

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

**4-METİLAMİNO BENZOİK ASİT MOLEKÜLÜ VE TÜREVLERİNİN
LİNEER VE LİNEER OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİ, YAPISAL
PARAMETRELERİ VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK
OLARAK İNCELENMESİ**

BURCU ÖZCAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Güventürk UĞURLU

OCAK-2014

KARS

T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Atom ve Moleküler Fiziği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi, Burcu ÖZCAN'ın Yrd. Doç. Dr. Güventürk UĞURLU'nun danışmanlığında yüksek lisans tezi olarak hazırladığı "4-Metilamino benzoik asit molekülü ve türevlerinin lineer ve lineer olmayan optik özellikleri, yapısal parametreleri ve elektronik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi" adlı bu çalışma, yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından Lisansüstü Eğitim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy birliği ile kabul edilmiştir.

14.01/2014

Adı ve Soyadı

İmza

Başkan: Prof. Dr. Mevlüt KARABULUT

Üye: Yrd. Doç. Dr. Güventürk UĞURLU

Üye: Yrd. Doç. Dr. Kıvılcım ŞENDİL



Bu tezin kabulü Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun .../.../2014 gün ve Sayılı karar ile onaylanmıştır.

Doç. Dr. Muzaffer ALKAN
Enstitü Müdürü

Önsöz

Bu çalışma Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Atom ve Moleküler Fiziği Anabilim dalında yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır.

Tez çalışmamda en büyük emeği geçen, yoğun çalışmalarından bana zaman ayırarak derin bilgilerinden faydalanma fırsatı veren, öğrencisi olmaktan her zaman gurur duyduğum, değerli bilim adamı, Sayın Yrd. Doç. Dr. Güventürk UĞURLU' ya en içten teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarında benden yardımlarını esirgemeyen yüksek lisans arkadaşlarıma da teşekkürlerimi sunarım. Bana her zaman olduğu gibi bu çalışmada da maddi ve manevi desteğini, sevgisini ve yardımlarını esirgemeyen aileme özellikle de canım babam Mustafa Özcan'a ve biricik kardeşlerim Ebru, Emel, Enver Faruk Özcan'a teşekkürlerimi sunarım.

Kars-2014

Burcu ÖZCAN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1.GİRİŞ	1
2.TEMEL BİLGİLER	2
2.1 Moleküler Modelleme	3
2.1.1. Moleküler Mekanik Metotlar	3
2.1.2. Elektronik Yapı Metotları	3
2.1.2.1. Yarı Deneysel Metotlar	4
2.1.2.2. Ab Initio Metotlar	4
2.2. Varyasyon Metodu	5
2.3.Hartree Fock Metodu.....	7
2.4.Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)	11
2.5. Geometrik Optimizasyon	13
2.6.Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Optik Özellikler	15
2.7.Temel Setler	17
3.MATERYAL VE METOT	19
3.1 Metot.....	19
3.2 Materyal	20
4.HESAPLAMA SONUÇLARI	22

4.1. Yapısal Parametreler.....	22
4.2. Potansiyel Enerji Yüzeyi (PES)	24
4.3. HOMO LUMO Enerji Farkı	29
4.4. İndüklenmiş Dipol Moment	33
4.5. Polarizebilite ve Hiperpolarizebilite	34
4.6. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP)	35
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	37
KAYNAKLAR	40
ÖZGEÇMİŞ	46
EKLER.....	47

ÖZET

Bu çalışmada, 4-metil amino benzoik asit ve türevlerinin yapısal parametreleri, elektronik enerjileri, dipol momentleri, en yüksek moleküler orbital (HOMO), en düşük boş moleküler orbital (LUMO) enerjileri, polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri hem DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) hem de HF/6-311++G(d,p) modelleri ile GAUSSIAN 05W paket programında hesaplatıldı. Molekülün potansiyel enerji yüzeyi (PES), geometrik parametreleri, elektronik enerjisi ve dipol momenti, polarizebilite, hiperpolarizebilite gibi doğrusal olmayan optik özellikleri analiz edildi. Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzey haritası elde edilmiştir. Elde edilen moleküler elektrostatik potansiyel haritalarıyla moleküldeki elektrofilik ve nükleofilik bölgeler belirlendi.

2014, 55 sayfa

Anahtar Kelimeler: Moleküler Modelleme, DFT, HF, HOMO-LUMO, Polarizebilite, Hiperpolarizebilite

ABSTRACT

In this study, the structural parameters, the electronic energy, the dipole moment (μ), the highest occupied molecular orbital (HOMO) energy, the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy, the polarizability (α), hyperpolarizability (β) values of 4-(methyl amino) benzoic acid molecule and its derivatives were calculated using both DFT B3LYP/6-311++G (d,p) and HF/6-311++G(d,p) methods with the GAUSSIAN 05W program package. The potential energy surface (PES), geometrical parameters, the electronic energy and the non-linear optical properties such as dipole moment, polarizability and hyperpolarizability of the title molecule were analyzed. Molecular electrostatic potential (MEP) surface maps of studied molecules were obtained. The electrophilic and the nucleophilic regions on the molecules studied were determined with these obtained MEP surface maps.

