin (5a-g) teorik ve deneysel titreşim frekansları ve bağlı IR şiddetleri (I_{IR} , km/mol biriminde). Burada, ν , bağ gerilmesi (stretching); δ , açılı bükülmesi (bending); ρ_r , sallanma (rocking); ρ_s , makaslama (scissoring); ρ_w , dalgalanma (wagging); ρ_t , kıvrılma (twisting) modlarını temsil eder

Titreşim modlarının işaretlenmesi	FT-IR (cm^{-1}) (KBr ile) [51]		HF								B3LYP							
			6-311G(d)				6-311++G(d,p)				6-311G(d)				6-311++G(d,p)			
	5f	5g	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}	Frek.	I_{IR}
ρ_s CH ₂ + δ C-H	-	-	1517	0.17	1488	0.12	1514	0.14	1485	0.10	1456	0.16	1437	0.13	1457	0.14	1437	0.11
δ_w CH ₃	-	-	1480	0.00	1478	0.02	1472	0.00	1470	0.01	1418	0.04	1416	0.00	1412	0.03	1410	0.01
ν C-O + δ halka C-H	-	-	1414	0.28	1423	0.14	1413	0.25	1423	0.13	1345	0.06	1350	0.16	1346	0.03	1353	0.16
ν halka C-C + δ halka C-H	-	-	1387	0.01	1383	0.00	1382	0.00	1380	0.00	1336	0.28	1332	0.00	1339	0.28	1335	0.01
ν halka C-C + δ halka C-H	-	-	1324	0.14	1319	0.07	1323	0.12	1318	0.05	1309	0.07	1310	0.08	1313	0.08	1314	0.09
δ C-H	-	-	1266	0.02	1260	0.04	1264	0.02	1261	0.04	1252	0.04	1245	0.04	1256	0.04	1250	0.05
ν C-CH ₃ + δ C-H	1235	1232	1247	0.09	1243	0.01	1247	0.09	1243	0.00	1208	0.08	1223	0.01	1210	0.06	1227	0.02
δ halka C-H	-	-	1195	0.28	1239	0.10	1196	0.28	1237	0.10	1191	0.01	1204	0.11	1194	0.01	1205	0.12
δ halka C-H	-	-	1182	0.52	1184	0.40	1185	0.45	1186	0.36	1115	0.54	1137	0.06	1119	0.52	1139	0.05
ν C-O + δ halka C-H	-	-	1143	0.11	1141	0.15	1143	0.12	1142	0.13	1112	0.03	1108	0.34	1116	0.01	1113	0.35
ν C-O + δ halka C-H	1115	1100	1133	0.34	1128	0.05	1135	0.28	1130	0.05	1087	0.52	1071	0.33	1091	0.43	1076	0.33
ρ_t CH ₂	-	-	1116	0.04	1112	0.03	1113	0.03	1109	0.02	1062	0.09	1058	0.06	1061	0.07	1057	0.06
δ halka CCC	-	-	1088	0.04	1081	0.02	1091	0.02	1084	0.02	1015	0.12	1030	0.13	1018	0.09	1033	0.13
ν N-N + δ_w CH ₃	1055	-	1049	0.00	1060	0.05	1059	0.00	1060	0.05	1005	0.08	1001	0.05	1009	0.06	1003	0.12
δ_w CH ₃	-	-	1042	0.06	1051	0.00	1042	0.07	1060	0.00	997	0.13	997	0.10	1000	0.11	1001	0.01
δ halka C-H	-	-	1031	0.22	1031	0.02	1033	0.21	1032	0.01	970	0.00	975	0.01	989	0.00	990	0.00
δ N=CH-O	-	-	1020	0.09	1026	0.01	1020	0.06	1030	0.02	970	0.27	969	0.15	975	0.27	974	0.18
δ halka C-H	-	-	1007	0.01	1024	0.14	1009	0.01	1026	0.13	952	0.26	953	0.00	956	0.23	967	0.01
δ N-N=C	-	-	994	0.06	1003	0.01	998	0.05	1005	0.01	929	0.11	948	0.11	934	0.09	952	0.11
δ halka C-H	-	-	967	0.03	933	0.07	968	0.05	942	0.07	900	0.02	846	0.11	910	0.03	852	0.09
δ C-H + halka C-H	947	954	934	0.09	902	0.01	943	0.09	905	0.00	853	0.21	833	0.36	857	0.18	842	0.44
δ C-H + halka C-H	875	831	872	0.10	884	0.19	874	0.09	887	0.21	820	0.34	814	0.00	834	0.29	825	0.02
δ H ₃ C-halka	-	-	852	0.22	822	0.02	851	0.28	824	0.01	798	0.20	805	0.01	801	0.31	810	0.01
δ_w C-H + halka C-H + hetero-halka-C-halka	789	-	788	0.78	792	0.37	785	0.63	789	0.31	734	0.89	741	0.38	732	0.67	736	0.36
δ_w C-H + halka C-H + hetero-halka-C-halka	731	738	725	0.25	741	0.01	722	0.24	738	0.01	699	0.27	712	0.08	698	0.27	709	0.05
δ halka C-C-C	-	-	704	0.05	679	0.14	705	0.04	678	0.12	688	0.06	650	0.16	691	0.05	650	0.01
δ hetero-halka	646	642	680	0.20	665	0.00	678	0.17	665	0.00	650	0.23	648	0.00	649	0.19	649	0.16
γ H ₃ C-halka	-	571	563	0.05	627	0.02	561	0.03	628	0.02	539	0.06	616	0.04	536	0.04	619	0.04
γ C-H + δ CH ₂	530	-	543	0.05	533	0.09	543	0.04	532	0.09	533	0.06	510	0.14	535	0.04	508	0.15
δ hetero-halka + halka-CH ₃	-	-	477	0.08	475	0.05	478	0.07	476	0.04	463	0.10	462	0.06	466	0.09	464	0.05
δ halka C-H	458	457	464	0.05	432	0.00	466	0.05	434	0.00	444	0.06	410	0.00	446	0.06	412	0.00

Şekil 6.1'den de açıkça görüldüğü gibi 5b-g molekülleri aromatik halkanın meta ve para konumlarına bağlı Br, Cl atomları ve metil grubunu içermektedir. 5b-g moleküllerinde bu farklı atom ve atom gruplarının etkisi açık şekilde Tablo 6.3'ten görülmektedir. Bununla birlikte bu grupların 5b-g moleküllerine farklı konumlarda bağlı olmasıyla ortaya çıkan C-Cl, C-Br, C-H₃ bağ gerilmesi modlarıdır. Bu modların deneysel karşılığı ~ 800 ve ~ 1200 cm⁻¹ [51] olarak verilmiştir. HF ve B3LYP metotları ve benzer temel setlerde $\sim 800-700$ cm⁻¹ ve ~ 1200 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bunlar 5a-e molekülleri için A' düzlem-içi modları ve diğer işaretlemeler A' düzlem-içi veya A'' düzlem-dışı modları olarak tanımlanır. Bu tüm modlar Tablo 6.3'te gösterilmektedir.

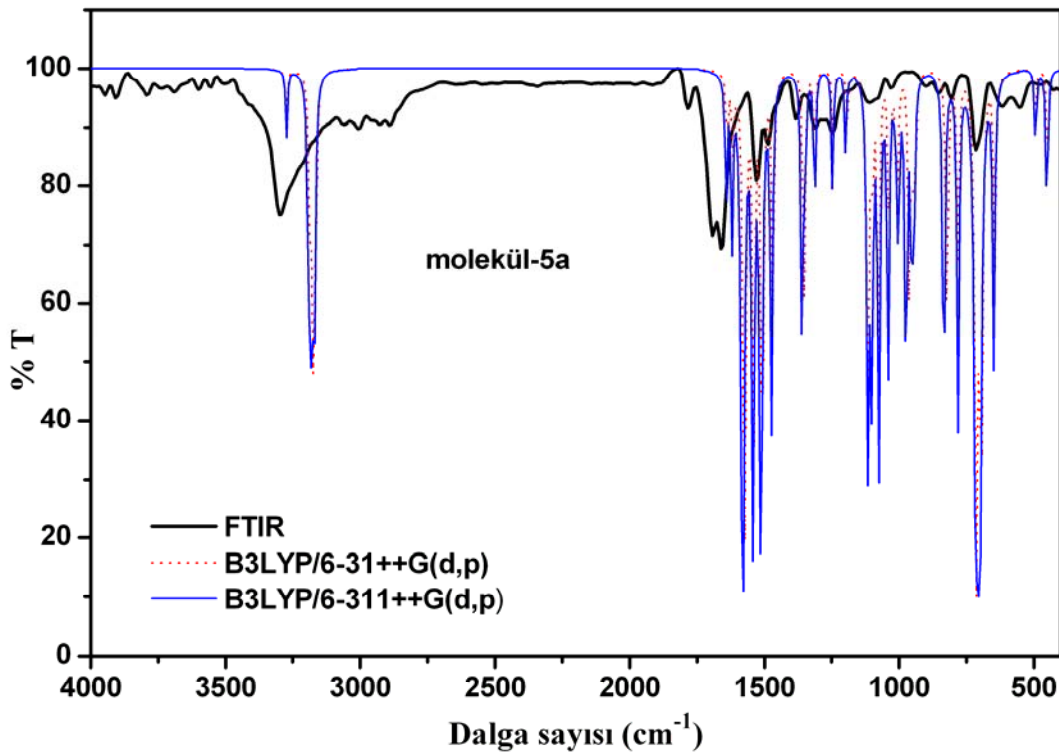
Hesaplanan IR şiddetleri (bağlı şiddetler) geçiş kuvvetlerinin tanımlanmasını izin verir. Deneysel IR spektrumlar genellikle ya % geçirme ya da soğurma biriminde rapor edilir. Açık şekilde, bu durumlar Şekil 6.2'de gösterilmektedir ve bağlı IR şiddetleri Tablo 6.3'te verilmektedir. Bu şiddet değerlerinin harmonik titreşim frekanslarına karşı grafiği yalnızca B3LYP metodu ile 6-31++G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setlerinde çizilmiştir. Diğer metot ve setlerde benzer grafikler elde edildiği için burada verilmemiştir. Kompleks modlar için tüm bandlara katkısını tam olarak gözlemlemek zordur. Bunun için gözlenen piklerin kolay şekilde işaretlenmesi ile titreşim frekansların analizi yapılır. Şekil 6.2'de teorik spektrumların piklerin konumları genel olarak deneysel spektrumların pikleri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Bu spektrumlar kalitatif olarak uyumlu olmasına rağmen şiddetlerde büyük farklar olduğu ortaya çıkmaktadır.

HF metodunda tüm titreşim frekansları beklenen üstünde tahmin edilir. Bu ortalama olarak %10-20 hata ile deneysel sonuçlarla uyumludur [79,171]. Bu tahmin titreşim modlarının tipine ve dalga sayısı aralığına bağlıdır. Bu çalışma sonuçlarında %3-15 hata ile deneysel sonuçlarla uyumludur. Genel olarak, DFT metotları deneysel sonuçlarla daha uyumludur [169].

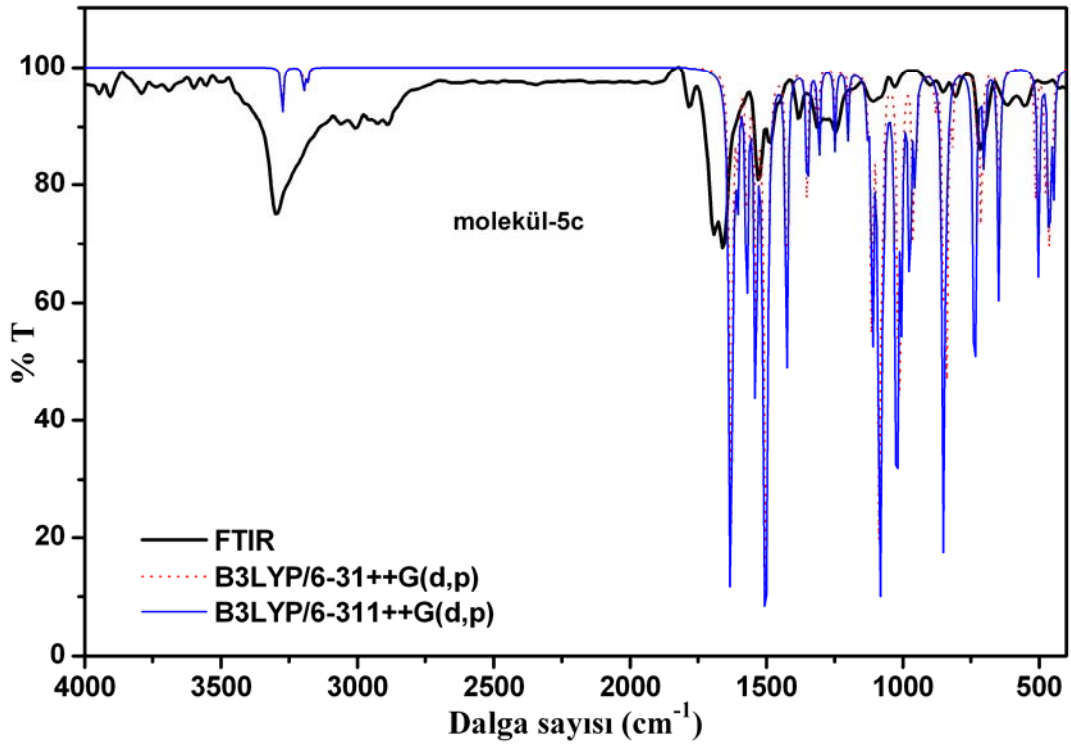
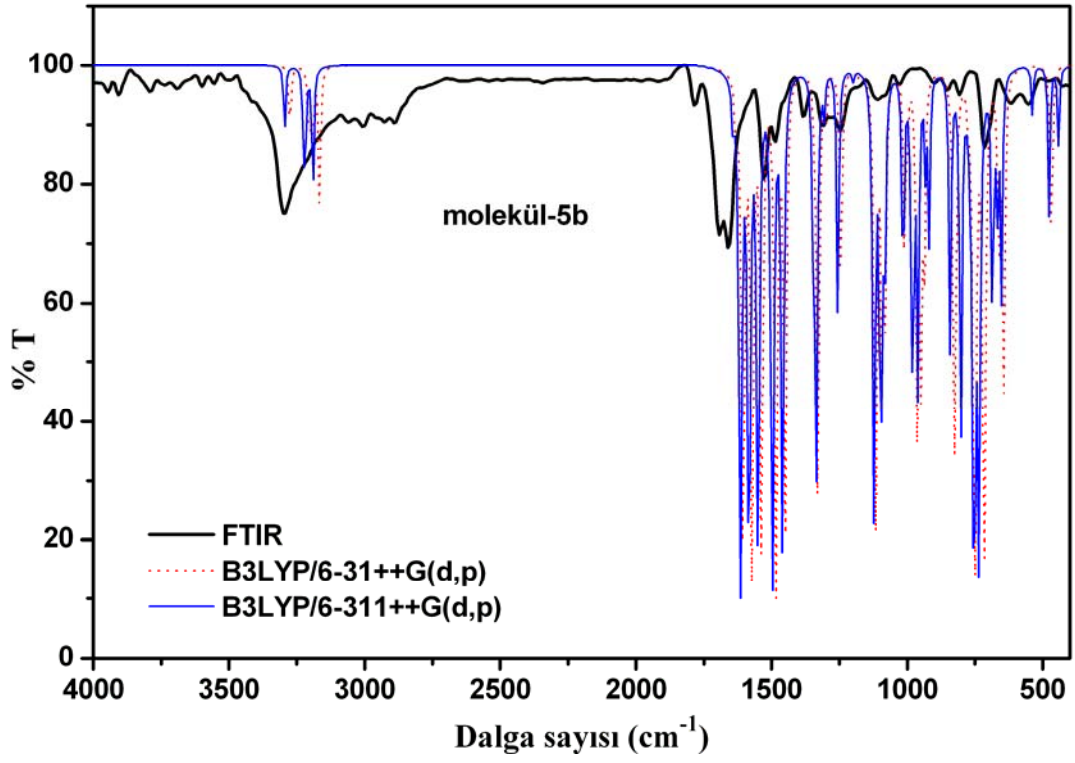
Bu çalışmada, Tablo 6.2'den görüldüğü gibi HF/6-31G(d) modeli ile elde edilen uyum faktörü diğer HF modellerine göre farklıdır. B3LYP modellerinde ise 6-31G(d) ile 6-31++G(d,p) ve 6-311G(d) ve 6-311++G(d,p) temel setleri sonuçları birbirlerine

benzer olarak elde edilmiştir. Bu bağlamda elektron korelasyon etkileri çoğu durumda derin biçimde moleküler özellikler üzerine etkisi bilinir. Bununla birlikte temel set seçimi moleküler özellikler üzerine yapılan hesaplamalarda önemli bir noktadır. Bu yüzden 5a-g moleküllerinin denge yapılarının, titreşim özelliklerinin ve kimyasal kayma değerlerinin hesaplanması için iki metot ve dört farklı temel set kullanılmıştır. Diğer taraftan, HF metodu ile farklı temel setlerde hesaplanan titreşim frekansları genel olarak B3LYP modellerinden daha büyüktür. Bu durum elektron korelasyon eksikliği olarak yorumlanabilir.

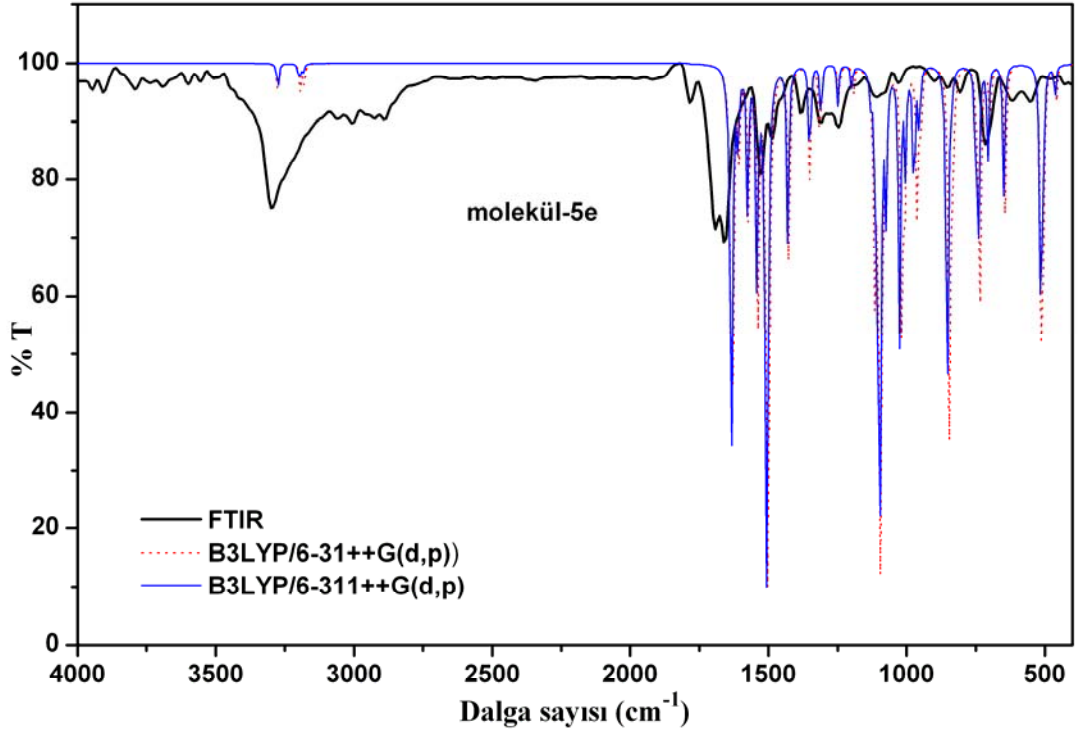
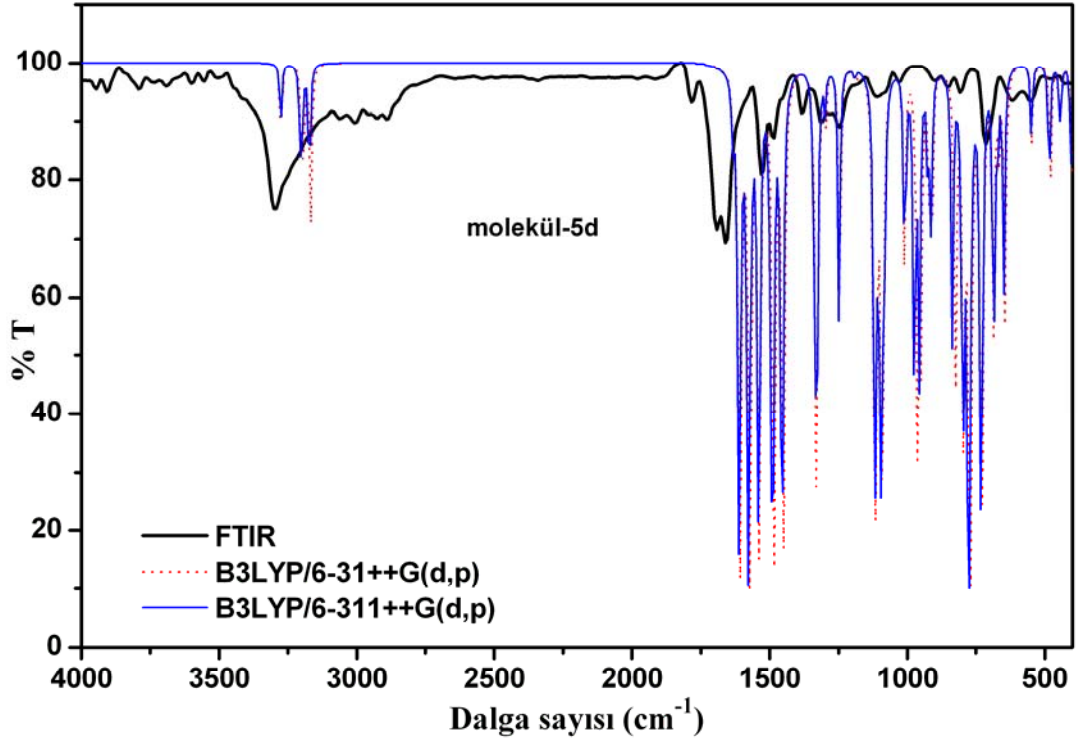
Sonuç olarak B3LYP metodu ile 6-311G(d) ve 6-311++G(d,p) temel setleri sonuçları deneysel sonuçlarla oldukça uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Tüm modellerde RMS hata 22-24 cm^{-1} aralığında hesaplanmıştır.