2014,55 page

Keywords: Molecular modeling, DFT, HF, HOMO-LUMO, polarizability, hyperpolarizability

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

1.Simgeler

E	Hamiltonyen işlemcisi öz değeri
ψ	Dalga fonksiyonu
F	Fock operatörü
ϕ_μ	Atomik orbital
ρ	Elektron yoğunluğu
$C_{\mu i}$	Moleküler orbital açılım katsayısı
E^T	Kinetik enerji
E^V	Potansiyel enerji
E^J	Elektron- elektron itme enerjisi
E^{XC}	Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi
\vec{E}	Dış elektrik alan
α_{ij}	Polarizebilite tensörü
β_{ijk}	Hiperpolarizebilite tensörü
μ	Dipol moment
Å	Angstrom

2.Kısaltmalar

a.u	Atomik birim
HF	Hartree Fock
DFT	Yoğunluk Fonksiyon Teoremi
B3LYP	LYP korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu
HOMO	En yüksek dolu moleküler orbital
LUMO	En düşük boş moleküler orbital
MO	Moleküler orbital
LCAO	Atomik orbitallerin lineer kombinasyonu
LDA	Yerel yoğunluk fonksiyonu yaklaşımı
GGA	Genelleştirilmiş grandyent yaklaşımları
SCF	Öz uyumlu alan
PES	Potansiyel Enerji Yüzeyi
MEP	Moleküler Elektrostatik Potansiyel

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 3.1 4-(metilamino) benzoik asit molekülü.	20
Şekil 3.2 4-(etilideneamino) benzoik asit molekülü.	21
Şekil 3.3 4-(etilamino) benzoik asit molekülü.	21
Şekil 4.1 4-(metilamino) benzoik asit molekülünün dihedral açılarının gösterimi.	24
Şekil 4.2 4-(etilideneamino) benzoik asit molekülünün dihedral açılarının gösterimi... 25	25
Şekil 4.3 4-(etilamino) benzoik asit molekülünün dihedral açılarının gösterimi.	25
Şekil 4.4 4-(metilamino) benzoik asit molekülünün enerjiye bağlı dihedral açının değişiminin 3 boyutlu grafiği. (Potansiyel Enerji Yüzeyi (PES)).	25
Şekil 4.5 4-(etilideneamino) benzoik asit molekülünün enerjiye bağlı dihedral açının değişiminin 3 boyutlu grafiği. (Potansiyel Enerji Yüzeyi (PES)).	26
Şekil 4.6 4-(etilamino) benzoik asit molekülünün enerjiye bağlı dihedral açının değişiminin 3 boyutlu grafiği. (Potansiyel Enerji Yüzeyi (PES)).	26
Şekil 4.7 4-(metilamino) benzoik asit molekülünün HF/6-311++g(d,p) metodunda HOMO-LUMO yüzey şekli.....	30
Şekil 4.8 4-(metilamino) benzoik asit molekülünün B3LYP/6-311++g(d,p) metodunda HOMO-LUMO yüzey şekli.....	31
Şekil 4.9 4-(etilideneamino) benzoik asit molekülünün HF/6-311++g(d,p) metodunda HOMO-LUMO yüzey şekli.....	31
Şekil 4.10 4-(etilideneamino) benzoik asit molekülünün B3LYP/6-311++g(d,p) metodunda HOMO-LUMO yüzey şekli.....	32
Şekil 4.11 4-(etilamino) benzoik asit molekülünün HF/6-311++g(d,p) metodunda HOMO-LUMO yüzey şekli.....	32
Şekil 4.12 4-(etilamino) benzoik asit molekülünün B3LYP/6-311++g(d,p) metodunda HOMO-LUMO yüzey şekli.....	33
Şekil 4.13 4-(metilamino) benzoik asit molekülünün HF,B3LYP sırasıyla, MEP haritaları.	36

Şekil 4.14 4-(etilideneamino) benzoik asit molekülünün HF,B3LYP sırasıyla, MEP haritaları.	36
Şekil 4.15 4-(etilamino) benzoik asit molekülünün HF,B3LYP sırasıyla, MEP haritaları.	37

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 4.1 Denge durumu elektronik enerji (a.u) değerleri.....	23
Çizelge 4.2 Denge durumu dipol moment ($\mu(D)$) değerleri.....	23
Çizelge 4.3 4-(etilamino) benzoik asit molekülünün optimize edilmiş geometrik parametrele	23
Çizelge 4.3 4-(Metilamino) benzoik asit molekülünün adım sayısına bağlı dihedral açı değerleri.....	27
Çizelge 4.4 4-(etilideneamino) benzoik asit molekülünün adım sayısına bağlı dihedral açı değerleri.....	28
Çizelge 4.5 4-(Etilamino) Benzoik Asit Molekülünün Adım Sayısına Bağlı Dihedral Açı Değerleri.....	29
Çizelge 4. 6. Denge durumu HOMO-LUMO enerji farkı ($\Delta E(eV)$) değerleri.....	30
Çizelge 4.7 6-311++G(d,p) temel setindeki denge durumunda polarizebilite ($\alpha(a.u)$) ve hiperpolarizebilite ($\beta(a.u)$) değerleri.....	34

1.GİRİŞ

Doğadaki bütün canlı ve cansız maddelerin atomların aralarında kimyasal bağlar yaparak bir araya gelmeleri ile molekül adı verilen atom topluluklarından ve moleküllerin uç uca eklenmesi, bazı durumlarda çapraz bağlaması sureti ile elde edilen polimerlerden oluştukları bilinmektedir[1]. Maddelerin özellikleri, onları oluşturan moleküllerin özelliklerine bağlıdır. Bir molekülün özellikleri yapısında bulunan atomlara ve bağlara bağlı olduğuna göre, özellikler ile yapı birbiri ile bağlantılıdır. Bir maddenin yapısında değişiklik yapılarak, o maddenin özellikleri değiştirilebilir[2-4].

Bu amaçla, 4- (metil amino) benzoik asit ya da para- amino benzoik asit de denilen (p- amino benzoik asit (PABA)) ve onun türevleri yıllardır çalışılmakta olup, hakkında pek çok teorik ve deneysel çalışma yayımlanmıştır[5-6].

B_{10} Vitamini ya da R faktörü olarak adlandırılan p- amino benzoik asidin folik asitlerin parçası olduğu bulunmuştur. Bu bileşiğin folik asit sentezleme yeteneğine sahip insan vücudu ve bazı hayvanlar için büyüme faktörü olarak ve bazı bakteriler için provitamin olarak davrandığı düşünülür[7]. 4- (metil amino) benzoik asit ya da p- amino benzoik asit (PABA), güneş ışığındaki zararlı ışınları süzmek için kozmetik üretiminde güneş kremine katkı maddesi olarak kullanılmaktadır[7-8]. Şuan tıp uygulamalarında bazı hastalıkların teşhis ve tedavisinde kullanılmaktadır[7]. 4- (metil amino) benzoik asit ve onun türevleri boya sanayisinde yeni boyaların sentezlenmesi için öncül madde olarak kullanılır. 4- (metil amino) benzoik asit ile ilgili teorik ve deneysel pek çok çalışma vardır[9-12].

Bu çalışmamızda, GAUSSIAN 09 paket programında, Hartree-Fock (HF) ve yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak 4- (metilamino) benzoik asit molekülünün kendisi ve türevleri, geometrik optimizasyon durumlarına getirilmiş ve bunların yapısal parametreleri, elektronik enerji, dipol moment, polarizebilite, hiperpolarizebilite ve HOMO-LUMO değerleri, potansiyel enerji

yüzeyleri (PES), moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzey haritaları hesaplanmıştır.

2.TEMEL BİLGİLER

Kuantum teorisinin gelişmesiyle, kuantum kanunları, atom ve molekül sistemleri üzerine uygulanmaya başlanmıştır. Kuantum mekaniği ile bir molekül sisteminin enerjisini ve diğer özelliklerini hesaplamak için, bu sisteme ait Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekmektedir. Ancak, Schrödinger denkleminin tam çözümünü tek parçacıklı sistemler için mümkün olup, sadece Hidrojen atomu için tam çözümü mevcuttur. Çok parçacıklı sistemler için, Schrödinger denkleminin tam çözümü yapılamamaktadır. Bundan dolayı çok elektronlu sistemlerde Schrödinger denkleminin çözülebilmesi için matematiksel yaklaşımlar kullanılarak bazı yaklaşık çözüm metotları geliştirilmiştir. Bu yaklaşık çözüm metotları kullanılarak yapılan hesaplama sonuçlarındaki farklılıklar, yapılan farklı matematiksel yaklaşımlardan kaynaklanmaktadır. Bu yaklaşık metotlardan bazıları;

1- Moleküler mekanik metotlar

2-Elektronik yapı metotları

- Yarı-deneysel (Semi-empirical) metotlar,
- Ab initio moleküler orbital metotları

Bu metotlardan ab initio metotları, yaygın olarak kullanılmaktadır. Ab initio metotlarında, diğer metotlardan farklı olarak, hesaplama yapılan sistemlerde ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi ve hızı gibi temel fiziksel değerler hariç, deneysel değerler kullanılmaz[13,14].