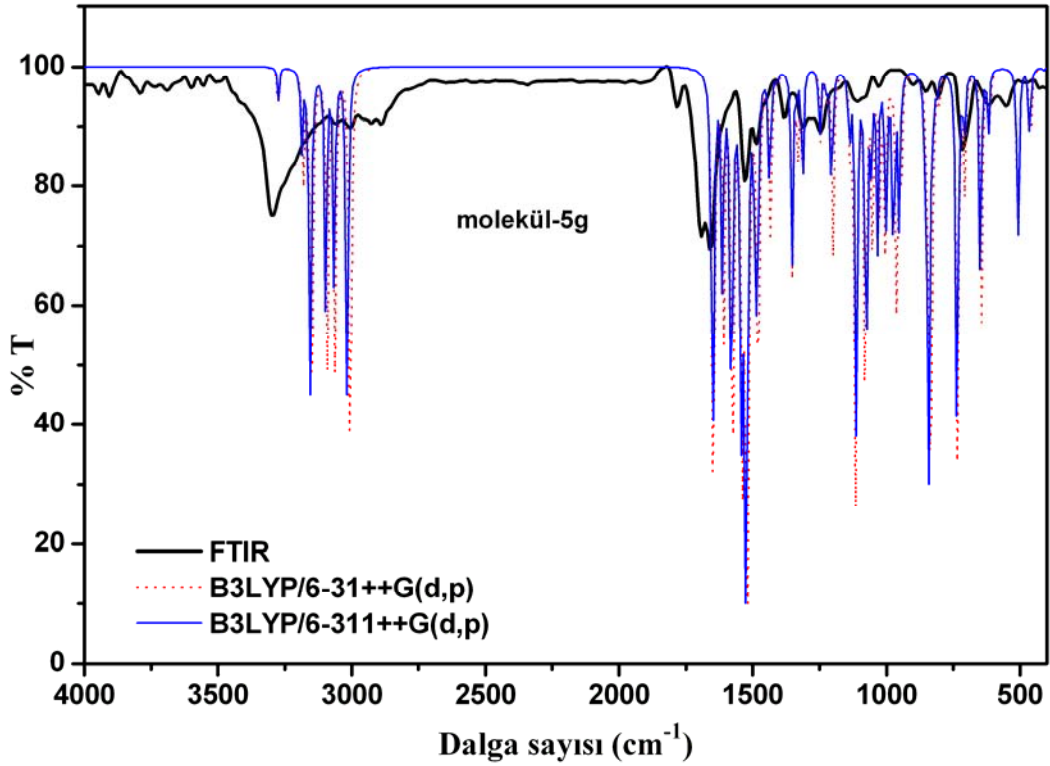
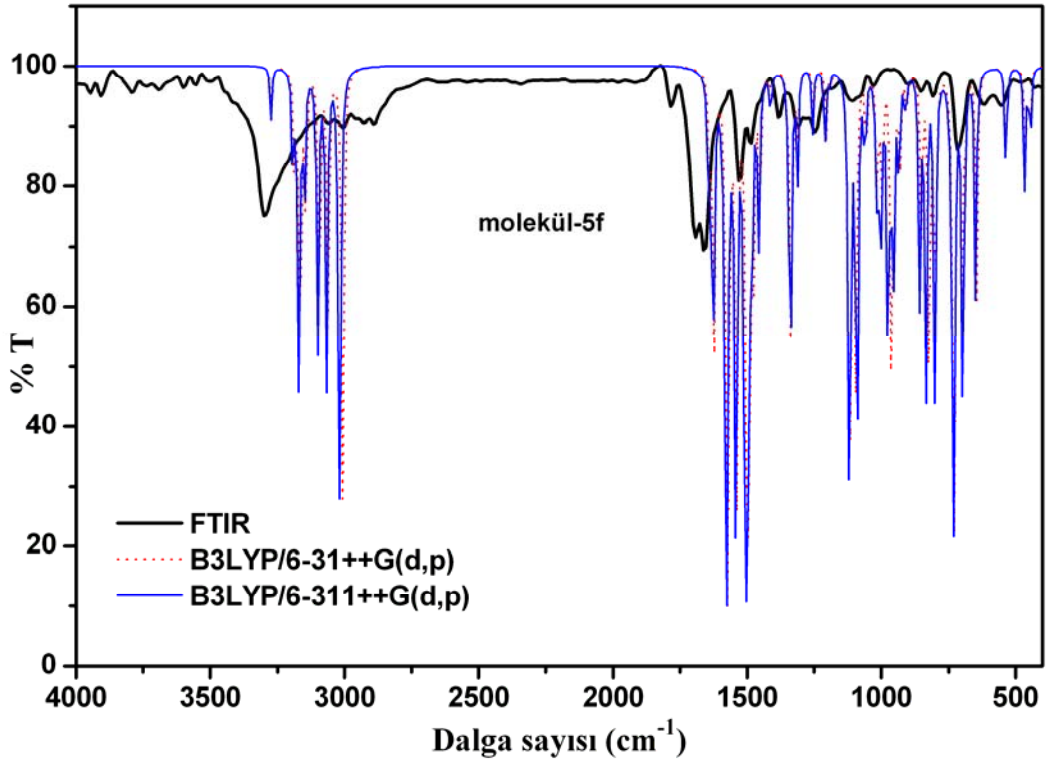
Şekil 6.2. 2-aril-1,3,4-oksadiazol türevlerinin (5a-g) teorik (B3LYP/6-31++G(d,p) ve 6-311++G(d,p) modellerinde) ve deneysel (FTIR) [51] IR spektrumları



Şekil 6.2. (devam) 2-aril-1,3,4-oksadiazol türevlerinin (5a-g) teorik (B3LYP/6-31++G(d,p) ve 6-311++G(d,p) modellerinde) ve deneysel (FTIR) [51] IR spektrumları



Şekil 6.2. (devam) 2-aril-1,3,4-oksadiazol türevlerinin (5a-g) teorik (B3LYP/6-31++G(d,p) ve 6-311++G(d,p) modellerinde) ve deneysel (FTIR) [51] IR spektrumları



Şekil 6.2. (devam) 2-aril-1,3,4-oksadiazol türevlerinin (5a-g) teorik (B3LYP/6-31++G(d,p) ve 6-311++G(d,p) modellerinde) ve deneysel (FTIR) [51] IR spektrumları

6.3. 2-Aril-1,3,4-Oksadiazol Türevlerinin (5a-g) Kimyasal Kayma Değerlerinin İncelenmesi

NMR kimyasal kaymalar üzerine yapılan deneysel ölçümler ve teorik hesaplamalar moleküler yapı ilişkileri için önemli rol oynar. Aynı zamanda teoriksel tanımla moleküler yapı ve elektronik özellikler arasındaki ilişkiyi anlamak için oldukça kullanışlıdır.

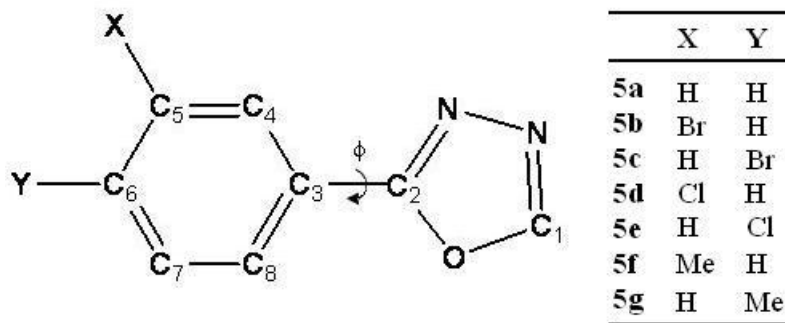
Son zamanlarda literatürde, kuantum kimyasal metotlarla yapılan NMR kimyasal kayma hesaplamaları ile ilgili birçok çalışma görülmektedir [172-178]. Bu çalışmalar, moleküler geometrik optimizasyonunun NMR kimyasal kayma değerleri için önemli bir faktör olduğunu göstermektedirler. Bu durumlar göz önüne alınarak, bu çalışmada NMR kimyasal kayma hesaplamaları için B3LYP metodunun farklı temel setlerde elde edilen kararlı moleküler geometrik yapıları 180.0° (C4-C3-C2-O) ve 0° (C4-C3-C2-N) düzlem açıları elde edilmiştir. Bu yapılarda, NMR kimyasal kayma hesaplamaları, üç farklı NMR yaklaşımı (GIAO, IGAIM ve CSGT) ile HF ve B3LYP metotlarında 6-31G(d), 6-31++G(d,p), 6-311G(d) ve 6-311++G(d,p) temel setleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu hesaplamalarla birlikte Şekil 6.3'te gösterilen şematik gösterim dikkate alınarak iki farklı konformasyonel analiz C4-C3-C2-O düzlem açısında B3LYP/6-31G(d) modeli ile yapılmıştır. Bu analizde C4-C3-C2-O düzlem açısı -135.0° ve -90.0° olarak elde edilmiştir [179]. Bu iki konformasyon analiz temel alınarak GIAO ve CSGT yaklaşımlarında HF/6-31G(d) ve B3LYP/6-31G(d) modelleri ile NMR kimyasal kayma hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Bu hesaplamalara ek olarak set ve metotların etkisinin daha net olarak ortaya çıkarılması açısından GIAO ve CSGT yaklaşımlarında HF, B3LYP ve BLYP/6-311G(df,pd) modelleri ile NMR kimyasal kayma hesaplamaları yapılmıştır [179]. Bu yaklaşımlar-temel setler ve iki farklı konformasyon durumunun hesaplama sonuçlarında ortaya çıkan farklılıkları açıklamak için önemli sonuçlar elde edilmiştir.

Burada öncelikle tetrametilsilan'ın (TMS), B3LYP metodu ile sırasıyla 6-31G(d), 6-31++G(d,p), 6-311G(d), 6-311++G(d,p) ve 6-311++G(df,pd) temel setleri kullanılarak optimize yapıları elde edilmiştir. Bu yapılar üzerine GIAO, IGAIM ve CSGT yaklaşımlarında HF ve B3LYP metotları ile aynı temel setler kullanılarak

NMR izotropik perdeleme tensörlerinin değerleri C ve H atomlarının her biri için elde edilmiştir [179]. Bu sonuçlar Tablo 6.4'te verilmektedir. Daha sonra 5a-g molekülleri için aynı yaklaşımlarla temel setler kullanılarak NMR izotropik perdeleme tensörlerinin değerleri hesaplanmıştır. Bu 5a-g moleküllerinin NMR kimyasal kayma değerleri referans madde TMS'nin sonuçlarından çıkartılarak hesaplanmıştır. Örneğin, $\delta_{CSx} = \sigma_{IMSTMS} - \sigma_{IMSx}$ eşitliği bu durumu daha net olarak açıklar. Burada, δ_{CS} : kimyasal kaymayı (chemical shift), σ_{IMSTMS} ; TMS'nin izotropik manyetik perdelemesini (isotropic magnetic shielding) ve σ_{IMSx} ; herhangi bir x atomun izotropik manyetik perdelemesini temsil eder.

Tablo 6.4. Farklı NMR modelleri ile temel setlerde hesaplanan TMS referans maddesindeki C ve H atomlarının her biri için elde edilen izotropik perdeleme tensörlerinin değerleri

Metot/temel set	Model/Atom					
	GIAO/C	GIAO/H	IGAIM/C	IGAIM/H	CSGT/C	CSGT/H
HF/6-31G(d)	199.9921	32.5968	196.8818	29.5524	196.882	29.5524
HF/6-311G(d)	194.5082	32.5787	187.0183	30.2072	187.0181	30.2072
HF/6-31++G(d,p)	201.8013	31.9909	202.1226	29.7036	202.1220	29.7035
HF/6-311++G(d,p)	194.8635	32.2149	192.4228	30.8871	192.4221	30.8871
HF/6-311++G(df,pd)	204.1442	30.0990	193.1035	31.0533	193.0832	31.0517
B3LYP/6-31G(d)	189.7026	32.1836	188.582	29.1962	188.5822	29.1661
B3LYP/6-311G(d)	184.2796	32.2899	177.0139	29.9581	177.0137	29.9581
B3LYP/6-31++G(d,p)	192.6804	31.6697	194.6020	29.4698	194.6015	29.4698
B3LYP/6-311++G(d,p)	184.1020	31.9713	182.3632	30.7281	182.3624	30.7281
B3LYP/6-311++G(df,pd)	193.0479	29.6572	182.7257	30.8366	182.7023	30.8348
BLYP/6-311++G(df,pd)	179.0075	31.6690	177.3744	30.6158	177.3508	30.6140



Şekil 6.3. 2-aryl-1,3,4-oksadiazol türevlerinin (5a-g) düzlem açısına ($\phi = C4-C3-C2-O$) bağlı şematik gösterimi

Cheeseman ve çalışma arkadaşları [132] TMS'nin nükleer manyetik perdeleme değerlerini, GIAO ve CSGT yaklaşımlarında HF/6-31G(d) ve B3LYP/6-311++G(2d,p) modellerini kullanarak hesaplamışlardır. Bunun yanında farklı iki grup

tarafından [180,181] TMS'nin nükleer manyetik perdeleme değerleri GIAO yaklaşımında B3LYP metodu ile 6-31G(d), 6-31+G(d), 6-31+G(d,p) ve 6-31++G(d,p) temel setlerinde hesaplanmıştır. Bu sonuçlar bu çalışmadaki hesaplamalar için yeterli değildir. Bu yüzden bu çalışmada nükleer manyetik perdeleme değerleri Tablo 6.4'ten de açık şekilde görüldüğü gibi belirtilen modeller kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu değerler kullanılarak 5a-g molekülleri için ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar deneysel verilerle [51] karşılaştırıldı. ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma sonuçları Tablo 6.5-6.11'de verilmektedir. Tüm hesaplama sonuçlarına göre, ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri $\sim 9.0 - \sim 1.0$ ppm ve $\sim 176.0 - \sim 20.0$ ppm aralığında hesaplanmıştır. Bu sonuçlar deneysel olarak $\sim 8.50 - \sim 2.0$ ppm ve $\sim 165.0 - \sim 21.0$ ppm aralığında gözlenmiştir [51]. Jackman ve Sternhell [182] tarafından benzen halkasına bağlı farklı substituentlerin kaydırma değerleri verilmiştir. Verilen sonuçlara göre, elektronegatif atomlar olan Br ve Cl'nin benzen halkasında bağlı olduğu konuma göre orto, meta ve para pozisyonlarında bulunan H atomlarının kimyasal kayma değerleri hesaplanmıştır. Br atomu için 7.54 ppm (orto H'ler için), 6.98 ppm (meta H'ler için) ve 7.14 ppm (para H için) kimyasal kayma değerleri elde edilmiştir. Cl atomu için bu kaymalar orto H'ler için 7.18 ppm, meta H'ler için 7.08 ppm ve para H için 7.08 ppm olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, bu çalışma için spektroskopik parametrelerin yorumlanması açısından önemli sonuçlardır. 5a-g moleküllerinde aromatik halkaya bağlı farklı elektronegatif atomlar (Br ve Cl) ve metil grubu vardır. Bu bağlı atom veya atom grupları yokken aromatik halkada H'lerin kimyasal kayma değerleri 8.11-7.48 ppm (5a) [51] aralığında değişmektedir. Bu kaymalar tüm hesaplamalarda $\sim 9.0 - \sim 4.8$ ppm aralığındadır. Bunun yanında 1,3,4-oksadiazol halkasında C'ye bağlı H için kayma değeri 8.50-8.42 ppm [51] olarak tespit edilmiştir. Bu kimyasal kayma tüm hesaplamalarda 8.51-8.33 ppm aralığında bulunmuştur. Diğer aromatik-H'ler (5b-g) için 8.24-7.34 ppm (5b), 7.98-7.50 ppm (5c), 8.05-7.44 ppm (5d), 8.03-7.50 ppm (5e), 7.90-7.31 ppm (5f) ve 7.99-7.18 ppm (5g) [51] kimyasal kayma değerleri gözlenmiştir. Bu gözlenen kaymalara karşılık olarak ~ 9.4 ppm (GIAO-HF/6-31++G(d,p) modeli için) - ~ 3.9 ppm (CSGT-B3LYP/6-31G(d) modeli için) (5b), ~ 9.2 ppm (GIAO-HF/6-31++G(d,p) modeli için) - ~ 3.9 ppm (GIAO-HF/6-31++G(d,p) modeli için) (5c, 5d ve 5e), ~ 8.9 ppm (GIAO-HF/6-31++G(d,p) modeli için) - ~ 4.8 ppm (CSGT-B3LYP/6-31G(d) modeli için)

(5f), ~9.2 ppm (GIAO-HF/6-31++G(d,p) modeli için) - ~4.6 ppm (CSGT-B3LYP/6-31G(d) modeli için) (5g) hesaplanmıştır. Bu sonuçlar Tablo 6.5-6.11'de verilmiştir. Bunun yanında, 1,3,4-oksadiazol halkasındaki C'lerin kimyasal kayma değerleri (TMS'ye göre) ~176.0 ppm (CSGT-HF/6-31++G(d,p)) - ~144.0 ppm (GIAO-B3LYP/6-31G(d)) (5a, 5f ve 5g molekülleri için), ~175.0 ppm (CSGT-HF/6-31++G(d,p)) - ~144.0 ppm (GIAO-B3LYP/6-31G(d)) (5b, 5c ve 5e molekülleri için) ve ~175.0 ppm (CSGT-HF/6-31++G(d,p)) - ~145.0 ppm (GIAO-B3LYP/6-31G(d)) (5d ve 5e molekülleri için) olarak elde edilmiştir. Bu kaymalar deneysel olarak, 5a için 164.79 ve 152.67 ppm, 5b için 163.53 ve 152.87 ppm, 5c için 164.11 ve 152.74 ppm, 5d için 163.17 ve 152.84 ppm, 5e için 164.01 ve 152.73 ppm, 5f için 164.90 ve 152.56 ppm, 5g için 164.89 ve 152.37 ppm'de [51] gözlenmiştir. Bu kimyasal kaymalar benzer kimyasal çevreye sahip oldukları için tutarlıdır. Ewing [183] tarafından tek sübstituentli benzende ^{13}C sübstituent etkisi çalışılmıştır. Bu çalışmaya göre, benzen halkasına bağlı tek sübstituentli Br, Cl atomlarının ve metil grubunun bağlı olduğu karbon atomunun (ipso C) kimyasal kayma değerleri sırasıyla 122.6, 134.9 ve 137.8 ppm olarak gözlenmiştir. Orto C atomlarında ise bu kaymalar 134.5, 128.9 ve 128.3 ppm olarak elde edilmiştir. Bunların yanında meta ve para C atomlarının kayma değerleri 131.5, 130.5, 129.9 ppm (meta C'ler) ve 127.0, 126.5 ve 125.5 ppm (para C) olarak ortaya çıkartılmıştır. Bu sonuçlara göre σ -bağı üzerinden etkili olan indüktif etkinin ipso ve orto C atomlarında etkili olduğu görülmektedir. Açık şekilde 5a-g molekülleri üzerinde bu atom veya atom gruplarının etkisi gösterilmiştir. Aromatik halkada Br, Cl atomları ve metil grubunun bağlı olduğu ipso C atomunun kimyasal kayma değerleri ~150.5 ppm (GIAO-B3LYP/6-311++G(d,p))-~134.6 ppm (CSGT-HF/6-311G(d)) (5b için), ~153.2 ppm (GIAO-B3LYP/6-311++G(d,p)) - ~139.2 ppm (GIAO-B3LYP/6-31G(d)) (5c için), ~151.1 ppm (GIAO-B3LYP/6-311++G(d,p)) - ~135.2 ppm (CSGT-B3LYP/6-31G(d)) (5d için), ~153.8 ppm (GIAO-B3LYP/6-311++G(d,p)) - ~137.8 ppm (CSGT-B3LYP/6-31G(d)) (5e için), ~147.2 ppm (GIAO-B3LYP/6-311++G(d,p)) - ~132.1 ppm (CSGT-B3LYP/6-31G(d)) (5f için), ~153.7 ppm (GIAO-HF/6-311++G(d,p)) - ~134.9 ppm (CSGT-B3LYP/6-31G(d)) (5g için) aralıklarında hesaplanmıştır. Elde edilen bu sonuçlar elektronegatifliğe göre kimyasal kayma'nın değişimini göstermektedir. Yani aynı zamanda kimyasal kayma üzerine elektronegatif grup veya atomların etkisi onların protona uzaklığına bağlıdır. Aromatik halkada, C-Cl ve -Br

bir bağ ile birbirinden ayrılırlar. Bu durumda kimyasal kaymaları aromatik-C için ~130.0 ppm'den daha aşağı-alandadır. Bu sonuçlar ve daha fazlası Tablo 6.5-6.15'de listelenmektedir.