2.1 Moleküler Modelleme

İnsanoğlu, geçmişten beri bilimsel açıdan sürekli bir gelişim göstermektedir. Bilimsel gelişmeler içinde materyal kullanımı ve seçimi çok önemlidir. Kullandığımız materyal ne kadar uygunsa sonuca o kadar kolay gidebiliriz. Sonuçlar da gerçek değerlerine o kadar yakın olur. Deneme yanılma ile materyal üretiminde pek olumlu gelişmeler sağlamak mümkün değildi ve çok zaman alıcıydı. Dolayısıyla herhangi bir sonucun garantisi de yoktu ve pahalı bir yöntemdir. Bilim, fiziksel evrenin tüm yönlerini bir modelleme yaparak inceler. Modellerden biri de moleküler modellemedir[15].

Moleküler modelleme, bir molekülün fiziksel, kimyasal, biyolojik özelliklerinin fizik yasalarından hareketle ve bilgisayar yardımı ile hesaplanmasına denir[16].

2.1.1. Moleküler Mekanik Metotlar

Moleküler mekanik metodu, herhangi bir molekülün toplam potansiyel enerjisinin minimum olduğu molekül yapısını bulmak için kullanılan hesaplama yöntemidir. Moleküler mekanik hesaplarında elektronlar dikkate alınmadan, molekülü oluşturan atomlar birer kütle ve aralarındaki kimyasal bağlar ise bu kütleleri bağlayan yaylar gibi düşünülerek sistem temsil edilmeye çalışılır[15-17].

2.1.2. Elektronik Yapı Metotları

Elektronik yapı yöntemleri hesaplamalarında, klasik fizik yasaları yerine, kuantum mekanik yasalarını kullanılmaktadır. Kuantum mekaniği bir molekülün enerjisinin ve diğer birçok özelliğinin Schrödinger denkleminin üzülmesi ile elde edilebileceği düşüncesi üzerine kurulduğundan, bu yöntemler sistemin ilgili Schrödinger denkleminin üzülmesi üzerine işlemektedir. Ancak Schrödinger denkleminin büyük moleküller için

günümüzde kesin ve tam bir çözümü henüz mümkün olmadığından, bu yöntemler bazı yaklaşımlar yaparak bu denklemin yaklaşık çözümünü bulurlar. Elektronik yapı yöntemleri yarı deneysel (semi-empirical) ve ab-initio yöntemler olarak iki gruba ayrılmıştır[18].

2.1.2.1. Yarı Deneysel Metotlar

Kuantum mekaniksel yöntemler kullanılarak hesaplamalar yapılır. Bu metotlarda tam çözümlere ulaşılacak şekilde moleküler parametrelerin, deneysel değerine yakın sonuçlar verecek parametreler kullanılır. Bu parametreler deneysel değerden alınarak elde edildiği için yarı deneysel metot adını alır. Moleküler mekanik metotlar arasında bir durum olduğu söylenebilir[2]. Çok küçük sistemlerden kompleks sistemlere kadar her duruma uygulanabilen bu metotlarda hesaplama süresi ab initio hesaplamalarına oranla oldukça kısadır. Bir molekülün enerjisi CNDO(Complete Neglect of Differential Overlap), INDO(Intermediate Neglect of Differential Overlap), MINDO(Modified INDO), NDDO(Neglect of Diatomic Differential Overlap) ve AM1(Austin Model 1) gibi yarı deneysel yöntemlerle hesaplanabilir[19].

2.1.2.2. Ab İnitio Metotlar

Ab initio temel prensiplerden türetilmiş ve hazır parametreler kullanılmadan yapılan hesaplama uygulamaları demektir. Moleküler mekanik yöntemlerden ve yarı deneysel yöntemlerden farklı olarak, bu yöntemlerle yapılan hesaplamalarda herhangi bir hazır deneysel parametre kullanılmamaktadır. Bunun yerine, hesaplamalar sadece kuantum mekanik yasalarına ve bazı fiziksel sabitlerin değerlerine bağımlı olarak yapılır. Bu fiziksel sabitler ışık hızı, Planck sabiti, elektronların ve çekirdeğin kütleleri ve yükleridir. HF teorisi kullanan ab initio yöntemlerde elektron korelasyonları ihmal

edilmeyip, sadece ortalama bir değer olarak hesaba katılmaktadır. Yani her elektron için ortalama bir elektron yoğunluğu ele alınır. Bu yaklaşım HF hesaplamalarının bazı sistemler için daha az doğrulukla sonuçlanmasına neden olmaktadır.