İki farklı konformasyona göre, C1 atomunun kimyasal kayma değerleri artış gösterirken C2 karbon atomunun kimyasal kayma değerinde genellikle herhangi bir değişiklik olmamıştır. Bu sonuçlar 6.12-6.15'de gösterilmektedir. Burada özellikle orto-protonları ve –karbonları kimyasal kayma değerlerin değişimi için iki farklı konformasyon durumunda etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır. İki farklı konformasyonda (-135.0° ve -90.0°) orto-protonlarının kimyasal kayma değerleri azalma gösterirken orto-karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri artış göstermektedir (Tablo 6.12-6.15). Bu duruma ek olarak düzlem açısı -90.0° olduğunda orto-protonlarının kimyasal kayma değerleri -135.0° 'ye göre daha fazla artış göstermiştir. Bu durumun aksine düzlem açısı -90.0° 'de orto-karbonlarının kimyasal kayma değerleri -135.0° 'ye göre daha fazla azalma gösterdiği ortaya çıkarılmıştır. Bu sonuçlardan, 5a-g moleküllerinde kimyasal kayma değerlerinin değişimi, farklı konformasyonlarda düzlem açılarına bağlı olduğu doğrulanmıştır.

Tablo 6.5. 2-Fenil-1,3,4-oksadiazol (5a) molekülünün teorik ve deneysel ^{13}C and ^1H izotropik kimyasal kayma değerleri (δ ; TMS'ye göre, ppm biriminde)

Atom	NMR [51] (CDCl_3)	HF/6-31G(d)			HF/6-311G(d)			B3LYP/6-31G(d)			B3LYP/6-311G(d)		
		GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT
C2	164.79	166.6899	172.5213	172.5207	173.666	161.4029	161.402	158.4456	164.1877	164.1871	170.7848	158.4386	158.4378
C1	152.67	153.4676	160.9212	160.9213	159.629	149.6952	149.6949	144.1678	151.586	151.5861	154.9895	145.8778	145.8776
C8	132.03	128.1666	129.8131	129.8128	134.4227	126.9261	126.9256	120.19	121.7272	121.7269	130.6521	123.4062	123.4057
C4	132.03	130.3396	132.0395	132.0398	137.0516	128.6749	128.6747	122.0147	123.7682	123.7685	132.9795	125.0491	125.0489
C7	129.13	126.136	127.7006	127.7009	132.8091	125.6285	125.6283	121.8429	122.8774	122.8777	133.0242	125.8801	125.88
C5	129.13	126.8492	128.3924	128.3922	133.5447	126.2944	126.2939	122.3513	123.4343	123.4341	133.5568	126.4053	126.4048
C6	127.10	132.3908	133.7152	133.7153	139.3597	132.1951	132.1948	124.173	125.7666	125.7667	136.0103	129.304	129.3037
C3	123.43	122.7558	123.6944	123.6943	129.6569	120.1091	120.1088	118.7491	119.8667	119.8667	130.4326	120.3879	120.3876
H(C1)	8.42 (s)	8.3387	4.3215	4.3216	8.0985	5.3422	5.3422	7.773	4.2259	4.1958	7.8038	5.3117	5.3117
H(C8)	8.11-8.05 (m)	8.2956	5.1748	5.1748	8.3755	5.7545	5.7544	7.7722	4.9385	4.9083	8.0194	5.6137	5.6137
H(C4)	8.11-8.05 (m)	9.0485	5.8014	5.8013	9.0649	6.3834	6.3833	8.4832	5.5508	5.5206	8.6649	6.2414	6.2413
H(C7)	7.59-7.48 (m)	7.643	4.9104	4.9104	7.7175	5.4172	5.4172	7.3111	4.7495	4.7194	7.5221	5.3795	5.3796
H(C5)	7.59-7.48 (m)	7.7258	4.9975	4.9975	7.7877	5.4985	5.4985	7.3904	4.8233	4.7932	7.6034	5.4515	5.4514
H(C6)	7.59-7.48 (m)	7.8107	5.0653	5.0653	7.8809	5.5964	5.5963	7.3342	4.7808	4.7507	7.5516	5.424	5.424

Atom	NMR [51] (CDCl_3)	HF/6-31++G(d,p)			HF/6-311++G(d,p)			B3LYP/6-31++G(d,p)			B3LYP/6-311++G(d,p)		
		GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT
C2	164.79	168.2768	176.2097	176.2085	175.8798	171.3008	171.2996	161.7115	168.9181	168.917	172.8525	168.657	168.6558
C1	152.67	154.7218	162.6742	162.6733	162.4481	158.0984	158.0976	147.5873	154.0287	154.028	157.045	153.7022	153.7013
C8	132.03	129.6213	133.8724	133.8711	136.6887	132.7795	132.7783	122.768	127.4098	127.4087	132.5581	129.1381	129.1368
C4	132.03	131.8568	135.8434	135.8429	139.2079	134.9478	134.9472	124.807	129.232	129.2316	134.8283	131.2445	131.2437
C7	129.13	127.9975	131.9439	131.9432	135.037	131.5592	131.5585	125.2837	128.807	128.8064	134.6722	131.825	131.8242
C5	129.13	128.658	132.7547	132.7537	135.7907	132.3233	132.3223	126.0076	129.4287	129.4278	135.2162	132.4088	132.4077
C6	127.10	133.9175	137.6917	137.691	141.4319	138.1734	138.1726	125.7119	131.3009	131.3003	138.4627	135.0352	135.0342
C3	123.43	126.3252	130.2896	130.2888	131.4798	127.564	127.5631	123.53	128.0379	128.0372	131.3369	128.1863	128.1854
H(C1)	8.42 (s)	8.5022	5.8566	5.8565	8.3391	7.0519	7.0519	8.2088	5.7774	5.7774	8.1192	6.9974	6.9974
H(C8)	8.11-8.05 (m)	8.4962	6.4308	6.4304	8.4889	7.1651	7.1648	8.1189	6.1885	6.1883	8.1921	6.9934	6.9932
H(C4)	8.11-8.05 (m)	9.2514	7.0776	7.0775	9.1997	7.8365	7.8365	8.7852	6.8093	6.8092	8.8361	7.6473	7.6473
H(C7)	7.59-7.48 (m)	7.8288	5.8868	5.8866	7.7547	6.6612	6.6612	7.6662	5.7779	5.7778	7.6479	6.6184	6.6184
H(C5)	7.59-7.48 (m)	7.895	5.9731	5.973	7.8069	6.7495	6.7494	7.7211	5.853	5.853	7.7019	6.6962	6.6961
H(C6)	7.59-7.48 (m)	7.9864	6.0548	6.0547	7.9136	6.8383	6.8382	7.8209	5.8016	5.8015	7.6943	6.6442	6.6442

Tablo 6.6. 2-(3-Bromofenil)-1,3,4-oksadiazol (5b) molekülünün teorik ve deneysel ¹³C and ¹H izotropik kimyasal kayma değerleri (δ; TMS'ye göre, ppm biriminde)

Atom	NMR [51] (CDCl ₃)	HF/6-31G(d)			HF/6-311G(d)			B3LYP/6-31G(d)			B3LYP/6-311G(d)		
		GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT
C2	163.53	165.5812	171.417	171.4176	172.6257	160.3184	160.3185	157.4536	163.2486	163.2492	169.8353	157.4599	157.46
C1	152.87	153.779	161.0639	161.0642	160.009	149.8753	149.8753	144.4611	151.7264	151.7267	155.3678	146.0552	146.0552
C4	135.01	133.6487	134.829	134.8286	140.5386	130.4248	130.4246	125.1406	126.6118	126.6114	136.3146	126.8243	126.824
C6	130.73	136.1606	137.0463	137.0468	143.2071	134.2777	134.2779	127.8101	129.2931	129.2937	139.8314	131.583	131.5833
C7	129.96	127.0409	128.4735	128.4735	133.6408	126.3735	126.3732	122.8548	123.7844	123.7844	133.9137	126.701	126.7007
C8	125.63	127.3277	129.104	129.1043	133.3906	125.8753	125.8752	118.3711	120.2916	120.2918	128.6085	121.5426	121.5425
C3	125.25	124.108	124.7415	124.7414	130.8798	121.4943	121.494	120.2994	121.0827	121.0826	131.7756	121.9594	121.9592
C5	123.14	135.3769	135.7989	135.7985	141.9895	134.6117	134.6114	136.9483	136.7671	136.7666	148.8008	140.7686	140.7684
H(C1)	8.50 (s)	8.3673	4.2606	4.2606	8.1188	5.2757	5.2758	7.7858	4.1637	4.1335	7.8113	5.2402	5.2403
H(C4)	8.24-8.23 (m)	9.0346	5.0125	5.0119	9.0519	5.6166	5.6165	8.3881	4.7837	4.7529	8.6076	5.4763	5.4761
H(C8)	8.04-8.01 (m)	8.197	4.9001	4.9001	8.2479	5.4478	5.4478	7.5747	4.5948	4.5646	7.8011	5.2254	5.2254
H(C7)	7.72-7.67 (m)	7.5939	4.617	4.617	7.6266	5.1008	5.1009	7.2056	4.4143	4.3843	7.3947	5.0045	5.0046
H(C6)	7.44-7.34 (m)	7.8156	4.2593	4.2598	7.8699	4.7986	4.7992	7.243	3.9928	3.9631	7.4828	4.6183	4.619

Atom	NMR [51] (CDCl ₃)	HF/6-31++G(d,p)			HF/6-311++G(d,p)			B3LYP/6-31++G(d,p)			B3LYP/6-311++G(d,p)		
		GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT
C2	163.53	167.2229	175.2134	175.2134	174.7736	170.1633	170.1631	161.0738	168.0933	168.0935	171.7367	167.6231	167.6228
C1	152.87	155.0056	162.8878	162.8872	162.7373	158.3236	158.323	147.6587	154.2363	154.2358	157.6646	153.9254	153.9248
C4	135.01	134.9985	138.4554	138.4541	142.2842	136.8295	136.8286	127.8589	131.7278	131.7267	137.7963	133.0773	133.0763
C6	130.73	137.7135	141.2283	141.2281	144.9492	140.3332	140.3329	130.4861	134.9246	134.9244	141.255	137.3315	137.3311
C7	129.96	128.6579	141.5826	132.5819	135.7643	132.3237	132.3229	126.0401	129.5119	129.5112	135.4461	132.6817	132.6808
C8	125.63	128.4152	132.7451	132.7447	135.3573	131.4078	131.4073	121.5611	125.5275	125.5271	129.8428	126.9072	126.9066
C3	125.25	127.2566	130.8893	130.8884	132.5803	128.7171	128.7163	124.9137	128.7671	128.7663	132.6661	129.4808	129.4799
C5	123.14	137.4809	140.8412	140.84	144.4635	140.8565	140.8558	139.9494	143.7434	143.7423	150.5368	147.5832	147.5824
H(C1)	8.50 (s)	8.5037	5.8126	5.8124	8.3485	7.0134	7.0134	8.2181	5.728	5.728	8.1378	6.952	6.9521
H(C4)	8.24-8.23 (m)	9.3885	6.6399	6.6391	9.2565	7.4986	7.4984	8.9149	6.3823	6.3817	8.9153	7.3089	7.3087
H(C8)	8.04-8.01 (m)	8.3995	6.1801	6.18	8.3667	6.8992	6.8994	7.9168	5.861	5.861	7.9327	6.6434	6.6436
H(C7)	7.72-7.67 (m)	7.7439	5.6802	5.6801	7.6683	6.4661	6.4662	7.5034	5.5239	5.524	7.4893	6.3631	6.3662
H(C6)	7.44-7.34 (m)	8.0779	5.6086	5.6089	7.9899	6.4544	6.4551	7.7206	5.3524	5.3528	7.7131	6.2507	6.2514

Tablo 6.7. 2-(4-Bromofenil)-1,3,4-oksadiazol (5c) molekülünün teorik ve deneysel ^{13}C and ^1H izotropik kimyasal kayma değerleri (δ ; TMS'ye göre, ppm biriminde)

Atom	NMR [51] (CDCl_3)	HF/6-31G(d)			HF/6-311G(d)			B3LYP/6-31G(d)			B3LYP/6-311G(d)		
		GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT
C2	164.11	165.8484	171.6457	171.6464	172.8871	160.5886	160.5888	157.7144	163.4042	163.4049	170.0228	157.6894	157.6896
C1	152.74	153.6723	160.9871	160.9877	159.898	149.784	149.784	144.2677	151.58	151.5806	155.1865	145.8896	145.8896
C7	131.83	130.3843	131.4159	131.4156	137.1852	128.1613	128.1603	125.6509	126.5755	126.5753	137.0526	128.3698	128.3688
C5	131.83	131.1044	132.14	132.141	137.9345	128.868	128.8679	126.2301	127.2144	127.2153	137.7161	129.0001	129.0001
C4	128.51	130.7734	132.3527	132.3527	137.4435	129.04	129.0393	122.851	124.4105	124.4105	133.822	125.7008	125.7001
C8	128.51	128.5663	130.0721	130.0729	134.7574	127.2171	127.2172	120.872	122.3278	122.3286	131.3327	123.9979	123.998
C3	126.82	122.6102	123.5098	123.51	129.2575	119.8413	119.8409	117.5598	118.8366	118.8369	129.0798	119.1801	119.1797
C6	122.35	141.6999	141.9425	141.9425	148.4832	141.3566	141.3557	139.2677	139.7682	139.7682	151.6241	144.3203	144.3194
H(C1)	8.47 (s)	8.3584	4.2569	4.2569	8.1098	5.2715	5.2715	7.7749	4.1544	4.1243	7.8006	5.2303	5.2302
H(C8)	7.98-7.87 (m)	8.2169	4.8492	4.8496	8.2531	5.4138	5.4138	7.6439	4.5795	4.5497	7.8491	5.2273	5.2274
H(C4)	7.98-7.87 (m)	8.9763	5.4819	5.482	8.9544	6.0497	6.0496	8.3688	5.1984	5.1684	8.5138	5.863	5.8629
H(C7)	7.70-7.50 (m)	7.6781	4.1286	4.1285	7.7411	4.6479	4.6472	7.2436	3.9703	3.9402	7.4795	4.5849	4.5842
H(C5)	7.70-7.50 (m)	7.7564	4.2106	4.2114	7.8066	4.7234	4.7233	7.295	4.0395	4.0102	7.5204	4.6524	4.6524

Atom	NMR [51] (CDCl_3)	HF/6-31++G(d,p)			HF/6-311++G(d,p)			B3LYP/6-31++G(d,p)			B3LYP/6-311++G(d,p)		
		GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT
C2	164.11	167.5561	175.4467	175.4465	175.0518	170.4281	170.4278	161.1096	168.1992	168.1992	172.0211	167.8088	167.8084
C1	152.74	154.9726	162.773	162.7729	162.66	158.2359	158.2354	147.6441	154.0266	154.0265	157.3858	153.7761	153.7755
C7	131.83	132.0166	135.3813	135.3803	138.9581	134.278	134.2764	128.4008	132.0615	132.0606	138.3583	134.3954	134.3938
C5	131.83	132.7274	136.3108	136.3107	139.7653	135.0554	135.0547	128.4635	132.8532	132.8532	139.123	135.077	135.0762
C4	128.51	132.2007	136.015	136.0141	139.4726	135.3425	135.3412	126.0981	129.6807	129.6799	135.4505	131.9306	131.9292
C8	128.51	129.8739	133.9557	133.9556	136.9645	133.1129	133.1124	123.6569	127.7481	127.748	133.0075	129.7572	129.7566
C3	126.82	125.7948	129.4597	129.459	130.7303	126.8062	126.8052	121.8972	126.391	126.3905	129.9661	126.4633	126.4622
C6	122.35	143.6581	146.4914	146.4906	150.7868	147.3721	147.3707	141.5253	146.1487	146.148	153.1696	150.6922	150.6907
H(C1)	8.47 (s)	8.5151	5.8167	5.8166	8.3491	7.0073	7.0073	8.2274	5.7287	5.7287	8.1456	6.9401	6.94
H(C8)	7.98-7.87 (m)	8.4182	6.1579	6.158	8.3847	6.9138	6.9139	7.9792	5.8809	5.8811	8.039	6.699	6.699
H(C4)	7.98-7.87 (m)	9.1872	6.8133	6.8131	9.087	7.5842	7.5839	8.7219	6.5142	6.5141	8.7604	7.353	7.3527
H(C7)	7.70-7.50 (m)	8.0075	5.4647	5.4645	7.8892	6.3221	6.3214	7.7627	5.3365	5.3364	7.7112	6.2461	6.2453
H(C5)	7.70-7.50 (m)	8.0708	5.5499	5.5502	7.9327	6.8722	6.8722	7.77	5.4083	5.4087	7.7399	6.3034	6.3031

Tablo 6.8. 2-(3-Klorofenil)-1,3,4-oksadiazol (5d) molekülünün teorik ve deneysel ¹³C and ¹H izotropik kimyasal kayma değerleri (δ; TMS'ye göre, ppm biriminde)

Atom	NMR [51] (CDCl ₃)	HF/6-31G(d)			HF/6-311G(d)			B3LYP/6-31G(d)			B3LYP/6-311G(d)		
		GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT
C2	163.17	165.5714	171.4083	171.4087	172.5973	160.3346	160.3347	157.5331	163.2253	163.2257	169.9222	157.4801	157.4802
C1	152.84	153.8008	161.0947	161.0953	160.035	149.9124	149.9123	144.5394	151.7431	151.7437	155.3977	146.0795	146.0794
C5	135.28	137.5714	135.1187	135.1183	144.899	138.3515	138.351	138.096	135.1927	135.1923	150.0278	143.0709	143.0704
C4	132.09	130.6574	132.1858	132.186	137.3742	127.2972	127.2973	122.3466	124.1367	124.1369	133.1599	123.7826	123.7826
C6	130.52	133.0339	134.2329	134.2331	139.9501	131.0208	131.0207	124.9269	126.6455	126.6457	136.5741	128.3859	128.3858
C7	127.11	127.1779	128.7815	128.7819	133.8306	126.6546	126.6546	122.8385	123.9413	123.9417	133.8811	126.7691	126.7691
C8	125.20	126.6162	128.4811	128.4815	132.5323	125.0284	125.0282	118.0481	119.9248	119.9251	128.2453	121.0642	121.0641
C3	125.07	124.2121	124.9407	124.9405	131.028	121.7157	121.7152	120.217	121.1359	121.1357	131.9762	121.9826	121.982
H(C1)	8.50 (s)	8.3618	4.2672	4.267	8.1142	5.2855	5.2853	7.7833	4.1709	4.1406	7.8102	5.251	5.2508
H(C4)	8.05-7.95 (m)	8.9421	4.9897	4.9897	8.9241	5.5908	5.5911	8.3065	4.7191	4.6889	8.4704	5.4273	5.4276
H(C8)	7.86-7.78 (m)	8.155	4.909	4.9092	8.2001	5.4317	5.4319	7.5687	4.6218	4.5918	7.7904	5.2361	5.2363
H(C6)	7.58-7.44 (m)	7.7107	4.2252	4.2252	7.7468	4.783	4.7833	7.1448	3.9126	3.8825	7.3445	4.5777	4.5779
H(C7)	7.58-7.44 (m)	7.599	4.6519	4.6519	7.6255	5.1368	5.1368	7.2186	4.4581	4.428	7.3867	5.0472	5.0473

Atom	NMR [51] (CDCl ₃)	HF/6-31++G(d,p)			HF/6-311++G(d,p)			B3LYP/6-31++G(d,p)			B3LYP/6-311++G(d,p)		
		GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT
C2	163.17	167.1312	175.1981	175.1976	174.8884	170.1882	170.1878	160.6205	168.0341	168.0337	172.2008	167.6488	167.6483
C1	152.84	155.0779	162.9446	162.9446	162.7945	158.3622	158.3617	147.8966	154.2623	154.2624	157.5998	153.9523	153.9517
C5	135.28	140.7168	141.9719	141.9706	147.8064	144.3982	144.3971	143.9282	143.7194	143.7182	151.1306	149.6431	149.6419
C4	132.09	131.7575	135.5942	135.5934	139.038	133.4606	133.46	124.015	129.1216	129.1208	134.6554	129.7549	129.7542
C6	130.52	134.0443	137.8681	137.8673	141.7222	136.9626	136.962	127.7342	131.794	131.7934	137.9812	133.9778	133.9771
C7	127.11	128.862	132.9081	132.9075	136.0999	132.6439	132.6434	125.6836	129.6593	129.6588	135.9072	132.7747	132.7741
C8	125.20	127.4646	131.7165	131.716	134.5248	130.5988	130.5982	120.2386	124.7537	124.7533	129.5534	126.4449	126.4442
C3	125.07	127.3679	131.0938	131.0928	132.817	128.9704	128.9695	125.1232	128.8315	128.8307	133.0899	129.5634	129.5624
H(C1)	8.50 (s)	8.5136	5.8229	5.8227	8.3579	7.0276	7.0274	8.1932	5.7398	5.7397	8.1202	6.9662	6.966
H(C4)	8.05-7.95 (m)	9.2485	6.5945	6.5942	9.2136	7.5169	7.5171	8.7663	6.2974	6.2971	8.7838	7.2982	7.2984
H(C8)	7.86-7.78 (m)	8.3349	6.172	6.172	8.3242	6.8833	6.8836	7.9538	5.8777	5.8778	8.0075	6.6507	6.6509
H(C6)	7.58-7.44 (m)	7.9596	5.5749	5.5746	7.9259	6.5156	6.5157	7.6246	5.2756	5.2754	7.6144	6.2795	6.2796
H(C7)	7.58-7.44 (m)	7.7436	5.7066	5.7065	7.6876	6.5106	6.5107	7.5339	5.5602	5.5601	7.5099	6.4179	6.4179