Yarı deneysel ve an initio yöntemleri hesaplama maliyetleri (hız ve zaman) ve sonuçlarının doğrulukları bakımından büyük farklılıklar gösterirler. Yarı deneysel yöntemler ab initio yöntemlere göre daha hızlıdır ve iyi parametreleri olan sistemlerde kabul edilebilir düzeyde yaklaşımlar sağlar. Ab initio yöntemlerin hesaplama maliyetleri bakımından yarı deneysel yöntemlere göre dezavantajlı olmalarına rağmen, incelenen birçok sistem için yüksek kaliteli yaklaşımlar sunarlar. Günümüzde kullanılan ab initio yöntemleri ile yüzlerce atomdan oluşan çok karmaşık yapıların bile çeşitli özelliklerinin hesaplanması, donamlı bilgisayar ile kısa sürede gerçekleştirebilmektedir[18].

2.2. Varyasyon Metodu

Varyasyon yöntemi, taban durumu enerjisini minimize ederek bulmayı amaçlayan bir yöntemdir. Hamiltonyen'in $H = H_0 + V$ gibi iki terime ayrılmadığı durumlarda uygulanabilir. Varyasyon metodunda Hamiltonyen' in beklenen değeri hesaplanır.

$$\text{Yani ; } E = \langle H \rangle = \int \varphi^* \left(\frac{\hbar^2}{2} \nabla^2 + V_0 \right) \varphi dV \quad (2.1)$$

hesaplanmak isterken varyasyon metodu uygulanır. Varyasyon metodunda, Hamiltonyen'in beklenen değeri o kuantum sisteminin uygun bir parametresinin fonksiyonu olarak ifade edilir. Mesela;

$$E = \langle H \rangle = f(z)$$

olarak alınırsa, bu fonksiyonu minimum yapan z değerini bulmak için $\frac{\partial E}{\partial z} = 0$ yazmak gerekeceğinden bu denkleme varyasyon denklemi denir. Bu denklemde E veya f(z) fonksiyonu z' ye göre türevi alınabilir ve sürekli bir fonksiyon olmak durumundadır. Varyasyon metodu zamandan bağımsız Hamiltonyen' ini kullanarak dalga fonksiyonu ve enerjisini yaklaşık olarak hesaplama imkânı sağlayan çok önemli bir metottur. Bunun için karmaşık sistemlerin dalga fonksiyonlarını tahmin etmek ve bu fonksiyonları

geliştirmek için bir yol oluşturur. Sistemin Hamiltonyen' i H, ve buna karşılık gelen enerjisi E_n ve ortonormal öz fonksiyon ise φ_d olsun. Bu durumda beklenen değeri;

$$E = \frac{\int \varphi_d^* H \varphi_d d\tau}{\int \varphi_d^* \varphi_d d\tau} \quad (2.2)$$

ile verilir. φ_d Fonksiyonu normalize ise payda $\int \varphi_d^* \varphi_d dr = 1$ olur. Yani

$$E = \frac{\langle \varphi | H | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} = \frac{E_n \langle \varphi | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} = E_n \quad (2.3)$$

olur. Ayrıca varyasyon metoduna göre herhangi bir φ_d için, E_0 sisteminin taban durum enerjisi olmak üzere $E \geq E_0$ olması şarttır. Eğer $\varphi_d = \varphi_0$ (φ_0 taban durumu dalga fonksiyonudur) ise $E = E_0$ olur. Buradan birinci türev alınıp sifıra eşitlenerek maksimum ya da minimum enerji değerleri bulunur. Şimdi bu durumu inceleyelim; deneme dalga fonksiyonu φ_d , Hamiltonyen' in bir takımını oluşturan gerçek dalga fonksiyonlarının doğrusal bileşimi;

$\varphi_d = \sum_n c_n \varphi_n$ olarak yazılabilir.

bu ifadeyi

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2; \dots; \vec{r}_N, \sigma_N) = E\psi(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2; \dots; \vec{r}_N, \sigma_N)$$

denkleminde dikkate alırsak,

$$H\varphi_n = E\varphi_n \text{ ve } \langle \varphi | \varphi \rangle = \sum_n |c_n|^2 \text{ olduğundan, } E = \frac{\sum_n |c_n|^2 E_n}{\sum_n |c_n|^2} \text{ elde edilir.}$$

ayrıca $E - E_0$ enerji farkına bakılırsa

$$E = \frac{\sum_n |c_n|^2 (E_n - E_0)}{\sum_n |c_n|^2} \quad (2.4)$$

olur. Bu eşitlikte $E \geq E_0$ olmak zorundadır. Aksi takdirde eşitliğin payındaki nicelik negatif olur. E enerjisi temel durum enerjisi için daha üst bağlanma enerjisi verir ve bu sistemin minimum enerji durumunu ifade eder. Bu eşitsizliğe göre E değeri ne kadar aşağı çekilebilirse, taban durumuna o kadar yaklaşmış olur. Burada en önemli hususların başında kullandığımız deneme dalga fonksiyonunun iyi seçilmesi gelmektedir. Bu ise Hartree' nin öz uyumlu alan metodu gibi metotlarla bulunabilir[20].