Tablo 6.9. 2-(4-Klorofenil)-1,3,4-oksadiazol (5e) molekülünün teorik ve deneysel ¹³C and ¹H izotropik kimyasal kayma değerleri (δ; TMS'ye göre, ppm biriminde)

Atom	NMR [51] (CDCl ₃)	HF/6-31G(d)			HF/6-311G(d)			B3LYP/6-31G(d)			B3LYP/6-311G(d)		
		GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT
C2	164.01	165.8105	171.6058	171.6067	172.845	160.5507	160.551	157.6067	163.3443	163.3452	169.9225	157.6133	157.6136
C1	152.73	153.6281	160.9528	160.9535	159.8506	149.7637	149.764	144.2871	151.5792	151.5799	155.1734	145.9062	145.9066
C6	138.36	143.2052	140.6275	140.6272	150.6788	144.3179	144.3174	139.9791	137.7956	137.7953	152.4623	146.1239	146.1233
C7	129.55	127.2712	128.6048	128.6042	133.9199	124.9221	124.9213	122.8254	123.9369	123.9363	133.8747	125.22	125.2193
C5	129.55	128.0393	129.3592	129.3595	134.7257	125.6763	125.6761	123.4072	124.5836	124.5839	134.5479	125.8627	125.8625
C8	128.38	128.8403	130.51	130.5104	135.1054	127.6787	127.6788	120.904	122.5331	122.5335	131.3544	124.1683	124.1684
C4	128.38	131.089	132.8403	132.8397	137.846	129.5617	129.5608	122.9671	124.6629	124.6623	133.92	125.9302	125.9294
C3	121.92	121.86	122.8606	122.8605	128.4206	118.9663	118.9661	117.1896	118.459	118.4589	128.5974	118.6983	118.6981
H(C1)	8.49 (s)	8.3486	4.2572	4.2573	8.1004	5.2743	5.2745	7.7674	4.1574	4.1274	7.7935	5.2374	5.2375
H(C8)	8.03 (d)	8.2314	4.8972	4.8974	8.2622	5.4601	5.4603	7.6663	4.6351	4.6051	7.8614	5.2782	5.2783
H(C4)	8.03 (d)	8.9928	5.5317	5.5315	8.9656	6.0975	6.0973	8.3983	5.2558	5.2255	8.5334	5.9162	5.916
H(C7)	7.50 (d)	7.5666	4.0921	4.0922	7.6154	4.6232	4.6233	7.1512	3.8911	3.861	7.3579	4.538	4.5381
H(C5)	7.50 (d)	7.647	4.1778	4.1775	7.6855	4.7042	4.704	7.1968	3.965	3.9346	7.3904	4.6113	4.611

Atom	NMR [51] (CDCl ₃)	HF/6-31++G(d,p)			HF/6-311++G(d,p)			B3LYP/6-31++G(d,p)			B3LYP/6-311++G(d,p)		
		GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT
C2	164.01	167.403	175.2923	175.2925	175.0341	170.4123	170.4122	161.2632	168.0452	168.0455	171.7842	167.7483	167.7482
C1	152.73	154.8668	162.6736	162.6735	162.5721	158.1663	158.1661	147.4234	153.9541	153.9541	157.3841	153.7492	153.7489
C6	138.36	146.2688	147.0717	147.0705	153.0193	150.2396	150.2384	143.0934	145.7529	145.7517	153.7799	152.287	152.2857
C7	129.55	128.5775	132.3159	132.3145	135.502	130.674	130.6728	125.5871	129.2281	129.2268	135.025	130.8381	130.8368
C5	129.55	129.32	133.2212	133.2204	136.3246	131.4942	131.4934	125.0077	129.9703	129.9696	135.8257	131.5146	131.5136
C8	128.38	130.1982	134.7615	134.4838	137.3667	133.5689	133.5685	123.6501	128.0451	128.0447	133.0412	129.9067	129.9062
C4	128.38	132.5303	136.5703	136.5687	139.9225	135.8297	135.8282	125.84	129.9963	129.9948	135.6238	132.1109	132.1093
C3	121.92	124.754	128.5627	128.5617	129.7892	125.922	125.9212	120.9533	125.7736	125.7727	129.4033	125.9671	125.9662
H(C1)	8.49 (s)	8.4932	5.8082	5.8082	8.3387	7.0072	7.0073	8.1984	5.7232	5.7232	8.1198	6.9441	6.9442
H(C8)	8.03 (d)	8.4012	6.192	6.192	8.4007	6.9627	6.9629	7.9638	5.9236	5.9237	8.0327	6.7517	6.7519
H(C4)	8.03 (d)	9.165	6.841	6.8406	9.1075	7.636	7.6357	8.7801	6.5507	6.5504	8.7758	7.4086	7.4083
H(C7)	7.50 (d)	7.8213	5.4102	5.4102	7.8053	6.3422	6.3423	7.5504	5.24	5.2401	7.605	6.2397	6.2398
H(C5)	7.50 (d)	7.8946	5.4971	5.4965	7.8531	6.4249	6.4245	7.5753	5.3158	5.3153	7.6277	6.3104	6.31

Tablo 6.10. 2-m-Tolil-1,3,4-oksadiazol (5f) molekülünün teorik ve deneysel ¹³C and ¹H izotropik kimyasal kayma değerleri (δ; TMS'ye göre, ppm biriminde)

Atom	NMR [51] (CDCl ₃)	HF/6-31G(d)			HF/6-311G(d)			B3LYP/6-31G(d)			B3LYP/6-311G(d)		
		GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT
C2	164.90	166.7313	172.5815	172.5826	173.806	161.579	161.5795	158.4449	164.2104	164.2114	170.886	158.5758	158.5763
C1	152.56	153.3709	160.8415	160.8417	159.6352	149.7052	149.7048	144.0504	151.4556	151.4557	154.9344	145.8286	145.8282
C5	139.02	136.4856	136.0028	136.0029	144.7598	137.1663	137.166	132.7046	132.118	132.118	145.3663	137.9683	137.968
C4	132.80	130.1284	132.9417	132.942	136.2178	127.9843	127.9841	122.7873	125.7126	125.713	133.0516	125.3169	125.3167
C6	129.01	132.8819	134.8364	134.8365	139.8945	132.986	132.9857	125.2323	127.4879	127.4881	136.9733	130.608	130.6078
C7	127.61	126.7472	128.6287	128.629	133.3906	126.7061	126.706	121.8472	123.2131	123.2134	132.822	126.3142	126.314
C8	124.21	125.4044	127.5083	127.5088	131.3011	124.3148	124.3148	117.7821	119.8712	119.8718	127.9143	121.2585	121.2585
C3	123.33	123.0224	123.8537	123.8538	130.0016	120.8338	120.8333	118.6679	119.5688	119.5689	130.1557	120.5889	120.5885
C(CH ₃)	21.32	20.4593	20.7971	20.7972	20.7706	18.8612	18.8608	21.8537	22.2734	22.2735	23.1511	21.36	21.3595
H(C1)	8.46 (s)	8.3231	4.318	4.318	8.0847	5.338	5.338	7.7472	4.2178	4.1877	7.7824	5.3021	5.302
H(C8)	7.90-7.80 (m)	8.0896	5.038	5.038	8.1568	5.5714	5.5714	7.5767	4.8123	4.7822	7.8151	5.4407	5.4407
H(C4)	7.90-7.80 (m)	8.7895	5.5909	5.5909	8.8131	6.2513	6.2513	8.2634	5.3713	5.3412	8.4483	6.1526	6.1526
H(C6)	7.43-7.31 (m)	7.7122	5.0362	5.0362	7.7836	5.6219	5.6219	7.2291	4.7367	4.7066	7.4491	5.4377	5.4376
H(C7)	7.43-7.31 (m)	7.6161	4.9574	4.9575	7.685	5.4423	5.4423	7.2678	4.7753	4.7452	7.4713	5.3675	5.3675
H(CH ₃)	2.43 (s)	2.5949	1.534	1.5338	2.7054	1.6338	1.6336	2.4847	1.491	1.4608	2.6123	1.6528	1.6527
H(CH ₃)	2.43 (s)	2.2317	1.0872	1.087	2.3663	1.1672	1.167	2.0023	1.005	0.9747	2.2108	1.1497	1.1495
H(CH ₃)	2.43 (s)	2.5951	1.5342	1.534	2.7056	1.6342	1.634	2.485	1.4913	1.4611	2.6126	1.6533	1.6531
Atom	NMR [51] (CDCl ₃)	HF/6-31++G(d,p)			HF/6-311++G(d,p)			B3LYP/6-31++G(d,p)			B3LYP/6-311++G(d,p)		
		GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT
C2	164.90	168.3503	176.336	176.3362	175.9842	171.4807	171.4805	162.2139	169.0143	169.0146	172.7564	168.8147	168.8144
C1	152.56	154.5951	162.5761	162.5753	162.4188	158.0784	158.0774	147.4378	153.8627	153.862	157.1912	153.6162	153.6151
C5	139.02	140.6002	143.2838	143.2834	147.0071	144.3914	144.391	139.0878	140.8102	140.8098	147.1893	145.2781	145.2775
C4	132.80	131.1359	135.7523	135.7521	138.0296	133.6334	133.6329	125.5632	130.2514	130.2512	134.7991	131.0831	131.0825
C6	129.01	134.1313	138.4323	138.4319	141.6221	138.224	138.2234	127.461	132.808	132.8076	138.5411	135.7551	135.7543
C7	127.61	128.4957	132.5915	132.5911	135.6035	132.2416	132.241	124.6095	128.8695	128.8692	134.5705	131.828	131.8273
C8	124.21	126.2244	130.6431	130.643	133.1096	129.4313	129.4309	120.6653	124.7219	124.7219	129.169	126.3041	126.3036
C3	123.33	126.5487	130.3177	130.3172	131.7433	128.0726	128.0717	123.3671	127.6161	127.6156	131.1658	128.1601	128.1591
C(CH ₃)	21.32	20.8317	22.9107	22.9103	21.39	20.3206	20.32	23.5903	24.8667	24.8664	23.5292	22.7771	22.7764
H(C1)	8.46 (s)	8.4768	5.8416	5.8413	8.3061	7.0339	7.0337	8.2099	5.7586	5.7585	8.1233	6.9769	6.9768
H(C8)	7.90-7.80 (m)	8.2401	6.2131	6.2131	8.2334	6.9283	6.9284	7.8526	5.9887	5.9888	7.9655	6.7718	6.7719
H(C4)	7.90-7.80 (m)	8.9989	6.8456	6.8456	8.9566	7.6447	7.6449	8.058	6.5891	6.5892	8.6904	7.4857	7.4858
H(C6)	7.43-7.31 (m)	7.8932	6.0582	6.0583	7.8173	6.8114	6.8114	7.677	5.7727	5.7729	7.56	6.6024	6.6024
H(C7)	7.43-7.31 (m)	7.737	5.9002	5.9002	7.6977	6.6551	6.6551	7.5646	5.7624	5.7625	7.5536	6.574	6.5741
H(CH ₃)	2.43 (s)	2.6892	1.8774	1.8774	2.6792	2.0225	2.0225	2.6217	1.8233	1.8234	2.6061	2.0363	2.0364
H(CH ₃)	2.43 (s)	2.342	1.4744	1.4745	2.3419	1.6351	1.6353	2.1774	1.3533	1.3534	2.2331	1.5714	1.5715
H(CH ₃)	2.43 (s)	2.6886	1.8768	1.8768	2.6844	2.0283	2.0283	2.621	1.8225	1.8226	2.6116	2.0432	2.0433

Tablo 6.11. 2-p-Tolil-1,3,4-oksadiazol (5g) molekülünün teorik ve deneysel ¹³C and ¹H izotropik kimyasal kayma değerleri (δ; TMS'ye göre, ppm biriminde)

Atom	NMR [51] (CDCl ₃)	HF/6-31G(d)			HF/6-311G(d)			B3LYP/6-31G(d)			B3LYP/6-311G(d)		
		GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT
C2	164.89	167.7388	172.6224	172.6217	173.7655	161.5729	161.5722	158.4073	164.1982	164.1975	170.7631	158.505	158.5042
C1	152.37	153.1484	160.6172	160.618	159.3399	149.423	149.4232	143.8376	151.2978	151.2986	154.7102	145.6034	145.6035
C6	142.58	142.8827	142.2575	142.2571	151.5107	144.0351	144.0344	135.0803	134.9964	134.9962	148.6627	141.4161	141.4154
C7	129.81	126.276	128.9435	128.9439	132.3442	125.4261	125.426	122.8984	125.0705	125.071	133.6248	126.6101	126.61
C5	129.81	127.0218	129.2469	129.2471	133.7594	126.756	126.7559	123.1618	124.9952	124.9954	134.3449	127.4143	127.4142
C8	127.03	128.9409	130.5592	130.5594	135.3356	128.0566	128.0563	120.2869	121.8229	121.8231	130.7941	123.7761	123.7758
C4	127.03	130.9853	132.8954	132.8961	137.6091	129.7228	129.7231	122.1104	124.038	124.0386	132.9702	125.4795	125.4798
C3	120.70	119.8372	121.0731	121.0732	126.4476	117.3763	117.376	116.4335	117.8821	117.8821	127.9397	118.3459	118.3456
C(CH ₃)	21.65	20.7742	21.1239	21.1239	21.0654	19.1511	19.1512	22.2662	22.5992	22.5993	23.3899	21.6763	21.6764
H(C1)	8.44 (s)	8.3032	4.3026	4.3027	8.0593	5.3159	5.316	7.7445	4.2092	4.1791	7.7693	5.2876	5.2876
H(C8)	7.99-7.83 (m)	8.2172	5.1454	5.1455	8.2818	5.7095	5.7095	7.6681	4.8833	4.8532	7.8936	5.5316	5.5316
H(C4)	7.99-7.83 (m)	8.9913	5.8148	5.815	9.0118	6.3903	6.3906	8.4113	5.5436	5.5137	8.5893	6.2184	6.2187
H(C7)	7.34-7.18 (m)	7.4042	4.7396	4.7396	7.452	5.2987	5.2987	7.0983	4.5922	4.5621	7.2778	5.2882	5.2881
H(C5)	7.34-7.18 (m)	7.5825	4.9224	4.9226	7.6746	5.5041	5.5044	7.2384	4.7442	4.7143	7.4727	5.4495	5.4498
H(CH ₃)	2.43 (s)	2.173	1.0658	1.0656	2.2234	1.0636	1.0635	1.9448	0.9817	0.9515	2.054	1.0328	1.0327
H(CH ₃)	2.43 (s)	2.6098	1.5645	1.5642	2.7181	1.662	1.6618	2.5107	1.5277	1.4974	2.6266	1.676	1.6757
H(CH ₃)	2.43 (s)	2.4969	1.4204	1.4201	2.7181	1.662	1.6618	2.3411	1.3602	1.3299	2.6266	1.676	1.6758
Atom	NMR [51] (CDCl ₃)	HF/6-31++G(d,p)			HF/6-311++G(d,p)			B3LYP/6-31++G(d,p)			B3LYP/6-311++G(d,p)		
		GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT
C2	164.89	168.344	176.3172	176.3157	175.9671	171.4553	171.4542	161.8923	168.8947	168.8934	172.8236	168.6595	168.6583
C1	152.37	154.4116	162.2933	162.2933	162.0847	157.7901	157.7898	147.1679	153.655	153.6551	156.8856	153.3995	153.399
C6	142.58	146.798	149.4036	149.4027	153.7342	151.0992	151.098	139.8971	143.4532	143.4523	150.1434	148.4254	148.4242
C7	129.81	127.3941	131.986	131.9856	134.1704	130.579	130.5785	125.923	129.9882	129.9879	135.0615	132.0243	132.0237
C5	129.81	128.3636	132.7281	132.7275	135.6128	132.1528	132.1521	125.8606	130.3133	130.3128	135.7701	132.9698	132.969
C8	127.03	130.3908	134.5855	134.5849	137.6211	133.7934	133.7927	123.1371	127.4136	127.413	132.4877	129.3286	129.3277
C4	127.03	132.4518	136.5809	136.5806	139.6565	135.6815	135.6813	124.9673	129.2917	129.2915	134.5115	131.2846	131.2842
C3	120.70	122.8435	126.8647	126.864	127.798	124.0882	124.0875	121.1844	125.373	125.3725	128.7615	125.4531	125.4523
C(CH ₃)	21.65	21.224	23.1951	23.1946	21.5726	20.5834	20.5828	22.6029	25.1593	25.159	23.597	23.0054	23.0048
H(C1)	8.44 (s)	8.4448	5.8193	5.8192	8.284	7.0091	7.0091	8.2216	5.7438	5.7439	8.1406	6.958	6.958
H(C8)	7.99-7.83 (m)	8.3908	6.3401	6.3399	8.3782	7.0676	7.0677	8.0633	6.0729	6.0729	8.0814	6.8624	6.8624
H(C4)	7.99-7.83 (m)	9.1631	7.0245	7.0245	9.0897	7.7926	7.7929	8.7719	6.735	6.7351	8.7558	7.5726	7.5729
H(C7)	7.34-7.18 (m)	7.5614	5.7064	5.7063	7.5212	6.4696	6.4697	7.3697	5.588	5.588	7.4121	6.439	6.439
H(C5)	7.34-7.18 (m)	7.7233	5.9086	5.9086	7.707	6.7105	6.7106	7.4743	5.768	5.768	7.5544	6.643	6.6432
H(CH ₃)	2.43 (s)	2.2688	1.4314	1.4313	2.1916	1.522	1.5217	2.0785	1.3043	1.3043	2.0071	1.4387	1.4384
H(CH ₃)	2.43 (s)	2.7591	1.9491	1.9489	2.6952	2.0579	2.0575	2.4657	1.9059	1.9058	2.5847	2.0601	2.0597
H(CH ₃)	2.43 (s)	2.5712	1.7514	1.7512	2.6952	2.0579	2.0575	2.3819	1.6659	1.6659	2.5847	2.0601	2.0597

Tablo 6.12. 2-Fenil-1,3,4-oksadiazol (5a) molekülünün farklı düzlem açılarda elde edilen teorik ve deneysel ¹³C and ¹H izotropik kimyasal kayma değerleri (δ; TMS'ye göre, ppm biriminde)

Atom	NMR [51] (CDCl ₃)	HF/6-31G(d)		HF/6-31G(d)		B3LYP/6-31G(d)		B3LYP/6-31G(d)	
		GIAO	CSGT	GIAO	CSGT	GIAO	CSGT	GIAO	CSGT
		5a (φ=-135.0°)		5a (φ=-90.0°)		5a (φ=-135.0°)		5a (φ=-90.0°)	
C2	164.79	168.0781	173.6794	167.593	172.4389	160.0464	165.6756	159.4408	164.5983
C1	152.67	154.895	162.4672	154.8819	162.4165	145.6814	153.2451	145.2829	152.8187
C8	132.03	129.4981	131.3621	131.1238	133.0152	121.9493	123.9295	124.2337	126.3107
C4	132.03	132.3101	134.2165	131.1464	133.0375	124.5159	126.686	124.2558	126.3315
C7	129.13	126.3508	127.9423	126.4359	128.0063	121.5626	122.8231	121.1595	122.4463
C5	129.13	126.864	128.4579	126.4338	128.0034	122.0099	123.3351	121.1554	122.4418
C6	127.10	131.9155	133.1761	131.1569	132.6042	124.0359	125.4353	123.6781	125.2554
C3	123.43	124.5414	125.0521	125.9082	125.9565	120.2314	121.0837	121.2899	121.9892
H(C1)	8.42 (s)	8.3937	4.4289	8.3902	4.4537	7.8547	4.3261	7.848	4.3382
H(C8)	8.11-8.05 (m)	7.9814	4.9697	7.6834	4.7494	7.4878	4.7116	7.2303	4.524
H(C4)	8.11-8.05 (m)	8.3116	5.2143	7.6831	4.7497	7.7763	4.9445	7.2301	4.5242
H(C7)	7.59-7.48 (m)	7.6926	4.9845	7.6874	5.0099	7.3605	4.7924	7.3599	4.811
H(C5)	7.59-7.48 (m)	7.7164	5.0276	7.6873	5.0096	7.3873	4.8302	7.3596	4.8107
H(C6)	7.59-7.48 (m)	7.8628	5.1406	7.8704	5.1714	7.42	4.8473	7.4586	4.9071

Tablo 6.13. 2-(3-Bromofenil)-1,3,4-oksadiazol (5b) ve 2-(4-Bromofenil)-1,3,4-oksadiazol (5c) moleküllerinin farklı düzlem açılarda elde edilen teorik ve deneysel ¹³C and ¹H izotropik kimyasal kayma değerleri (δ; TMS'ye göre, ppm biriminde)

Atom	NMR [51] (CDCl ₃)	HF/6-31G(d)		HF/6-31G(d)		B3LYP/6-31G(d)		B3LYP/6-31G(d)	
		GIAO	CSGT	GIAO	CSGT	GIAO	CSGT	GIAO	CSGT
		5b		5b (φ=-135.0°)		5b (φ=-90.0°)		5b (φ=-135.0°)	
C2	163.53	166.905	172.4448	166.3916	171.1682	158.9724	164.5948	158.1827	163.404
C1	152.87	155.2024	162.6348	155.111	162.5191	145.9395	153.3637	145.4644	152.8896
C4	135.01	135.7245	137.1175	134.9738	136.2962	127.6199	129.5858	127.6791	129.5893
C6	130.73	135.7663	136.5983	135.176	136.1858	127.654	129.0017	127.425	128.9736
C7	129.96	127.199	128.6633	127.2404	128.7106	122.602	123.7139	122.2164	123.3743
C8	125.63	128.7991	130.7754	130.6227	132.617	120.3247	122.566	122.7262	125.1231
C3	125.25	125.8654	126.1089	127.273	127.0451	121.7272	122.573	123.0196	123.3943
C5	123.14	135.2474	135.7194	134.7153	135.2097	136.4025	136.32	135.4251	135.4865
H(C1)	8.50 (s)	8.4181	4.3676	8.4134	4.3899	7.8676	4.2614	7.8544	4.2702
H(C4)	8.24-8.23 (m)	8.3115	4.4357	7.6961	3.9695	7.6924	4.1876	7.1492	3.7637
H(C8)	8.04-8.01 (m)	7.8893	4.698	7.6036	4.4856	7.3016	4.3685	7.0565	4.1882
H(C7)	7.72-7.67 (m)	7.6416	4.69	7.6359	4.714	7.2465	4.4562	7.2418	4.4746
H(C6)	7.44-7.34 (m)	7.8777	4.3398	7.894	4.3752	7.3261	4.0621	7.3754	4.1266

Atom	NMR [51] (CDCl ₃)	HF/6-31G(d)		HF/6-31G(d)		B3LYP/6-31G(d)		B3LYP/6-31G(d)	
		GIAO	CSGT	GIAO	CSGT	GIAO	CSGT	GIAO	CSGT
		5c		5c (φ=-135.0°)		5c (φ=-90.0°)		5c (φ=-135.0°)	
C2	164.11	167.1837	172.7431	166.5659	171.3644	159.1812	164.7814	158.4852	163.5701
C1	152.74	155.1391	162.5811	155.1387	162.5704	145.8579	153.2975	145.5489	153.0011
C7	131.83	130.5708	131.6601	130.6117	131.7139	125.376	126.5911	125.0116	126.2488
C5	131.83	131.0753	132.1853	130.6091	131.711	125.8411	127.1124	125.0068	126.2445
C4	128.51	132.8688	134.64	131.9246	133.6539	125.3771	127.3983	125.3089	127.2192
C8	128.51	130.0166	131.725	131.9041	133.6335	122.7311	124.562	125.2895	127.201
C3	126.82	124.3396	124.8304	125.6976	125.7253	119.0119	120.0282	120.0543	120.9216
C6	122.35	141.2563	141.4676	140.4186	140.7798	139.2775	139.5634	138.8066	139.2039
H(C1)	8.47 (s)	8.4133	4.365	8.4123	4.3936	7.855	4.2569	7.8568	4.2788
H(C8)	7.98-7.87 (m)	7.9121	4.651	7.6216	4.4374	7.3633	4.3563	7.1054	4.1727
H(C4)	7.98-7.87 (m)	8.2465	4.8987	7.6213	4.4378	7.6577	4.5937	7.1053	4.173
H(C7)	7.70-7.50 (m)	7.7219	4.1982	7.7144	4.2191	7.2816	4.0121	7.2764	4.0296
H(C5)	7.70-7.50 (m)	7.7444	4.2407	7.7143	4.2189	7.3033	4.0498	7.2762	4.0293

Tablo 6.14. 2-(3-Klorofenil)-1,3,4-oksadiazol (5d) ve 2-(4-Klorofenil)-1,3,4-oksadiazol (5e) moleküllerinin farklı düzlem açılarda elde edilen teorik ve deneysel ^{13}C and ^1H izotropik kimyasal kayma değerleri (δ ; TMS'ye göre, ppm biriminde)

Atom	NMR [51] (CDCl_3)	HF/6-31G(d)		HF/6-31G(d)		B3LYP/6-31G(d)		B3LYP/6-31G(d)	
		GIAO	CSGT	GIAO	CSGT	GIAO	CSGT	GIAO	CSGT
		5d	5d ($\phi=-135.0^\circ$)	5d ($\phi=-90.0^\circ$)	5d ($\phi=-135.0^\circ$)	5d ($\phi=-90.0^\circ$)			
C2	163.17	166.9283	172.47	166.3689	171.1414	159.0143	164.593	158.2089	163.3466
C1	152.84	155.1987	162.6505	155.0954	162.5138	145.938	153.3866	145.4749	152.8971
C5	135.28	137.4049	134.9999	136.8948	134.5377	137.5515	134.8615	136.6283	134.0073
C4	132.09	132.7896	134.4994	131.9999	133.6279	124.9547	127.1235	124.9682	127.0855
C6	130.52	132.6327	133.7872	132.0526	133.3773	124.8039	126.3654	124.5857	126.3366
C7	127.11	127.3274	128.9603	127.3665	129.0032	122.5611	123.8706	122.1491	123.516
C8	125.20	128.0545	130.1214	129.9074	131.9885	119.8467	122.1545	122.2879	124.7386
C3	125.07	125.9634	126.3185	127.3403	127.2408	121.694	122.4223	122.9526	123.4415
H(C1)	8.50 (s)	8.4119	4.3728	8.4076	4.3945	7.8641	4.268	7.8514	4.2766
H(C4)	8.05-7.95 (m)	8.2184	4.4084	7.5968	3.9354	7.61	4.1149	7.0564	3.6824
H(C8)	7.86-7.78 (m)	7.8463	4.7086	7.5596	4.497	7.2764	4.3979	7.0302	4.2192
H(C6)	7.58-7.44 (m)	7.771	4.3042	7.7886	4.3416	7.2455	3.9809	7.2923	4.048
H(C7)	7.58-7.44 (m)	7.6474	4.7254	7.6416	4.7504	7.2702	4.5015	7.2647	4.5205

Atom	NMR [51] (CDCl_3)	HF/6-31G(d)		HF/6-31G(d)		B3LYP/6-31G(d)		B3LYP/6-31G(d)	
		GIAO	CSGT	GIAO	CSGT	GIAO	CSGT	GIAO	CSGT
		5e	5e ($\phi=-135.0^\circ$)	5e ($\phi=-90.0^\circ$)	5e ($\phi=-135.0^\circ$)	5e ($\phi=-90.0^\circ$)			
C2	164.01	167.1601	172.7231	166.5732	171.3802	159.1383	164.7432	158.4731	163.5814
C1	152.73	155.1045	162.5646	155.1393	162.5788	145.8413	153.2958	145.5567	153.0086
C6	138.36	142.8277	140.2041	142.0707	139.5954	140.0208	137.649	139.6284	137.3629
C7	129.55	127.498	128.8868	127.5323	128.9327	122.5777	123.975	122.2096	123.6227
C5	129.55	127.9849	129.3869	127.5299	128.9297	123.0335	124.4746	122.2046	123.618
C8	128.38	130.2683	132.1465	132.1333	134.0367	122.7821	124.7664	125.3269	127.4041
C4	128.38	133.1432	135.0841	132.1519	134.0553	125.4453	127.6251	125.3446	127.4205
C3	121.92	123.577	124.1624	124.9083	125.0324	118.5959	119.6284	119.6178	120.4994
H(C1)	8.49 (s)	8.4034	4.3659	8.4047	4.3967	7.8514	4.2597	7.8546	4.283
H(C8)	8.03 (d)	7.9255	4.6969	7.633	4.4819	7.3865	4.4103	7.1289	4.2257
H(C4)	8.03 (d)	8.2604	4.9444	7.6326	4.4822	7.6819	4.6471	7.1286	4.226
H(C7)	7.50 (d)	7.6134	4.1624	7.6073	4.1843	7.1862	3.9333	7.181	3.951
H(C5)	7.50 (d)	7.6361	4.2058	7.6073	4.1842	7.2087	3.9724	7.1808	3.9509

Deneysel ve teorik sonuçları karşılaştırmak için, teorik ve deneysel ^{13}C kimyasal kayma değerleri için lineer regresyon analizinden lineer korelasyon katsayıları (R^2) elde edilmiştir. Bu katsayılar Tablo 6.16'da verilmektedir. Tablo 6.16'dan, 5a ve 5b molekülleri için IGAIM ve CSGT-HF/6-31++G(d,p) modelleri, 5c, 5d ve 5f molekülleri için IGAIM ve CSGT-HF/6-31G(d) modelleri, 5e molekülü için IGAIM ve CSGT-B3LYP/6-31G(d) modelleri ve 5g molekülü için GIAO-B3LYP/6-31G(d) modeli deneysel kimyasal kayma sonuçları ile daha uyumludur. Bu sonuçlara ek olarak HF, BLYP ve B3LYP metotları ile 6-311++G(df,pd) temel seti kullanılarak GIAO ve CSGT yaklaşımlarında NMR kimyasal kaymalar hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar sonucunda bazı ^{13}C kimyasal kayma değerlerinin lineer korelasyon parametrelerinde deneysel verilerle uyumu 5b, 5d ve 5f molekülleri için GIAO-HF/6-311++G(df,pd) şeklinde olduğu sonucuna varılmıştır [179].

Tablo 6.15. 2-m-Tolil-1,3,4-oksadiazol (5f) ve 2-p-Tolil-1,3,4-oksadiazol (5g) moleküllerinin farklı düzlem açılarda elde edilen teorik ve deneysel ^{13}C and ^1H izotropik kimyasal kayma değerleri (δ ; TMS'ye göre, ppm biriminde)

Atom	NMR [51] (CDCl_3)	HF/6-31G(d)		HF/6-31G(d)		B3LYP/6-31G(d)		B3LYP/6-31G(d)	
		GIAO	CSGT	GIAO	CSGT	GIAO	CSGT	GIAO	CSGT
		$5f$ ($\phi=-135.0^\circ$)		$5f$ ($\phi=-90.0^\circ$)		$5f$ ($\phi=-135.0^\circ$)		$5f$ ($\phi=-90.0^\circ$)	
C2	164.90	168.2079	173.8119	167.7256	172.5908	160.1884	165.786	159.5498	164.7563
C1	152.56	154.7995	162.3972	154.7977	162.3501	145.5566	153.1354	145.1872	152.7408
C5	139.02	136.584	136.2119	136.0825	135.6928	132.44	132.1003	131.4615	131.0764
C4	132.80	132.2024	135.1457	131.1538	134.0879	125.2627	128.5048	125.0313	128.2805
C6	129.01	132.2248	134.2496	131.4103	133.6007	125.0032	127.2036	124.5286	126.9056
C7	127.61	127.0125	128.831	127.0885	128.9094	121.6396	123.118	121.2317	122.7443
C8	124.21	126.5798	128.9164	128.1699	130.5566	119.4852	121.9705	121.7211	124.3428
C3	123.33	124.9078	125.4131	126.3729	126.4061	120.114	120.9033	121.2881	121.829
C(CH_3)	21.32	20.4733	20.8739	20.4502	20.8351	21.932	22.3843	21.9072	22.3184
H(C1)	8.46 (s)	8.377	4.4275	8.3757	4.4527	7.8333	4.3215	7.8312	4.3356
H(C8)	7.90-7.80 (m)	7.7737	4.8402	7.4747	4.6174	7.2891	4.5939	7.033	4.4028
H(C4)	7.90-7.80 (m)	8.0782	5.0433	7.4339	4.5642	7.5607	4.7934	6.9938	4.3554
H(C6)	7.43-7.31 (m)	7.7299	5.0765	7.7399	5.1068	7.2894	4.7748	7.322	4.8321
H(C7)	7.43-7.31 (m)	7.6538	5.0181	7.6479	5.0414	7.3032	4.8024	7.2913	4.818
H(CH_3)	2.43 (s)	2.6556	1.6137	2.6474	1.6089	2.5632	1.5523	2.5653	1.5541
H(CH_3)	2.43 (s)	2.2429	1.1309	2.1323	1.0445	2.0411	1.0325	1.9393	0.9431
H(CH_3)	2.43 (s)	2.4605	1.4049	2.4961	1.4458	2.3247	1.3218	2.3651	1.6694

Atom	NMR [51] (CDCl_3)	HF/6-31G(d)		HF/6-31G(d)		B3LYP/6-31G(d)		B3LYP/6-31G(d)	
		GIAO	CSGT	GIAO	CSGT	GIAO	CSGT	GIAO	CSGT
		$5g$ ($\phi=-135.0^\circ$)		$5g$ ($\phi=-90.0^\circ$)		$5g$ ($\phi=-135.0^\circ$)		$5g$ ($\phi=-90.0^\circ$)	
C2	164.89	168.1493	173.8016	167.7001	172.6022	160.0208	165.7281	159.5632	164.7821
C1	152.37	154.7149	162.3126	154.8974	162.4618	145.4918	153.0768	145.3007	152.8725
C6	142.58	142.2831	141.6081	141.3248	140.8711	134.8776	134.6207	134.3461	134.2977
C7	129.81	126.5825	129.287	126.6008	129.0864	122.6679	125.0829	122.042	124.3121
C5	129.81	127.0158	129.316	126.5915	129.0614	122.8041	124.8966	122.042	124.2791
C8	127.03	132.1846	132.0185	131.7633	133.7245	122.0041	123.9539	124.295	126.4169
C4	127.03	132.9203	135.0308	131.7401	133.7107	124.5609	126.9252	124.2746	126.4046
C3	120.70	121.493	122.3305	122.682	123.0731	117.7835	118.9689	118.6046	119.6567
C(CH_3)	21.65	20.7109	21.0669	20.7418	21.1417	22.1729	22.5135	22.2212	22.6147
H(C1)	8.44 (s)	8.3671	4.4206	8.3782	4.4619	7.8283	4.3195	7.8385	4.3507
H(C8)	7.99-7.83 (m)	7.9034	4.9411	7.6211	4.7416	7.3807	4.6571	7.1406	4.4909
H(C4)	7.99-7.83 (m)	8.2652	5.2323	7.6223	4.7436	7.7098	4.942	7.1422	4.4932
H(C7)	7.34-7.18 (m)	7.454	4.8156	7.4913	4.8851	7.1415	4.6351	7.172	4.6896
H(C5)	7.34-7.18 (m)	7.5695	4.9501	7.4947	4.8885	7.2358	4.7487	7.1746	4.6923
H(CH_3)	2.43 (s)	2.1904	1.1015	2.3677	1.2963	1.9786	0.9936	2.189	1.2041
H(CH_3)	2.43 (s)	2.6254	1.5932	2.6202	1.6069	2.5316	1.5286	2.5335	1.5548
H(CH_3)	2.43 (s)	2.5392	1.4792	2.3794	1.3088	2.3977	1.3942	2.2034	1.2174

Farklı metotlarda ve temel setlerde hesaplanan geometrik parametreler, titreşim frekansları ve kimyasal kayma değerleri Tablo 6.1, 6.3 ve 6.5-6.15'te verilmektedir. Bunların yanında titreşim frekansları için uyum faktörleri ve RMS_{top} sonuçları Tablo 6.2'de sunulmaktadır. Aynı zamanda 5a-g moleküllerinin ^{13}C ve ^1H 'nin kimyasal kayma değerlerini bulmak için, referans maddesi TMS için izotropik kimyasal kayma değerleri Tablo 6.4'te listelenmektedir. Bu moleküllerde ^{13}C kimyasal kayma değerlerinin lineer korelasyon katsayıları (R^2) Tablo 6.16'da gösterilmektedir. Burada farklı yaklaşım ve temel setlerin kullanılması moleküler özellikler üzerine getireceği katkıları açıkça göstermek için yapılmıştır.

Tablo 6.16. 2-aril-1,3,4-oksadiazol türevlerinin (5a-g) ^{13}C izotropik kimyasal kaymalar için lineer korelasyon katsayı değerleri (R^2)

Moleküller	Temel setler	HF			B3LYP		
		GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT
		^{13}C	^{13}C	^{13}C	^{13}C	^{13}C	^{13}C
5a	6-31G(d)	0.95407	0.9553	0.9553	0.95404	0.95875	0.95875
	6-311G(d)	0.95154	0.93502	0.93501	0.94585	0.9333	0.9333
	6-31++G(d,p)	0.95851	0.96343	0.96343	0.95366	0.95781	0.9578
	6-311++G(d,p)	0.95199	0.94816	0.94816	0.94413	0.94249	0.94249
5b	6-31G(d)	0.8131	0.83942	0.83943	0.69455	0.76742	0.76742
	6-311G(d)	0.81299	0.76539	0.76539	0.68441	0.62318	0.62318
	6-31++G(d,p)	0.82782	0.8519	0.8519	0.71672	0.74788	0.74789
	6-311++G(d,p)	0.80753	0.80456	0.80456	0.68087	0.66637	0.66638
5c	6-31G(d)	0.77289	0.82152	0.82153	0.67231	0.74629	0.7463
	6-311G(d)	0.77058	0.70483	0.70485	0.65104	0.58195	0.58198
	6-31++G(d,p)	0.77232	0.81669	0.8167	0.69691	0.71684	0.71685
	6-311++G(d,p)	0.76514	0.74553	0.74555	0.65701	0.62771	0.62773
5d	6-31G(d)	0.84235	0.90352	0.90353	0.66914	0.79588	0.79589
	6-311G(d)	0.82452	0.77422	0.77423	0.64858	0.58689	0.5869
	6-31++G(d,p)	0.8125	0.86969	0.8697	0.60203	0.7236	0.72361
	6-311++G(d,p)	0.81282	0.79774	0.79775	0.6609	0.61412	0.61413
5e	6-31G(d)	0.9802	0.98748	0.98749	0.95483	0.99186	0.99186
	6-311G(d)	0.97543	0.942	0.942	0.94044	0.90084	0.90085
	6-31++G(d,p)	0.96913	0.98629	0.98642	0.95094	0.97213	0.97213
	6-311++G(d,p)	0.97274	0.9583	0.95831	0.94735	0.92313	0.92314
5f	6-31G(d)	0.96852	0.96987	0.96987	0.9636	0.96749	0.96749
	6-311G(d)	0.96606	0.95978	0.95978	0.96044	0.95298	0.95298
	6-31++G(d,p)	0.96598	0.9688	0.9688	0.95802	0.96476	0.96476
	6-311++G(d,p)	0.96581	0.9617	0.9617	0.95998	0.95516	0.95516
5g	6-31G(d)	0.99669	0.99413	0.99413	0.99925	0.99636	0.99636
	6-311G(d)	0.99685	0.99609	0.99609	0.99853	0.99829	0.99829
	6-31++G(d,p)	0.99645	0.99619	0.99619	0.99863	0.99833	0.99833
	6-311++G(d,p)	0.99666	0.99646	0.99646	0.99892	0.99869	0.99869

Sonuç olarak, yapılan hesaplamalarda temel set seçimi moleküler özellikler üzerinde önemli bir etken olduğu sonucuna varılmıştır. Diğer taraftan, HF metodu ile farklı temel setlerde hesaplanan titreşim frekansları genel olarak B3LYP modellerinden daha büyüktür. Bu durum elektron korelasyon eksikliği olarak yorumlanabilir. NMR kimyasal kaymalarda, farklı yaklaşımlar ve modeller ele alınan moleküllere göre etkisinin değişebileceği sonucuna varılmıştır.

BÖLÜM 7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tezde heteroatom içeren bazı aromatik moleküllerin lineer olmayan optik ve spektroskopik özellikleri HF ve B3LYP metotları ile farklı temel setler kullanılarak incelenmiştir. Bu özellikler için iki farklı 1,3,4-oksadiazol içeren moleküler yapılar kullanılmıştır. Lineer olmayan optik özelliklerin incelenmesi için 1,3,4-oksadiazol heterosiklik yapısı üzerine farklı elektron sağlayıcı ve çekici grupların bağlanması ile oluşturulmuş 18 tane oksadiazol moleküler yapılar temel alınmıştır. Spektroskopik özellikler, 7 tane farklı molekül yapıyı gösteren 2-aril-1,3,4-oksadiazol türevleri için çalışılmıştır. Burada deneysel çalışmaları desteklemek için çeşitli hesaplama yaklaşımları kullanılmıştır ve bu yaklaşımların başarısı deneysel verilerle değerlendirilmiştir. 1,3,4-oksadiazol içeren farklı moleküler yapılarının seçilmesi birçok alanda önemli derecede kullanılabilen özellikle değişik biyolojik aktivitelerde etkin materyaller olması açısından büyük önem arz etmektedir.

1,3,4-oksadiazol içeren 25 tane molekül için öncelikle kararlı denge yapıları ve yapısal parametreler elde edilmiştir. Bu moleküllerin yapı analizi deneysel (X-ışınları ile) çalışılmadığı için sonuçların farklı moleküler yapılarla karşılaştırması durumunu ortaya çıkarmıştır. Bu durum için hesaplamalar sonucunda elde edilen bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve düzlem açıları daha önce yapılan farklı moleküler yapılardaki benzer parametre sonuçlarıyla yaklaşık olarak uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. 18 tane 1,3,4-oksadiazol içeren heterosiklik moleküllerin (5a-f, 8a-f ve 9a-f) kararlı yapılarının ve yapısal parametrelerinin hesaplanmasından sonra lineer olmayan optik özellikler başlığı altında indüklenmiş dipol moment, kutuplanabilirlik, yüksek mertebeli kutuplanabilirlik, HOMO, LUMO enerjileri incelenmiştir. Aynı zamanda bu enerjilerden sertlik ve elektronegatiflik parametreleri elde edilmiştir. Bu özelliklerde 5a-f, 8a-f ve 9a-f moleküllerinde bulunan farklı elektron sağlayıcı (fenil, -OCH₃, -N(CH₃)₂, furan, tiyofen ve pirrol) ve çekici grupların (p-nitrofenil, piridin ve piridinyum halkası) etkisi araştırılmıştır.