2.3.Hartree Fock Metodu

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

1928' de Hartree çok elektronlu atomların Schrödinger denkleminin çözümü için öz uyumlu alan (SCF) adı verilen başarılı bir varyasyonel yöntem geliştirmiştir[21,22].

Atom veya moleküldeki elektronların birbiriyle etkileşmediği kabul edildiğinde her bir elektronu bağımsız olarak tanımlayan dalga fonksiyonlarına orbital denir. Şayet atomlarla ilgileniliyorsa atom içindeki bir elektronu tanımlayan dalga fonksiyonuna atomik orbital, moleküllerle ilgileniliyorsa molekül içerisindeki bir elektronu tanımlayan dalga fonksiyonuna da moleküler orbital denir. Sadece radyal kısımları tanımlayan $\psi_i(r)$ şeklindeki orbitallere uzaysal orbitaller adı verilir.

Atom veya moleküllerdeki bir elektronu tam olarak tanımlayabilmek için dalga fonksiyonu, elektronun spinini tanımlayan bir spin fonksiyonu da içermelidir. Elektron spinini belirleyen $\alpha(\omega)$ ve $\beta(\omega)$ şeklinde ortonormal iki spin fonksiyonu vardır. Bunlardan birincisi elektron spininin yukarı yönlü, ikincisi de aşağı yönlü olduğunu

ifade eder. Bir elektronun hem uzaysal hem de spin dalga fonksiyonlarını aynı anda tanımlayan dalga fonksiyonuna da $\chi(x)$ spin orbitali adı verilir.

Böylece her bir $\psi_i(r)$ uzaysal α ve β spin fonksiyonu ile çarpılmasından iki tane spin orbitali oluşmaktadır.

$$\chi(x) = \begin{cases} \psi(r)\alpha(\omega) = \frac{\psi(r)}{2} \\ \psi(r)\beta(\omega) = \frac{\psi(r)}{2} \end{cases} \quad (2.5)$$

Bu spin orbitalleri

$$\begin{aligned} \chi_{2i-1}(x) &= \psi_i(r)\alpha(\omega) \\ \chi_{2i}(x) &= \psi_i(r)\beta(\omega) \end{aligned} \quad i=1,2,\dots,N \quad (2.6)$$

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

$$\Psi(r_1, r_2, r_N) = \chi_a(r_1)\chi_b(r_2) \dots \chi_n(r_N) \quad (2.7)$$

Hartree sezgi yoluyla bireysel elektron dalga fonksiyonlarının denklemlerini yazmış ve öz uyum gerekliliğini temel alan tekrarlı süreçle (SCF) bu denklemleri çözmüştür. Fakat denklem (2.7) ile verilen dalga fonksiyonları Pauli dışarlama ilkesine uygun değildir. Bu sebeple Pauli' nin dışarlama ilkesine de uygun dalga fonksiyonları yazılmalıdır.

Slater N elektronlu bir sistem için Hartree tarafından tanımlanmış olan dalga fonksiyonları yerine 1930 yılında Slater determinant dalga fonksiyonlarını geliştirmiştir [23,24]. Slater tarafından geliştirilen bu dalga fonksiyonları Pauli dışarlama ilkesine uygundur.

Slater determinantlarında, Pauli ilkesini sağlamak üzere, herhangi iki elektronun uzay ve spin koordinatlarına göre antisimetrik olan toplam N elektron dalga fonksiyonu $\Psi(x_1 x_2 \dots x_N)$, tek elektron spin orbitallerinden oluşur. Burada bahsedilen N elektronlu sistem atom veya molekül olabilir. Atomda bağımsız parçacık durumlarına karşılık

şeklinde yazılır. Buradaki ilk terim elektronun kinetik enerjisi, ikinci terim çekirdek-elektron etkileşmesidir. Bununla birlikte $J_b(r_i)\chi_a(r_i)$ terimi Coulomb etkileşim terimi ve $K_b(r_i)\chi_a(r_i)$ terimi değiş tokuş (Exchange) etkileşim terimidir.

Hartree Fock denklemleri nümerik yöntemlerle çözülebilmektedir. Fakat bu çözümler pratik değildir. Roothan ve Hall HF denklemlerinin çözümünü basitleştirmek amacıyla moleküler orbitalleri atomik orbitallerin lineer kombinasyonları (MO-LCAO) şeklinde yazmışlardır[26,27]. Böylece HF denklemlerinin çözümü basit bir dizi matris denklemlerinin çözümüne indirgenmiştir. Herhangi bir ψ_i moleküler orbitali, ϕ_i atomik orbitalleri cinsinden

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (2.11)$$

şeklinde yazılabilmektedir. Burada $C_{\mu i}$ 'ler açılım katsayıları, N ise atomik orbitallerin sayısıdır. Atomik orbitaller ise temel temel setleri cinsinden yazılmaktadır[28]. Denklem (2.11) de verilen açılım Denklem (2.9) da yerine yazılırsa,

$$\sum_{\mu=1}^N C_{\mu i} (F_{\mu v} - \epsilon_i S_{\mu v}) = 0 \quad v = 1, 2, \dots, N \quad (2.12)$$

elde edilir. Burada $F_{\mu v}$ Fock matrisinin elemanları, $S_{\mu v} = \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle$ ise overlap integralleridir.