5a-f moleküllerinde elektron çekici fonksiyoneli olan p-nitrofenil halkası yerine 8a-f moleküllerinde piridin halkası ve 9a-f moleküllerinde de N-metoksi piridinyum halkasının yer almasıdır. Bu moleküllerin tümünde elektron sağlayıcı gruplar veya bileşikler sırasıyla fenil (5a, 8a ve 9a için), metoksi (5b, 8b ve 9b için), dimetil anilin (5c, 8c ve 9c için), furan (5d, 8d ve 9d için), tiyofen (5e, 8e ve 9e için) ve pirrol (5f, 8f ve 9f için) olduğu gösterilmiştir. Aromatik halkaların elektron eksikliği halka atomlarının yük yoğunluğunun farklı temel setlerde duyarlılığına bağlıdır. Çünkü NLO özellikler, aromatik halkada moleküler orbital teorisi ve Koopman'ın teoremi çerçevesinde hem iyonlaşma potansiyeli hem de elektron ilgisinin elektron transfer yeteneği ile ilişkilidir. Bu durum aynı zamanda konjugatif yollara karşı yük transfer etkileşiminin genişletilmesi ile açıklanabilir. Tüm moleküller için Mulliken atomik yük değerlerinin değişimi bazı temel setlerde daha büyük değerler (uzun sütunlar, bkz. Şekil 5.2-5.4) göstermektedir. Bu değerlerden doğrudan temel setler üzerinde genelleme yapmak zordur. Fakat bu değerlerin polarize (kutuplu) ve difuz (dağınık) fonksiyonlarına sahip daha geniş temel setlerde (6-31+G(d), 6-311+G(d,p) gibi) olduğu görülmektedir. Güçlü CT etkileşimleri η 'nın daha küçük değeriyle ilişkilendirilmiştir. Tiyofen, benzen'e göre daha iyi elektron sağlayıcı ve çekici olarak hareket ettiği belirlenmiş, furan ise en iyi elektron sağlayıcı olarak gösterilmiştir [20]. Bu çalışmada, her iki metotta η 'nın değişimi $8 > 5 > 9$ şeklindedir. Buradan en güçlü CT etkileşiminin η 'nın en küçük değerinin elde edildiği iyonik 9 moleküllerinde olduğu ortaya çıkarılmıştır. Bu moleküller arasında ise en zayıf etkileşimi fenil halkası ve en güçlü etkileşimi de $N(CH_3)_2$ grubu temsil etmektedir. Bu duruma sahip olan 5c, 8c ve 9c molekülleri görünür bölgede mavi ve mor ışık dalga boylarına; 420nm (5c için), 400 nm (8c için), 459 nm'ye (9c için) [22] karşılık geldikleri görülmektedir. Bu dalga boyları bu moleküllerin optoelektronik teknolojisinde kullanılabilen daha etkin materyaller olduğunu göstermektedir. Diğer moleküller içinde bu dalga boylarına yakın değerler gözlenmiştir. χ elektronegatiflik parametresi içinde değişim HF ve B3LYP metotlarında ve değişik temel setlerde $9 > 5 > 8$ şeklinde olup η parametresindeki değişimin tersidir. Bu parametrelerde HF ve B3LYP metotları ile değişik temel setlerin kullanılması çalışılan moleküller üzerinde çok büyük farklılıklar ortaya çıkarmamıştır. B3LYP metodunun HF metodunda olduğu gibi farklı moleküllerde aynı moleküler özellikleri incelemek ve bu metotların farklı temel setlere uygulanması, incelenen moleküler özelliklerin bu

metotlarda ve temel setlerde gösterdiği değişim açısından elde edilen sonuçlar önemlidir. Bu çalışmada her iki metotta ve değişik temel setlerde orbital enerjilerdeki değişimin ve buna bağlı olarak tanımlanan moleküler parametrelerdeki değişimin tüm setlerde hemen hemen doğrusal olduğu sonucuna varılmıştır (Bkz. Tablo 5.2-5.4, Şekil 5.8). Bunların yanında indüklenmiş dipol moment (μ), ortalama kutuplanabilirlik ($\langle\alpha\rangle$) ve yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$) değerleri için tüm moleküllerde, temel setlere göre değişim grafikleri çizilmiştir. Bu grafiklerden de açık şekilde μ 'nün değişiminin temel setlere göre hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Fakat bu değişim moleküllerin kendi aralarında yani elektron sağlayıcı gruplara göre farklılık gösterdiği sonucuna varılmıştır. Güçlü CT etkileşimlerinde etkin olan $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ve $-\text{OCH}_3$ gruplarının tüm moleküllerde μ değişiminde de etkin rol oynadığı açıktır. 5 moleküllerinde tiyofen halkasının, 8 moleküllerinde $-\text{OCH}_3$ grubunun ve 9 moleküllerinde ise pirrol halkasının daha az etki gösterdiği ortaya çıkarılmıştır. Tüm moleküllerde $\langle\alpha\rangle$ ve $\Delta\alpha$ değerlerinin değişimi, temel setlere göre $\langle\alpha\rangle$ ve $\Delta\alpha$ değişimlerinin aynı olduğu bulunmuştur. Hesaplanan β değerleri için deneysel teknik HRS ve iki seviye modeli ile elde edilmiş sonuçlarla [22] genel eğilimli olarak karşılaştırma yapılmıştır. Tüm moleküllerde, temel setlere göre β 'nin değişiminin hemen hemen aynı olduğu görülmüştür. Buradan tüm moleküllerde elektron çekici gruplarının farklı olmasına rağmen elektron sağlayıcı fonksiyonellerinin aynı olması, moleküller üzerinde β 'nin temel setlere göre değişiminin yaklaşık olarak aynı olduğunu göstermektedir. β , iyonik moleküllerde (9a-f) daha büyük değerlerde hesaplanmıştır. Bu durum nötr moleküllerde (5a-f ve 8a-f) daha küçük değerler olarak elde edilmiştir (Bkz. Tablo 5.10, 5.11 ve Şekil 5.12-5.14). Buradan iyonik moleküllerde (9a-f) CT etkileşiminin diğer nötr moleküllere (5a-f ve 8a-f) göre daha güçlü olacağı sonucu çıkarılmıştır. Daha açık şekilde $\beta \propto 1/\eta$ durumu elde edilmiştir. Tüm moleküllerde en güçlü etki π -elektronlarının moleküler yapı üzerindeki yerelliğinin bozulması durumu, güçlü elektron sağlayıcı grubuna ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) sahip olan iyonik 9c (HF için $\sim 188 \times 10^{-30}$ e.s.u. ve B3LYP için $\sim 519.41 \times 10^{-30}$ e.s.u.) molekülünde görülür. Bu etki 5c ve 8c moleküllerinde, 9c molekülüne göre biraz daha düşüktür. Bu durum onların çalışmasında [22] deneysel HRS tekniği ile $\sim 123.6 \times 10^{-30}$ e.s.u. (9c) olarak gözlenmiştir ve iki seviye modeli ile $\sim 25.7 \times 10^{-30}$ e.s.u. (9c) olarak hesaplanmıştır.

HRS tekniği ile elde edilen sonuçlar, HF metodu ile değişik temel setlerde hesaplanan değerlere yaklaşık olarak ortalama değerlerde uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Fakat B3LYP metodu ile değişik temel setlerde elde edilen sonuçlar deneysel HRS tekniği ve iki seviye modeli sonuçlarından yaklaşık 6 kata varan büyüklükler olduğu ortaya çıkarılmıştır (Bkz. Tablo 5.10).

Lineer olmayan optik özelliklerin incelenmesinden sonra, 2-aril-1,3,4-oksadiazol türevleri (5a-g) için titreşim frekansları, uyum faktörleri ve kimyasal kayma değerleri HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d) ile 6-31++G(d,p) ve 6-311G(d) ve 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanmıştır. Karmaşık modların tüm bandlara katkısını tam olarak gözlemek zor olduğu için deneysel olarak gözlenen piklerin kolay şekilde işaretlenmesi ile titreşim frekansların analizi yapılmıştır. Bu hesaplamalarda deneysel olarak karakterize edilen moleküler yapılara destekleyici olarak teorik spektrumlar elde edilmiştir. Bu spektrumlardan (Bkz. Şekil 6.2), piklerin konumlarının genel olarak deneysel spektrum piklerinin konumları ile uyumlu olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bunun yanında spektrumlarda kalitatif olarak uyumlu olmasına rağmen şiddetlerde büyük farklar olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu durum moleküllerin deneysel IR spektrumlarının alınması için kullanılan madde miktarlarının az kullanılması şeklinde yorumlanabilir. Aynı zamanda deneysel IR spektrumların düşük konsantrasyonlu madde ile alınmış olmasını göstermektedir. HF metodunda tüm titreşim frekansları beklenen üstünde ortalama olarak %10-20 hata ile deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu literatürdeki bazı sonuçlardan görülmektedir. Bu hatanın titreşim modlarının tipine ve dalga sayısı aralığına bağlı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu çalışma sonuçlarında %3-15 hata ile deneysel sonuçlarla uyumludur. Genel olarak, DFT metotları deneysel sonuçlarla daha uyumludur [169]. Bu çalışmada, HF/6-31G(d) modeli ile elde edilen uyum faktörü diğer HF modellerine göre farklıdır. B3LYP modellerinde ise 6-31G(d) ile 6-31++G(d,p) ve 6-311G(d) ve 6-311++G(d,p) temel setleri sonuçları birbirlerine benzer olarak elde edilmiştir. Böylece elektron korelasyon etkilerinin çoğu durumda derin biçimde moleküler özellikler üzerine etkisi olduğu bilinir. Bununla birlikte temel set seçimi moleküler özellikler üzerine yapılan hesaplamalarda önemli bir noktadır. Bu yüzden 5a-g moleküllerinin denge yapılarının, titreşim özelliklerinin ve kimyasal kayma değerlerinin hesaplanması için iki metot ve dört farklı temel set kullanılmıştır. Diğer

tarafından, HF metodu ile farklı temel setlerde hesaplanan titreşim frekansları genel olarak B3LYP modellerinden daha büyüktür. Bu durum HF metodunda elektron korelasyon eksikliği olarak yorumlanabilir. Sonuç olarak B3LYP metodu ile 6-311G(d) ve 6-311++G(d,p) temel setleri sonuçları deneysel sonuçlarla oldukça uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Tüm modellerde RMS_{top} değerleri 22-24 cm^{-1} aralığında hesaplanmıştır. Son zamanlarda literatürde kuantum kimyasal metodlarla NMR kimyasal kayma hesaplamaları ile ilgili birçok çalışmada moleküler geometrik optimizasyonunun NMR kimyasal kayma değerleri için önemli bir faktör olduğu gösterilmektedir. Bu durum göz önüne alınarak, bu çalışmada NMR kimyasal kayma hesaplamaları için B3LYP metodu ile 4 farklı temel setlerde elde edilen kararlı moleküler geometrik yapıları temel alınmıştır. Bu kararlı yapılar ek olarak iki farklı konformasyonel analiz C4-C3-C2-O düzlem açısında B3LYP/6-31G(d) modeli ile yapılmıştır. Bunun yanında NMR kimyasal kayma hesaplamaları için referans maddesi TMS'nin perdeleme sabitinin değerinin önemi vurgulanmıştır. Burada GIAO, IGAIM ve CSGT yaklaşımlarında HF ve B3LYP metodları ile 6-31G(d), 6-31++G(d,p), 6-311G(d), 6-311++G(d,p) ve 6-311++G(df,pd) temel setleri kullanılarak NMR izotropik perdeleme tensörlerinin değerleri C ve H atomlarının her biri için elde edilmiştir [179]. Bu değerler 5a-g molekülleri için 1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Daha sonra 5a-g molekülleri için NMR kimyasal kayma hesaplamaları gerçekleştirmek için üç farklı NMR yaklaşımı (GIAO, IGAIM ve CSGT) ile HF ve B3LYP metodlarında 6-31G(d), 6-31++G(d,p), 6-311G(d) ve 6-311++G(d,p) temel setleri kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar deneysel verilerle [51] karşılaştırıldı. Tüm hesaplama sonuçlarına göre, 1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri $\sim 9.0 - \sim 1.0$ ppm ve $\sim 176.0 - \sim 20.0$ ppm aralığında hesaplanmıştır. Bu sonuçlar deneysel olarak $\sim 8.50 - \sim 2.0$ ppm ve $\sim 165.0 - \sim 21.0$ ppm aralığında gözlenmiştir [51].

5a-g moleküllerinde aromatik halkaya bağlı farklı elektronegatif atomlar (Br ve Cl) ve metil grubu vardır. Bu bağlı atom veya atom grupları yokken aromatik halkada H'lerin kimyasal kayma değerleri 8.11-7.48 ppm (5a için) [51] aralığında değişmektedir. Bu kaymalar tüm hesaplamalarda $\sim 9.0 - \sim 4.8$ ppm aralığındadır. Bunun yanında 1,3,4-oksadiazol halkasında C'ye bağlı H için kayma değeri 8.50-8.42 ppm [51] olarak tespit edilmiştir. Bu kimyasal kayma tüm hesaplamalarda 8.51-

8.33 ppm aralığında bulunmuştur. Bu sonuçlar spektroskopik parametrelerin yorumlanması açısından önemlidir. 1,3,4-oksadiazol halkasındaki C'lerin kimyasal kayma değerleri (TMS'ye göre) yaklaşım metodlarına ve temel setlere göre değişim göstermektedir. Bu kaymaların deneysel verilerle uyumlu oldukları sonucuna varılmıştır. Aynı zamanda bu kimyasal kaymalar benzer kimyasal çevreye sahip oldukları için tutarlıdır. Ewing'in [183] tek sübstituentli benzende ^{13}C sübstituent etkisi çalışmasında, benzen halkasına bağlı tek sübstituentli Br, Cl atomlarının ve metil grubunun bağlı olduğu karbon atomlarının (ipso, orto, meta ve para C) kimyasal kayma değerleri farklı sonuçlarda elde edilmiştir. Bu sonuçlarla ilişkilendirilerek 5a-g molekülleri üzerinde bu atom veya atom gruplarının etkisi gösterilmiştir. Aromatik halkada Br, Cl atomları ve metil grubunun bağlı olduğu ipso C atomunun kimyasal kayma değerleri yaklaşım modellerine ve temel setlere göre farklılık gösterdiği ortaya çıkarılmıştır. Bu sonuçlar σ -bağı üzerinden etkili olan indüktif etkinin ipso ve orto C atomlarında etkili olduğunu ve aynı zamanda elektronegatifliğe göre kimyasal kaymaların değişimini göstermektedir. Açık şekilde, kimyasal kayma üzerine elektronegatif grup veya atomların etkisi onların protona uzaklığına bağlıdır. Aromatik halkada, C-Cl ve -Br bir bağ ile birbirinden ayrılırlar. Bu durum onların kimyasal kaymalarını aromatik-C için ~130.0 ppm'den daha aşağı-alanda olduğunu ortaya çıkarmaktadır. Bu moleküllerde deneysel ve teorik sonuçları karşılaştırmak için, teorik ve deneysel ^{13}C kimyasal kayma değerleri için lineer regresyon analizinden lineer korelasyon katsayıları (R^2) elde edilmiştir. Bu katsayılardan net olarak görülebildiği gibi deneysel kimyasal kayma sonuçları, 5a ve 5b molekülleri için IGAİM ve CSGT-HF/6-31++G(d,p) modellerinde, 5c, 5d ve 5f molekülleri için IGAİM ve CSGT-HF/6-31G(d) modellerinde, 5e molekülü için IGAİM ve CSGT-B3LYP/6-31G(d) modellerinde ve 5g molekülü için GIAO-B3LYP/6-31G(d) modelinde daha uyumlu olduğu ortaya çıkarılmıştır. Burada farklı yaklaşım ve temel setlerin kullanılması moleküler özellikler üzerine getireceği katkıları açıkça göstermek için yapılmıştır.

Bu yaklaşımlar ve temel setler hesaplama sonuçlarında ortaya çıkan farklılıkları açıklamak için önemlidir. Moleküler özellikler üzerine yapılan deneysel ölçümler ve teorik hesaplamalar moleküler yapı ilişkileri için önemli rol oynadığı açıktır. Aynı zamanda teorik tanımlama moleküler yapı ve elektronik özellikler arasındaki

ilişkiyi anlamak içinde oldukça kullanışlıdır. Bu çalışmada birinci olarak, HF metodunun elektronların korelasyonunu tam olarak hesaba almamasından dolayı sonuçların eldeki mevcut deneysel verilerle biraz farklı çıktığı, fakat β değerleri için uyumlu olduğu görülmüştür. Bununla birlikte bu metotla birlikte temel set eksikliğinin tamamlanması ise bu hesaplama sonuçları üzerinde büyük bir avantaj sağlamaktadır. Temel setlerin duyarlılığı tüm hesaplamalar üzerinde açık bir şekilde gözlemlenmiştir. İkinci olarak aynı hesaplamaları, günümüzde popüleritesi yüksek olan çoğu hesaplama sonuçlarının deneysel verilerle uyumlu olduğunu gösteren elektron korelasyonunu ve değişim-tokuş etkileşmelerini doğru şekilde hesaba katan yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT/B3LYP) kullanılarak aynı temel setlerde hesaplamalar yapılmıştır. Genel olarak, B3LYP metodunda hesaplanan geometrik parametre, ortalama kutuplanabilirlik, yönelime bağlı kutuplanabilirlik, yüksek mertebeli kutuplanabilirlik ve ϵ_{HOMO} enerji değerlerinin HF metodunda elde edilen değerlerden daha büyük olduğu sonucuna varılmıştır. Bu durumun aksine HF metodunda ϵ_{LUMO} enerji değerleri daha büyük değerler olarak hesaplanmıştır. Bu enerjiler açık şekilde moleküler sertlik parametresi η 'nın B3LYP metodunda daha küçük değerlerde elde edildiğini göstermektedir. Bazı oksadiazol moleküllerinde (5a-f, 8a-f ve 9a-f), $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ elektron sağlayıcı grubunun daha etkin olduğu incelenen moleküler özelliklerde açık şekilde tespit edilmiştir. Tüm sonuçlar üzerinde metotların ve temel setlerin etkisi araştırılmıştır. Aynı zamanda çeşitli hesaplama yaklaşımlarının başarısı genel olarak deneysel verilerle değerlendirilmiştir.

Bu çalışmada elde edilen tüm sonuçlar, bundan sonra 1,3,4-oksadiazol içeren materyallerde özellikle lineer olmayan optik ve spektroskopik özelliklerin araştırılması ve optoelektronik teknolojisindeki uygulamalarda yapılacak tüm çalışmalarda temel alınabileceği düşünülmektedir. Bundan sonraki çalışmalarda uyarılmış seviyede lineer olmayan optik özelliklerin ve çözücü etkisinin incelenmesi üzerinde yoğunlaşılacaktır. Bununla birlikte daha kapsamlı bilgisayar sistemlerinde (iş istasyonu) büyük ve kompleks moleküler yapılar üzerinde çalışmaların sürdürüleceği öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] ARECCHI, F.T., SCHULZ-DUBOIS, E.O., Laser Handbook, vol.1, North-Holland, Amsterdam, 1972.
- [2] MAIMAN, T.H., Simulated optical radiation in ruby, Nature 187, pp. 493-494, 1960.
- [3] FRANKEN, P.A., HILL, A.E., PETERS, C.W. and WEINREICH, G., Generation of optical harmonics, Phys. Rev. Lett., 7, pp. 118-119, 1961.
- [4] LEVINE, B.F. and BETHEA, C.G., Second and third order hyperpolarizabilities of organic molecules, J. Chem. Phys., 63, pp. 2666-2682, 1975.
- [5] OUDAR, J.L., Optical nonlinearities of conjugated molecules. Stilbene derivatives and highly polar aromatic compounds, J. Chem. Phys., 67, pp. 446-457, 1977.
- [6] OUDAR, J.L. and CHEMLA, D.S., Hyperpolarizabilities of the nitroanilines and their relations to the excited state dipole moment, J. Chem. Phys., 66, pp. 2664-2668, 1977.
- [7] GREEN, M. L., MARDER, S.R., THOMPSON, M.E., BANDY, J. A., BLOOR, D., KOLINSKY, P.V. and JONES, R.J., Synthesis and structure of (*cis*)-[1-ferrocenyl-2-(4-nitrophenyl)ethylene], an organotransition metal compound with a large second-order optical nonlinearity, Nature (London), 330, pp. 360-362, 1987.
- [8] PRASAD, P.N. and WILLIAMS, D.J., Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers, J.Wiley & Sons, Inc., New York, 1991.
- [9] KARNA, S.P., PRASAD, P.N. and DUPUIS, M., Nonlinear optical properties of p-nitroaniline: An ab initio time-dependent coupled perturbed Hartree-Fock study, J. Chem. Phys., 94, pp. 1171-1181, 1991.
- [10] DEHU, C., MEYERS, F. and BRÉDAS, J.L., Donor-acceptor diphenylacetylenes: Geometric structure, electronic structure and second-order nonlinear optical properties, J. Am. Chem. Soc., 115, pp. 6198-6206, 1993.

- [11] KANIS, D.R., RATNER, M.A. and MARKS, T.J., Design and Construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities. *Quantum Chemical Aspects*, Chem. Rev., 94, pp. 195-242, 1994.
- [12] HENDRICKX, E., CLAYS, K., PERSOONS, A., DEHU, C. and BRÉDAS, J.L., The bacteriorhodopsin chromophore retinal and derivatives: An experimental and theoretical investigation of the second-order optical properties, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, pp. 3547-3555, 1995.
- [13] BOSSHARD, Ch., SUTTER, K., PRÊTRE, Ph., HULLIGER, J., FLORSHEIMER, M., KAATZ, P. and GUNTER, P., *Organic nonlinear optical materials*, Gordon and Breach Science Publishers SA: Switzerland, 1995.
- [14] VARANASI, P.R., JEN, A.K.-Y., CHANDRASEKHAR, J., NAMBOOTHIRI, I.N.N. and RATHNA, A., The important role of heteroaromatics in the design of efficient second-order nonlinear optical molecules: theoretical investigation on push-pull heteroaromatic stilbenes, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, pp. 12443-12448, 1996.
- [15] ALBERT, I.D.L., MARKS, T.J. and RATNER, M.A., Large Molecular Hyperpolarizabilities. Quantitative Analysis of Aromaticity and Auxiliary Donor-Acceptor Effects, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, pp. 6575-6582, 1997.
- [16] BREITUNG, E.M., SHU, C.-F., MCMAHON, R.J., Thiazole and thiophene analogues of donor-acceptor stilbenes: molecular hyperpolarizabilities and structure-property relationships, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, pp. 1154-1160, 2000.
- [17] CHENG, L.-T., TAM, W., STEVENSON, S.H., MEREDITH, G.R., RIKKEN, G. and MARDER, S.R., Experimental investigation of organic molecular nonlinear optical polarizabilities. 1. methods and results on benzene and stilbene derivatives, *J. Phys. Chem.*, 95, pp. 10631-10643, 2001.
- [18] THANTHIRIWATTE, K.S. and DE SILVA, K.M.N., Non-linear optical properties of novel fluorenyl derivatives—ab initio quantum chemical calculations, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 617, pp. 169-175, 2002.
- [19] CLAYS, K. and COE, B.J., Design strategies versus limiting theory for engineering large second-order nonlinear optical polarizabilities in charged organic molecules, *Chem. Mater.*, 15, pp. 642-648, 2003.
- [20] MANDAL, K., KAR, T., NANDI, P.K. and BHATTACHARYYA, S.P., Theoretical study of the nonlinear polarizabilities in H₂N and NO₂ substituted chromophores containing two hetero aromatic rings, *Chem. Phys. Lett.*, 376, pp. 116-124, 2003.

- [21] NANDI, P.K., MANDAL, K. and KAR, T., Effect of structural changes in sesquifulvalene on the intramolecular charge transfer and nonlinear polarizations- a theoretical study, *Chem. Phys. Lett.*, 381, pp. 230-238, 2003.
- [22] MASHRAQUI, S.H., KENNY, R.S., GHADIGAONKAR, S.G., KRISHNAN, A., BHATTACHARYA, M. and DAS, P.K., Synthesis and nonlinear optical properties of some donor-acceptor oxadiazoles, *Opt. Mater.*, 27, pp. 257-260, 2004.
- [23] SRINIVAS, K., SITHA, S., RAO, V.J. and BHANUPRAKASH, K., Second-order nonlinear response in mono- and di-substituted triazine derivatives: A combined experimental and theoretical analysis, *Opt. Mater.*, 28, pp. 1006-1012, 2006.
- [24] NANDI, P.K., MANDAL, K. and KAR, T., Theoretical study of static second- order nonlinear optical properties of push-pull heteroquinonoid dimmers, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 760, pp. 235-244, 2006.
- [25] BANWELL, C.N. and McCASH, E.M., *Fundamentals of molecular spectroscopy*, McGraw-Hill Publishing Company: Fourth Edition; London, 1994.
- [26] JONES, D.H., SLACK, R., SQUIRES, S. and WOOLDRIDGE, K.R., Antiviral chemotherapy. I. the activity of pyridine and quinoline derivatives against neurovaccinia in mice, *J. Med. Chem.*, 8, pp. 676-680, 1965.
- [27] AINSWORTH C., 1,3,4-Oxadiazole, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, pp. 5800-5801, 1965.
- [28] YALE, H.L. and LOSEE, K., 2-Amino-5-substituted 1,3,4-oxadiazoles and 5-imino-2-substituted Δ^2 -1,3,4-oxadiazolines, *J. Med. Chem.*, 9, pp. 478-483, 1966.
- [29] ADELSTEIN, G.W., YEN, C.H., DAJANI, E.Z. and BIANCHI R.G., 3,3-Diphenyl-3-(2-alkyl-1,3,4-oxadiazol-5-yl)propylcycloalkylamines, a Novel Series of Antidiarrheal Agents, *J. Med. Chem.*, 19, pp. 1221-1223, 1976.
- [30] TULLY, W.R., GARDNER, C.R., GILLESPIE, R.J. and WESTWOOD R., 2-(Oxadiazoly1)- and 2-(Thiazoly1)imidazo[1,2-a]pyrimidines as Agonists and Inverse Agonists at Benzodiazepine Receptors, *J. Med. Chem.*, 34, pp. 2060-2067, 1991.
- [31] CHEN, C., SENANAYAKE, C.H., BILL, T.J., LARSEN, R.D., VERHOEVEN, T.R. and REIDER P.J., Improved Fischer Indole Reaction for the N,N-Dimethyltryptamines: Preparation of Synthesis of L-695,894, a Potent 5-HT_{1D} Receptor Agonist, *J. Org. Chem.*, 59, pp.

3738-3741, 1994.

- [32] LIU, Z.M., YANG, G.F. and QING, X.H., Syntheses and biological activities of novel diheterocyclic compounds containing 1,2,4-triazolo[1,5-]pyrimidine and 1,3,4-oxadiazole, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 76, pp. 1154-1158, 2001.
- [33] HOLLA, B.S., GONSALVES, R. and SHENOY, S., Synthesis and antibacterial studies of a new series of 1,2-bis(1,3,4-oxadiazol-2-yl)ethanes and 1,2-bis(4-amino-1,2,4-triazol-3-yl)ethanes, *Eur. J. Med. Chem.*, 35, pp. 267-271, 2000.
- [34] ABDEL, K.M., MOHGA, M.E. and NASSER S.A., Synthesis and Reactions of Some New Heterocyclic Carbohydrazides and Related Compounds as Potential Anticancer Agents, *Molecules*, 8, pp. 744-755, 2003.
- [35] ZARGHI, A., TABATABAI, S.A., FAIZI, M., AHADIAN, A. NAVABI, P., ZANGANEH, V. and SHAFIEE, A., Synthesis and anticonvulsant activity of new 2-substituted-5-(2-benzyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazoles, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 15, pp. 1863-1865, 2005.
- [36] JIN, L., CHEN, J., SONG, B., CHEN, Z., YANG, S., LI, Q., HU, D. and XU, R., Synthesis, structure, and bioactivity of N'-substituted benzylidene-3,4,5-trimethoxybenzohydrazide and 3-acetyl-2-substituted phenyl-5-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-2,3-dihydro-1,3,4-oxadiazole derivatives, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 16, 5036-5040, 2006.
- [37] LIU, F., LUO, X.-Q., SONG, B.-A., BHADURY, P.S., YANG, S., JIN, L.-H., XUE, W. and HU, D.-Y, Synthesis and antifungal activity of novel sulfoxide derivatives containing trimethoxyphenyl substituted 1,3,4-thiadiazole and 1,3,4-oxadiazole moiety, *Bioorg. Med. Chem.*, 16, pp. 3632-3640, 2008.
- [38] RAMALINGAM, T. and SATTUR, P.B., Synthesis and anti-inflammatory activity of benzal-3-pentadecylaryloxyalkyl carboxylic acid hydrazides and 2-benzalamino-5-(3'-pentadecylaryloxyalkyl)-1,3,4-oxadiazoles, *Eur. J. Med. Chem.*, 25, pp. 541-544, 1990.
- [39] NARGUND, L.V.G., REDDY, G.R.N. and HARIPRASAD, V., Antiinflammatory activity of substituted 1,3,4-Oxadiazoles, *J. Pharm. Sci.*, 83, pp. 246-248, 1994.
- [40] MISRA, U., HITKARI, K., SAXENA, A.K., GURTU, S. and SHANKAR, K., Biologically active indolylmethyl-1,3,4-oxadiazoles, 1,3,4-thiadiazoles, 4H-1,3,4-triazoles and 1,2,4-triazines, *Eur. J. Med. Chem.*, 31, pp. 629-634, 1996.
- [41] OMAR, F.A., MAHFOUZ, N.M. and RAHMAN M.A., Design, synthesis

- and antiinflammatory activity of some 1,3,4-oxadiazole derivatives, *Eur. J. Med. Chem.*, 31, pp. 819-825, 1996.
- [42] RANI, P., SRIVASTAVA, V.K. and KUMAR, A., Synthesis and anti-inflammatory activity of heterocyclic indole derivatives, *Eur. J. Med. Chem.*, 39, pp. 449-452, 2004.
- [43] AMIR, M. and SHIKHA, K., Synthesis and anti-inflammatory, analgesic, ulcerogenic and lipidperoxidation activities of some new 2-[(2,6-dichloroanilino)phenyl]acetic acid derivatives, *Eur. J. Med. Chem.*, 39, pp. 535-545, 2004.
- [44] FRANCO, O., ORGZALL, I., RECK, G., STOCKHAUSE, S. and SCHULZ B., Structure and high-pressure behavior of 2,5-di-(4-aminophenyl)-1,3,4-oxadiazole, *J. Phys. Chem. Solid.*, 66, pp. 994-1003, 2005.
- [45] BOUKLAH, M., HAMMOUTI, B., LAGRENÉE, M. and BENTISS, F., Thermodynamic properties of 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole as a corrosion inhibitor for mild steel in normal sulfuric acid medium, *Corros. Sci.*, 48, pp. 2831-2842, 2006.
- [46] KWAK, C.K., LEE, C.-H. and LEE, T.S., A new series of 2,5-bis(4-methylphenyl)-1,3,4-oxadiazole derivatives: their synthesis and fluorescence properties for anion sensors, *Tetrahedron Lett.*, 48, pp. 7788-7792, 2007.
- [47] QIAN, Y., LU, Z., LU, C., CHEN, Z. and CUI, Y., Synthesis and two-photon absorption properties of 2,5-bis[4-(2-arylvinyl)phenyl]-1,3,4-oxadiazoles, *Dyes and Pigments*, 75, pp. 641-646, 2007.
- [48] HEGELUND, F., LARSEN, R.W., AITKEN, R.A., AITKEN, K.M. and PALMER M.H., High-resolution infrared and theoretical study of four fundamental bands of gaseous 1,3,4-oxadiazole between 800 and 1600 cm^{-1} , *J. Mol. Spectros.*, 246, pp. 198-212, 2007.
- [49] HSU, S.-C., WHANG, W.-T. and CHAO, C.-S., Electroluminescence and electron transport characteristics of aromatic polyimides containing 1,3,4-oxadiazole moiety, *Thin Solid Films*, 515, pp. 6943-6948, 2007.
- [50] PAUL, P.K., HUSSIAN, S.A. and BHATTACHARJEE, D., Photophysical characterizations of 2-(4-biphenyl)-5 phenyl-1,3,4-oxadiazole in restricted geometry, *J. Lumin.*, 128, pp. 41-50, 2008.
- [51] SOULDOZI A. and RAMAZANI A., The reaction of (N-isocyanimino)triphenylphosphorane with benzoic acid derivatives: a novel synthesis of 2-aryl-1,3,4-oxadiazole derivatives, *Tetrahedron Lett.*, 48, pp. 1549-1551, 2007. Ayrıca IR grafikleri ve verileri Prof. Dr. Ali Ramazani tarafından özel iletişim ile sağlanmıştır.

- [52] XU, Z., LI, Y., MA, X., GAO, X. and TIAN, H., Synthesis and properties of iridium complexes based 1,3,4-oxadiazoles derivatives, *Tetrahedron*, 64, pp. 1860-1867, 2008.
- [53] TRIPATHI, P., PAL, A., JANCIK, V., PANDERY, A.K., SINGH, J. and SINGH N.K., Metal-assisted transformation of N-benzoyldithiocarbamate to 5-phenyl-1,3,4-oxadiazole-2-thiolinthe presence of ethylene diamine, and its first row transition metal complexes, *Polyhedron*, 26, pp. 2597-2602, 2007.
- [54] CHEN, L., YANG, C., QIN, J., GAO, J., YOU, H. and MA, H., Synthesis, structure, electrochemistry, photophysics and electroluminescence of 1,3,4-oxadiazole-based ortho-metalated iridium(III) complexes, *J. Organomet. Chem.*, 691, pp. 3519-3530, 2006.
- [55] UDAYAKUMAR, D. and ADHIKARI, A.V., Synthesis and characterization of novel conjugated copolymers containing 3,4-dialkoxy thiophene and 1,3,4-oxadiazole units, *Eur. Polym. J.*, 43, pp. 3488-3499, 2007.
- [56] TANG, H., SONG, N., GAO, Z., CHEN, X., FAN, X., XIANG, Q. and ZHOU, Q., Preparation and properties of high performance bis maleimide resins based on 1,3,4-oxadiazole-containing monomers, *Eur. Polym. J.*, 43, pp. 1313-1321, 2007.
- [57] TANG, H., SONG, N., GAO, Z., CHEN, X., FAN, X., XIANG, Q. and ZHOU Q., Synthesis and properties of 1,3,4-oxadiazole-containing high-performance bis maleimide resins, *Polymer*, 48, pp. 129-138, 2007.
- [58] RAUHUT, G. and PULAY, P., Transferable scaling factors for density functional derived vibrational force fields, *J. Phys. Chem.*, 99, pp.3093-3100, 1995.
- [59] LEE, S.Y. and BOO, B.H., Molecular structure and vibrational spectra of pyrrole and carbazole by density functional theory and conventional ab initio calculatios, *J. Phys. Chem.*, 100, pp. 15073-15078, 1996.
- [60] LEE S.Y., Molecular structure and vibrational spectra of biphenyl in the ground and the lowest triplet states. Density functional theory study, *Bull Korean Chem. Soc.*, 19, pp. 93-98, 1998.
- [61] ATALAY, Y., AVCI, D., BAŞOĞLU, A. and OKUR, İ., Molecular structure and vibrational spectra of melamine diborate by density functional theory and ab initio Hartree-Fock calculations, *J. Mol. Str. (Theochem)*, 713, pp. 21-26, 2005.
- [62] ATALAY, Y., UCUN, F., AVCI, D. and BAŞOĞLU, A., Vibrational spectra and molecular structure of chiral and racemic 4-phenyl-1,3-oxazolidin-2-one by density functional theory and ab initio Hartree-Fock

- calculations, *Spectrochim. Acta A*, 64, pp. 549-554, 2006.
- [63] ŞEKERCİ, M., ATALAY, Y., YAKUPHANOĞLU, F., AVCI, D. and BAŞOĞLU, A., A theoretical study on 1-(thiophen-2-yl-methyl)-2-(thiophen-2-yl)-1H-benzimidazole, *Spectrochim. Acta A*, 67, pp. 503-508, 2007.
- [64] PARR, R.G. and PEARSON, R.G., Absolute hardness: Companion parameter to absolute electronegativity, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, pp. 7512-7516, 1983.
- [65] PEARSON, R.G., Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory, *Pac. Natl. Acad. Sci., USA*, 83, pp. 8440-8441, 1986.
- [66] HURST, G.J.B., DUPUIS, M. and CLEMENTI, E., Ab initio analytic polarizability, first and second hyperpolarizabilities of large conjugated organic molecules: Applications to polyenes C₄H₆ to C₂₂ H₂₄, *J. Chem. Phys.*, 89, pp. 385-395, 1988.
- [67] PERRIN, E., PRASAD, P.N., MOUGENOT, P. and DUPUIS, M., Ab initio calculations of polarizability and second hyperpolarizability in benzene including electron correlation treated by Møller-Plesset theory, *J. Chem. Phys.*, 91, pp. 4728-4732, 1989.
- [68] CALABRESE, J.C., CHENG, L.-T., GREEN, J.C., MARDER, S.R. and TAM W., Molecular second-order optical nonlinearities of metallocenes, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, pp. 7227-7232, 1991.
- [69] CHENG, L.-T., TAM, W., MARDER, S.R., STIEGMAN, A.E., RIKKEN, G. and SPANGLER, C.W., Experimental investigations of organic molecular nonlinear optical polarizabilities. 2. A study of conjugation dependences, *J. Phys. Chem.*, 95, pp. 10643-10652, 1991.
- [70] ZHANG, C.-G., NICHOLS, J.A. and DIXON, D.A., Ionization potential, electron affinity, electronegativity, hardness, and electron excitation energy: Molecular properties from density functional theory orbital energies, *J. Phys. Chem. A*, 107, pp. 4184-4195, 2003.
- [71] XENIDES, D. and MAROULIS, G., Basis set and electron correlation effects on the first and second static hyperpolarizability of SO₂, *Chem. Phys. Lett.*, 319, 618-624, 2000.
- [72] HINCHLIFFE, A. and MACHADO, H.J.S., Density functional studies of molecular polarizabilities. 10. fulvenes and fulvalenes, *Int. J. Mol. Sci.*, 1, pp. 39-48, 2000.
- [73] ZHANG, P., XIA, B., ZHANG, Q., YANG, B., LI, M., ZHANG, G. and TIAN W., New 1,3,4-oxadiazole containing materials with the effective

leading substituents: The electrochemical properties, optical absorptions, and the electronic structures, *Synt. Met.*, 156, pp. 705-713, 2006.

- [74] WANG, Y.T., TANG, G.-M., MA, W.-Y. and WAN, W.-Z., Synthesis and characterization of two new coordination supramolecular structures from a versatile unsymmetric 5-(4-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole-2-thione (Hpot) ligand, *Polyhedron*, 26, pp. 782-790, 2007.
- [75] ATALAY, Y., YAKUPHANOĞLU, F., ŞEKERCI, M., AVCI, D. and BAŞOĞLU, A., Theoretical studies of molecular structure and vibrational spectra of 2-amino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole, *Spectrochim Acta A*, 64, pp. 68-72, 2006.
- [76] POPLE, J.A., SCOTT, A.P., WONG, M.W. and RADOM, L., Scaling factors for obtaining fundamental vibrational frequencies and zero-point energies from HF/6-31G* and MP2/6-31G* harmonic frequencies, *Isr. J. Chem.*, 33, pp. 345-350, 1993.
- [77] BAUSCHLICHER, C.W. and PARTRIDGE, H., A modification of the Gaussian-2 approach using density functional theory, *J. Chem. Phys.*, 103, pp. 1788-1791, 1995.
- [78] FORESMAN, J.B. and FRISCH, A., *Exploring chemistry with electronic structure methods*. 2nd ed., Gaussian Inc., Pittsburg, 1996.
- [79] SCOTT, A.P. and RADOM, L., Harmonic vibrational frequencies: An evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical scale factors, *J. Phys. Chem.*, 100, pp. 16502-16513, 1996.
- [80] WONG, M.W., Vibrational frequency prediction using density functional theory, *Chem. Phys. Lett.*, 256, pp. 391-399, 1996.
- [81] BYTHEWAY, I. and WONG, M.W., The prediction of vibrational frequencies of inorganic molecules using density functional theory, *Chem. Phys. Lett.*, 282, pp. 219-226, 1998.
- [82] JARAMILLO, J. and SCUSERIA, G.E., Performance of a kinetic energy density-dependent functional (VSXC) for predicting vibrational frequencies, *Chem. Phys. Lett.*, 312, pp. 269-276, 1999.
- [83] ANDERSSON, M.P. and UVDAL, P., New scale factors for harmonic vibrational frequencies using the B3LYP density functional method with the Triple- ξ Basis set 6-311+G(d,p), *J. Phys. Chem. A*, 109, pp. 2937-2941, 2005.
- [84] IRIKURA, K.K., JOHNSON, III R.D. and KACKER, R.N., Uncertainties in scaling factors for ab initio vibrational frequencies, *J. Phys. Chem. A*, 109, pp. 8430-8437, 2005.