HF yöntemleriyle yapılan hesaplamalarda başlangıçta sisteme ait denklem (2.12) de verilen başlangıç dalga fonksiyonları kurulur. Slater determinantının içerdiği spin orbitalleri LCAO şeklindedir. Daha sonra denklem (2.12) Hartree tarafından önerilen varyasyonel bir yöntem olan SCF yöntemiyle çözümlenerek denklem (2.11) de verilen $C_{\mu i}$ katsayıları elde edilir. ϕ_{μ} atomik orbitalleri de bilinen temel setleri cinsinden yazıldığı için SCF hesaplamalarının sonunda enerjii minimum yapan ψ_i moleküler orbitalleri, dolayısıyla denklem (2.6) da verilen spin orbitalleri ve sistemin toplam dalga

fonksiyonu belirlenmiş olur. Kapalı kabuklu sistemler için yapılan HF hesaplamalarına literatürde spin sınırlı HF (RHF), açık kabuklu sistemler için ise spin sınırsız HF (UHF) denir.

2.4.Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

İki boyutlu bir kare potansiyel veya bir hidrojen atomu durumu için, sistemin dalga fonksiyonunu elde etmek için, Schrödinger denklemi kesin olarak çözülebilir ve buradan, sistemin izin verilen tüm enerji durumları saptanabilir. Ne yazık ki, Schrödinger denklemini N cisimli bir sistem için çözmeyiz, genellikle olanak dışı olarak kalmaktadır. Bu tür problemlerin çözümüne ulaşılmasında, bazı yaklaşımlarda bulunmak zorunluluğu vardır.

1998 yılında kimya bilim alanında Nobel ödülünü kazanmış olan Walter Kohn, 1964 yılında P.Hohenberg ile yapmış olduğu bir çalışmada, çok cisimli dalga fonksiyonunun, varyasyonel bir yaklaşıklık içerisinde, temel bir değişken olarak alınmasının, problemi oldukça güçleştirdiğini öne sürerek, yer ve zamanın bir fonksiyonu olan elektron yoğunluğunu, temel bir değişken olarak almıştır. DFT, çok cisimli sistemlerde Schrödinger denkleminin yaklaşık bir çözümünün elde edilmesinde yaralanılan bir yöntemdir[29].

Teori elektron korelasyonunu elektron yoğunluğunun (ρ) bir fonksiyoneli olarak modeller. Bir fonksiyonel bir fonksiyon ile tanımlanan başka bir fonksiyondur, yani bir fonksiyonun bir fonksiyonudur. Geçerli DFT yöntemleri tarafından kullanılan fonksiyonel Kohn-Sham denklemleri yardımıyla elektronik enerjiyi şu şekilde ayırır [30];

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.13)$$

eşitliğin sağındaki ilk terim elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, ikinci terim çekirdek-elektron ve çekirdek-çekirdek etkileşmelerini içine alan potansiyel enerji, üçüncü terim elektron-elektron itme ve son terim elektron korelasyon terimidir. Çekirdek-çekirdek itmesi dışındaki tüm terimler elektron yoğunluğunun fonksiyonudur. İlk üç terimin toplamı elektron dağılımının klasik enerjisini verirken, son terim hem elektron spinini açıklayan kuantum mekaniksel değiş-tokuş enerjisini hem de elektronların ortak hareketinden kaynaklanan dinamik korelasyon enerjisini ifade eder. Kuantum mekaniksel değiş-tokuş enerjisi anti-simetrik dalga fonksiyonlarının türetilmesi ile HF teorisinde açıklanır. Böylece, Coulomb enerjisi HF teorisinde bulunan elektron korelasyon tipi olarak göz önüne alınır. Saf DFT yöntemleri bir korelasyon fonksiyonu ile bir değiş-tokuş fonksiyonunun çiftlenimi ile değiş tokuş – korelasyon enerjisini hesaplar. Bundan dolayı bu yöntemler kombinasyon seçimi ile belirtilirler. Mesela, BLYP yöntemi Becke' nin gradyent kısaltılmış değiş-tokuş fonksiyonu ile Lee, Yang ve Parr' ın gradyent kısaltılmış korelasyon fonksiyonunun birleşmesi ile oluşur [31-33].