- [85] MERRICK, J.P., MORAN, D. and RADOM, L., An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors, *J. Phys. Chem. A*, 111, pp. 11688-11700, 2007.
- [86] JENSEN, F., *Introduction to Computational Chemistry*, John-Wiley and Sons Inc.: New York, 1999.
- [87] SAUNDERS, V.R. and HILLIER, I.H., A "Level-Shifting" method for converging closed shell Hartree-Fock wave functions, *Int. J. Quantum Chem.*, 7, pp. 699-705, 1973.
- [88] PULAY, P., Convergence acceleration of iterative sequences. The case of scf iteration, *Chem. Phys. Lett.*, 73, 393-398, 1980.
- [89] SZABO, A. and OSTLUND, N.S., *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure*, see Section 3.4.1. Macmillan: New York, 1982.
- [90] ATKINS, P.W. and FRIEDMAN, R.S., *Molecular quantum mechanics*, Third Edition, Published in the United States by Oxford University Press Inc.: New York, 1997.
- [91] HIRST, D.M., *A computational approach to chemistry*, see Section 2.3, Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1990.
- [92] AVCI D., Melamin diborat molekülünün molekül yapısının ve titreşim frekanslarının teorik olarak incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniv. Fen Bil. Enst., Sakarya, 2005.
- [93] ZIEGLER, T., Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics, *Chem. Rev.*, 91, pp. 651-667, 1991.
- [94] HOHENBERG, P. and KOHN, W., Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev. B*, 136, pp. 864-871, 1964.
- [95] KOHN, W. and SHAM, L.J., Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev. A*, 140, pp. 1133-1138, 1965.
- [96] PARR, R.G. and YANG, W., *Density-functional theory of atoms and Molecules*, Oxford University Press: Oxford, 1989.
- [97] CRAMER, J.C., *Essential of computational chemistry: theories and models*, Second edition, John Wiley & Sons, Ltd.: pp. 266-267, USA, 2004.
- [98] BECKE, A.D., Density functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange, *J. Chem. Phys.*, 98, pp. 5648-5652, 1993.

- [99] MULLIKEN, R.S., Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I., *J. Chem. Phys.*, 23, pp. 1833-1840, 1955.
- [100] RAUK, A., *Orbital interaction theory of organic chemistry*, Second Ed. J. Wiley & Sons, Inc.: New York, 2001.
- [101] BOYS, S.F., Electronic wave functions. I. a general method of calculation for the stationary states of any molecular system, *Proc. R. Soc. A (London)*, 200, pp. 542-554, 1950.
- [102] HUZINAGA, S., Gaussian-Type Functions for Polyatomic Systems. I., *J. Chem. Phys.*, 42, pp. 1293-1302, 1965.
- [103] DUNNING, T.H., Gaussian Basis Functions for Use in Molecular Calculations. I. Contraction of (9s5p) Atomic Basis Sets for the First-Row Atoms, *J. Chem. Phys.*, 53, 2823-2833, 1970.
- [104] HEHRE, W.J., RADOM, L., SCHLEYER, P.v.R. and POPLE, J.A., *Ab initio molecular orbital theory*, John Wiley & Sons, Ltd.: New York, 1986.
- [105] BOYS, S.F. and BERNARDI, F., The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors, *Mol. Phys.*, 19, pp. 553-566, 1970.
- [106] GAUSS, J., *Molecular properties, published in modern methods and algorithms of quantum chemistry*, Proceedings. Second Edition, J. Grotendorst (Ed.), John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series, Vol. 3, ISBN 3-00-005834-6, pp. 541-592, 2000.
- [107] SCHLEGEL, H.B., In *modern electronic structure theory*, D. Yarkony (Ed.), World Scientific, Singapore, p. 459, 1995.
- [108] MILLS, I.M., In *modern spectroscopy: modern research*, K.N. Rao, C.W. Mathews, Eds., Academic Press, New York, p. 115, 1972.
- [109] FLYGARE, W.H., *Molecular structure and dynamics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1978.
- [110] WELTNER, W., Jr., *Magnetic atoms and molecules*, Dover, New York, 1989.
- [111] ABRAGAM, A., *The principles of nuclear magnetic resonance*, Oxford University Press, Oxford, 1961.
- [112] MILLS, I., CVITAS, T., HOMANN, K., KALLAY, N. and KUCHITSU K., *Quantities, units and symbols in physical chemistry*, Blackwell, Oxford, p. 119, 1993.

- [113] KUTZELNIGG, W., Ab initio calculation of molecular properties, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 202, pp. 11-61, 1989.
- [114] KUTZELNIGG, W., Theory of magnetic susceptibilities and NMR chemical shifts in terms of localized quantities, *Isr. J. Chem.*, 19, pp. 193-200, 1980.
- [115] SCHINDLER, M. and KUTZELNIGG, W., Theory of magnetic susceptibilities and NMR chemical shifts in terms of localized quantities. II. Application to some simple molecules, *J. Chem. Phys.*, 76, pp. 1919-1933, 1982.
- [116] HANSEN, A.E. and BOUMAN, T.D., Localized orbital/local origin method for calculation and analysis of NMR shieldings. Applications to ^{13}C shielding tensors, *J. Chem. Phys.*, 82, pp. 5035-5047, 1985.
- [117] HAMEKA, H.F., On the nuclear magnetic shielding in the hydrogen molecule, *Mol. Phys.*, 1, pp. 203-215, 1958.
- [118] HAMEKA, H.F., Relationship between proton shielding constants and electric dipole moments in the hydrogen halides, *Mol. Phys.*, 2, pp. 64-74, 1959.
- [119] DITCHFIELD, R., Self-consistent perturbation theory of diamagnetism I. A gauge-invariant LCAO method for N.M.R. chemical shifts, *Mol. Phys.*, 27, pp. 789-807, 1974.
- [120] WOLINSKI, K., HINTON, J.F. and PULAY, P., Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, pp. 8251-8260, 1990.
- [121] BOYS, F., Construction of some molecular orbitals to Be approximately invariant for changes from one molecule to another, *Rev. Mod. Phys.*, 32, pp. 296-299, 1960.
- [122] FOSTER, J.M. and BOYS, S.F., Canonical configurational interaction Procedure, *Rev. Mod. Phys.*, 32, pp. 300-302, 1960.
- [123] EDMINSTON, C. and RUEDENBERG, K., Localized atomic and molecular orbitals, *Rev. Mod. Phys.*, 35, pp. 457-464, 1963.
- [124] PULAY, P., HINTON, J.F. and WOLINSKI K., In nuclear magnetic shieldings and molecular structure, TOSSELL J.A., Ed., Kluwer, Dordrecht, p. 243, 1993.
- [125] PULAY, P., Derivative methods in quantum chemistry, *Adv. Chem. Phys.*, 69, pp. 241-286, 1987.

- [126] GAUSS, J., Effects of electron correlation in the calculation of nuclear magnetic resonance chemical shifts, *J. Chem. Phys.*, 99, pp. 3629-3643, 1993.
- [127] KEITH, T.A. and BADER, R.F.W., Calculation of magnetic response properties using a continuous set of gauge transformations, *Chem. Phys. Lett.*, 210, pp. 223-231, 1993.
- [128] GAUSS, J. and STANTON, J.F., Coupled-cluster calculations of nuclear magnetic resonance chemical shifts, *J. Chem. Phys.*, 103, pp. 3561-3578, 1995.
- [129] KEITH, T.A. and BADER, R.F.W., Calculation of magnetic response properties using atoms in molecules, *Chem. Phys. Lett.*, 194, pp. 1-8, 1992.
- [130] KEITH, T.A. and BADER, R.F.W., Topological analysis of magnetically induced molecular current distributions, *J. Chem. Phys.*, 99, pp. 3669-3682, 1993.
- [131] KEITH, T.A. and BADER, R.F.W., Properties of atoms in molecules: Magnetic Susceptibilities, *J. Chem. Phys.*, 99, pp. 3683-3693, 1993.
- [132] CHEESEMAN, J.R., TRUCKS, G.W., KEITH, T.A. and FRISCH, M.J., A comparison of models for calculating nuclear magnetic resonance shielding tensors, *J. Chem. Phys.*, 104, pp. 5497-5509, 1996.
- [133] BECKE, A.D., A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules, *J. Chem. Phys.*, 88, pp. 2547-2553, 1988.
- [134] HEHRE, W.J., STEWART, R.F. and POPLE, J.A., Self-consistent molecular-orbital methods. I. Use of Gaussian expansions of Slater-type atomic orbitals, *J. Chem. Phys.*, 51, pp. 2657-2664, 1969.
- [135] WACHTERS, A.J.H., Gaussian basis set for molecular wavefunctions containing third-row atoms, *J. Chem. Phys.*, 52, pp. 1033-1036, 1970.
- [136] DITCHFIELD, R., HEHRE, W. J. and POPLE, J. A., Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic Molecules, *J. Chem. Phys.*, 54, pp. 724-728, 1971.
- [137] HEHRE, W. J., DITCHFIELD, R. and POPLE, J. A., Self—consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of Gaussian—type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules, *J. Chem. Phys.*, 56, pp. 2257-2261, 1972.
- [138] DILL, J.D., POPLE, J.A., Self-consistent molecular orbital methods. XV. Extended Gaussian-type basis sets for lithium, beryllium, and boron, *J.*

- Chem. Phys., 62, pp. 2921-2923, 1975.
- [139] KRISHNAN, R.S., BINKLEY, J.S., SEEGER, R. and POPLE, J.A., Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions, *J. Chem. Phys.*, 72, pp. 650-654, 1980.
- [140] MCLEAN, A.D. and CHANDLER, G.S., Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11-18, *J. Chem. Phys.*, 72, pp. 5639-5648, 1980.
- [141] BINKLEY, J.S., POPLE, J.A. and HEHRE, W.J., Self-consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, pp. 939-947, 1980.
- [142] FRANCL, M.M., PIETRO, W.J., HEHRE, W.J., BINKLEY, J.S., GORDON, M.S., DEFREES D.J. and POPLE J.A., Self-consistent molecular orbital methods. XXIII.A polarization-type basis set for second-row elements, *J. Chem. Phys.*, 77, pp. 3654-3665, 1982.
- [143] PIETRO, W.J., FRANCL, M.M., HEHRE, W.J., DEFREES, D.J., POPLE, J.A. and BINKLEY, J.S., Self-consistent molecular orbital methods. 24. Supplemented small split-valence basis sets for second-row elements, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, pp. 5039-5048, 1982.
- [144] GORDON, M.S., BINKLEY, J.S., POPLE, J.A., PIETRO, W.J. and HEHRE, W.J., Self-consistent molecular-orbital methods. 22. Small split-valence basis sets for second-row Elements, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, pp. 2797-2803, 1982.
- [145] CLARK, T., CHANDRESHAKAR, J., SPITZNAGEL, G.W. and SCHLEYER, P.V.R., Efficient diffuse function-augmented basis sets for anion calculations. III. The 3-21G basis set for first-row elements, lithium to fluorine, *J. Comput. Chem.*, 4, pp. 294-301, 1983.
- [146] FRISCH, M.J., POPLE, J.A. and BINKLEY, J.S., Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets, *J. Chem. Phys.*, 80, pp. 3265-3269, 1984.
- [147] RASSOLOV, V.A., POPLE, J.A., RATNER, M.A. and WINDUS, T.L., 6-31G* basis set for atoms K through Zn, *J. Chem. Phys.*, 109, pp. 1223-1229, 1998.
- [148] KODAIRA, T., WATANABE, A., ITO, O., MATSUDA, M., CLAYS, K. and PERSOONS, A., Hyper-Rayleigh scattering studies of an ionic species solvent effect on hyperpolarizability of 1-anilino-naphthalene-8-sulfonic acid ammonium salt, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93, pp. 3039-3044, 1997.
- [149] CLAYS, K. and PERSOONS, A., Hyper-Rayleigh scattering in solution,

- Phys. Rev. Lett., 66, pp. 2980-2983, 1991.
- [150] KRISHNAN, A., PAL, S.K., NANDAKUMAR, P., SAMUELSON, A.G. and DAS, P.K., Ferrocenyl donor-organic acceptor complexes for second order nonlinear optics, Chem. Phys., 265, pp. 313-322, 2001.
- [151] ORR, B.J. and WARD, J.F., Perturbation theory of the non-linear optical polarization of an isolated system, Mol. Phys., 20, pp. 513-526, 1971.
- [152] BUCKINGHAM, A.D., Permanent and induced molecular moments and long-range intermolecular forces, Adv. Chem. Phys., 12, pp. 107-142, 1967.
- [153] MAROULIS, G., Hyperpolarizability of H₂O, J. Chem. Phys., 94, pp. 1182-1190, 1991.
- [154] HINCHLIFFE, A. and SOSCÚN M., H.J., Ab initio studies of the dipole Polarizabilities of conjugated molecules. Part 2. Monocyclic azines, J. Mol. Struct. (Theochem), 304, pp. 109-120, 1994.
- [155] HINCHLIFFE, A. and SOSCÚN M., H.J., Ab initio studies of the dipole Polarizabilities of conjugated molecules Part 5. The five membered heterocyclics C₄H₄E (E = BH, AlH, CH₂, SiH₂, NH, PH, O and S), J. Mol. Struct. (Theochem), 331, pp. 109-125, 1995.
- [156] SUGINO, T., KAMBE, N., SONODA, N., SAKAGUCHI, T. and OHTA, K., Ab initio molecular orbital calculations of the static polarizabilities of xanthone analogues, Chem. Phys. Lett., 251, pp. 125-131, 1996.
- [157] KAMADA, K., UEDA, M., NAGAO, H., TAWA, K., SUGINO, T., SHMIZU, Y. and OHTA, K., Molecular design for organic nonlinear optics: polarizability and hyperpolarizabilities of furan homologues investigated by ab initio molecular orbital method, J. Phys. Chem. A, 104, pp. 4723-4734, 2000.
- [158] FRISCH, M.J., TRUCKS, G.W., SCHLEGEL, H.B., SCUSERIA, G.E., ROBB, M.A., CHEESEMAN, J.R., ZAKRZEWSKI, V.G., MONTGOMERY, J.A., Jr., STRATMANN, R.E., BURANT, J.C., DAPPRICH, S., MILLAM, J.M., DANIELS, A.D., KUDIN, K.N., STRAIN, M.C., FARKAS, O., TOMASI, J., BARONE, V., COSSI, M., CAMMI, R., MENNUCCI, B., POMELLI, C., ADAMO, C., CLIFFORD, S., OCHTERSKI, J.W., PETERSSON, G.A., AYALA, P.Y., CUI, Q., MOROKUMA, K., SALVADOR, P., DANNENBERG, J.J., MALICK, D.K., RABUCK, A.D., RAGHAVACHARI, K., FORESMAN, J.B., CIOŚŁOWSKI, J., ORTIZ, J.V., BABOUL, A.G., STEFANOV, B.B., LIU, G., LIASHENKO, A., PISKORZ, P., KOMAROMI, I., MARTIN, R.L., FOX, D.J., KEITH, T., AL-LAHAM, M.A., PENG, C.Y., NANAYAKKARA, A., CHALLACOMBE, M., GILL, P.M.W., JOHNSON, B., CHEN, W., WONG, M.W., ANDRES, J. L.,

- GONZALEZ, C., HEAD-GORDON, M., REPLOGLE, E.S. and POPLE, J.A., Gaussian 98, Revision A.9, Inc., Pittsburgh PA, 2001.
- [159] CHANDRA, A.K. and UCHIMARU, T., Hardness profile: A critical study, *J. Phys. Chem. A*, 105, pp. 3578-3582, 2001.
- [160] NYGAARD, U., NIELSEN, J.T., KIRCHHEINER, J., MALTESEN, G., RASTRUP-ANDERSEN J., SØRENSEN G.O, Microwave spectra of isotopic pyrroles. Molecular structure, dipole moment, and ¹⁴N quadrupole coupling constants of pyrrole, *J. Mol. Struct.*, 3, pp. 491-506, 1969.
- [161] BALDRIDGE, K.K. and GORDON, M.S., Potentially aromatic metallocycles, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, pp. 4204-4208, 1988.
- [162] BAK, B., CHRISTENSEN, D., DIXON, W.B., HANSEN-NYGAARD, L., RASTRUP-ANDERSEN, J., SCHOTTLÄNDER, M., The complete structure of furan, *J. Mol. Struct.*, 9, pp. 124-129, 1962.
- [163] BAK, B., CHRISTENSEN, D., HANSEN-NYGAARD, L., RASTRUP-ANDERSEN, J., The structure of thiophene, *J. Mol. Struct.*, 7, pp. 58-63, 1961.
- [164] LAZZERETTI, P., TOSSEL, J.A., Coupled Hartree-Fock calculations of the electric dipole polarizability and first hyperpolarizability of some "inorganic benzenes", *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 236, pp. 403-410, 1991.
- [165] HINCHLIFFE, A. and SOSCÚN M., H.J., Ab initio studies of the dipole polarizabilities of conjugated molecules Part 4. The dipole polarizability and first hyperpolarizability of o-benzyne and related molecules, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 313, pp. 265-273, 1994.
- [166] FRISCH, A., DENNINGTON, II R.D., KEITH, T.A., MILLAM, J., NIELSEN, A.B., HOLDER, A.J. and HISCOCKS J., Gauss View version 4.1 User Manual, Gaussian Inc., Wallingford, CT, USA, 2007.
- [167] ATALAY, Y., AVCI, D. and BAŞOĞLU, A., Linear and non-linear optical properties of some donor-acceptor oxadiazoles by ab initio Hartree-Fock calculations, *Struct. Chem.*, 19, pp. 239-246, 2008.
- [168] CHAMPAGNE, B. and ÖHRN, Y., Modeling vibrational spectroscopies, *Int. J. Quant. Chem.*, 104, pp. 487-488, 2005.
- [169] AVCI, D. and ATALAY, Y., Theoretical analysis of vibrational spectra and scaling-factor of 2-aryl-1,3,4-oxadiazole derivatives, *Int. J. Quant. Chem.*, 109, pp. 328-341, 2009.
- [170] FRISCH, A., NIELSEN, A.B. and HOLDER, A.J., Gauss View User

Manual, Gaussian Inc., Pittsburg, 2001.

- [171] PALAFOX, M.A., GILL, M., NUNEZ, N.J., RASTOGI, V.K., MITTAL, L. and SAHARMA, R., Scaling-factors for the prediction of vibrational spectra. I. benzene molecule, *Int. J. Quant. Chem.*, 103, pp. 394-421, 2005.
- [172] CHESNUT, D.B., In reviews in computational chemistry, VCH Publishers: New York, ch. 5: p. 245, 1996.
- [173] de DIOS, A.C., Ab initio calculations of the NMR chemical shift, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 29, pp. 229-278, 1996.
- [174] FORSYTH, D.A. and SEBAG, A.D., Computed ^{13}C NMR chemical shifts via empirically scaled GIAO shieldings and molecular mechanics geometries conformation and configuration from ^{13}C shifts, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, pp. 9483-9494, 1997.
- [175] HELGAKER, T., JASZUNSKI, M. and RUUD, K., Ab Initio methods for the calculation of NMR shielding and indirect spin-spin coupling constants, *Chem. Rev.*, 99, pp. 293-352, 1999.
- [176] CASANOVAS, J., NAMBA, A.M., LEON, S., AQUINO, G.K.B., da SILVA, G.V.J. and ALEMAN, C., Calculated and experimental NMR chemical shifts of p-menthane-3,9-diols. A combination of molecular dynamics and quantum mechanics to determine the structure and the solvent effects, *J. Org. Chem.*, 66, pp. 3775-3782, 2001.
- [177] SEBAG, A.B., FORSYTH, D.A. and PLANTE, M.A., Conformation and configuration of tertiary amines via GIAO-derived ^{13}C NMR chemical shifts and a multiple independent variable regression analysis, *J. Org. Chem.*, 66, pp. 7967-7973, 2001.
- [178] ATALAY, Y., BAŞOĞLU, A. and AVCI, D., Molecular structure, IR and NMR spectra of 2,6 distyrylpyridine by density functional theory and ab initio Hartree-Fock calculations, *Spectrochim Acta A*, 69, pp. 460-466, 2008.
- [179] AVCI, D. and ATALAY, Y., Effects of different GIAO and CSGT models and basis sets on 2-aryl-1,3,4-oxadiazole derivatives, *Struct. Chem.*, in press, 2009.
- [180] OKAZAKI, T. and LOALI, K.K., Theoretical (DFT, GIAO-NMR, NICS) study of carbocations ($\text{M}+\text{H}^+$), dications (M^{2+}) and dianions (M^{2-}) from dihydro-dicyclopenta[ef,kl]heptalene (dihydro-azupyrene), dihydro-dicyclohepta[ed,gh]pentalene, and related bridged [14]annulenes, *Org. Biomol. Chem.*, 3, pp. 286-294, 2005.
- [181] MAKAROV, A.Y., BAGRYANSKAYA, I.Y., BLOCKHUYS, F., VAN

- ALSENOY, C., GATILOV, Y.V., KNYAZEV, V.V., MAKSIMOV, A.M., MIKHALINA, T.V., PLATONOV, V.E., SHAKIROV, M.M. and ZIBAREV, A.V., Fluorinated 1,3,4,5-tetrahydro-2,4-benzodithiadiazines-A Synthetic, Structural and Theoretical Study, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (1), pp. 77-88, 2003.
- [182] JACKMAN, L.M. and STERNHELL, S., *Application of nuclear magnetic resonance spectroscopy in organic chemistry*, Pergamon Press, Oxford, p. 456, 1969.
- [183] EWING, D.F., ^{13}C substituent effects in mono-substituted benzenes, *Org. Magn. Reson.*, 12, pp. 499-524, 1979.

ÖZGEÇMİŞ

Davut Avcı, 01.09.1979'da Nazilli'de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Nazilli'de tamamladı. 1999 yılında başladığı Süleyman Demirel Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü 2003 yılında bitirdi. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Fizik Anabilim Dalında başladığı yüksek lisans eğitimi sırasında, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. 2005 yılında 'Melamin Diborat Molekülünün Molekül Yapısının ve Titreşim Frekanslarının Teorik Olarak İncelenmesi' konulu tezi ile yüksek lisans eğitimini tamamladı. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Fizik Anabilim Dalında doktora eğitimine başladı. Halen Sakarya Üniversitesi Fizik Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.