DFT hesaplamalarında üç genel kategoride yaklaşım yapılabilir; bunlar yerel yoğunluk yaklaşımları (LDA), genelleştirilmiş gradyent yaklaşımları (GGA) ve DFT-HF terimlerinin hibrit kombinasyonları şeklindedir. LDA değiş tokuş – korelasyon fonksiyonları sadece elektron yoğunluğu ile ilgili terimleri içerir. Bu yaklaşım belirli bir elektron yoğunluğuna bağlı olarak değiş tokuş – korelasyon enerjisinin maddenin sabit yoğunluklu sonsuz küçük hacimlere bölünerek bulunabileceğini ifade eder. Buna göre her bir hacim toplam değiş tokuş – korelasyon enerjisine eşit miktarda katkıda bulunur, bu ise ana maddenin bu hacimde yoğunluğunun sabit olduğunu ifade eder. Hiçbir teori değiş tokuş – korelasyon enerjisinin bu şekilde bulunmasını doğrudan sağlamaz. Bu sadece kabul edilebilir bir tahmindir. Bu düzenleme ile LDA' nın yavaş değişen yoğunluklu sistemler için daha iyi performans göstermesi beklenir. Fakat yaklaşım izole olmuş moleküllerde kimyasal özelliklere ait beklenen doğru sonuçları vermez.

LDA'yı daha da iyileştirmek için atılacak bir sonraki adım her bir sonsuz küçük hacmin değiş tokuş – korelasyonuna katkısını sadece bu hacimdeki yerel yoğunluğa bağımlı kılmak değil, aynı zamanda komşu hacimlerdeki yoğunluklara da bağımlı kılmaktır. Diğer bir deyişle, yoğunluğun gradyenti rol oynayacaktır. Bu nedenle bu yaklaşım genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) adını alır. GGA fonksiyonları hem elektron yoğunluğu hem de yoğunluk gradyentlerine bağımlı olan terimleri içerir.

Becke LDA fonksiyonlarını kendi parametrelerine göre yeniden düzenlemiş ve kendi formüllerini geliştirmiştir[32]. Sonradan bu denklemlerin LDA yöntemine bir düzeltme olduğu ifade edilmiştir. Benzer şekilde, kullanılan ve günümüze kadar giderek geliştirilen birçok LDA ve GGA değiş tokuş – korelasyon fonksiyonu bulunmaktadır. Mesela en iyi bilinen yukarıda açıklanan BLYP fonksiyonudur[34].

GGA elektronların Coulomb etkileşmelerini ihmal eder. Bu nedenle bazı reaksiyonların aktivasyon enerjileri düşük değerde bulunur. Bu problem DFT değiş tokuş – korelasyonu ile HF etkileşme düzeltmelerinin birleşmesi ile oluşan DFT-hibrit yöntemler ile giderilir. B3LYP ve B3PW91 yöntemleri birer hibrit yöntemdir. Bu yöntemlerdeki B3 Becke' nin 3 parametrelili hibrit fonksiyonunu[31,32], LYP ve PW91 ise Lee-Yang-Parr ve Perdew-Wang'ın gradyent kısaltılmış korelasyon fonksiyonlarını ifade eder[33-35]. Son zamanlarda burada açıklandığı gibi oluşturulan birçok hibrit fonksiyonlu baz setleri yapılmakta ve bunlar ile oluşan yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.5. Geometrik Optimizasyon

Geometrik optimizasyon, kararlı (denge) durum enerjisinin hesaplanmasıdır. Bilgisayarlı hesaplama yöntemlerinde hesaplamalar moleküler sistem ancak belli bir geometrik yapıya sahip olduğunda yapılır. Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucu meydana gelen enerjinin koordinata bağımlılığı “potansiyel enerji yüzeyi”

olarak açıklanır. Potansiyel enerji yüzeyi moleküler yapı ile sonuç enerji arasındaki ilişkiden kaynaklanır. Bir molekülün potansiyel yüzeyleri ya da enerji eğrileri bilindiğinde, denge durumundaki geometriye denk gelen minimum enerjili noktayı bulmak mümkündür. Geometrik optimizasyonun amacı potansiyel enerji yüzeyindeki kararlı noktaları belirlemektir[36].

Potansiyel yüzeylerin şekli kimyasal hesaplamalarda büyük önem taşır. N sayıda atom bulunduran bir molekülün potansiyel yüzeyi $3N-6$ boyutludur. Bu, gerçekte kavranamayacak büyüklükte bir yüzey olduğundan genellikle bir veya iki boyutlu azaltılmış potansiyel enerji diyagramları kullanılır.

Verilen herhangi bir yapının bir eğrinin hangi noktasında olduğu o yapının titreşimlerinin frekansları hesaplanarak bulunur. Yani moleküler enerjinin bütün geometrik parametrelere göre ikinci türevleri hesaplanır.

Bu işlem bilgisayar açısından çok zaman alıcı bir işlemdir ama optimize olmuş bir molekül yapısının potansiyel enerji yüzeyinde nerede olduğunu tespit edebilmek için gereklidir.

Potansiyel enerji yüzeylerinde bizi ilgilendiren önemli iki nokta vardır; çukurlar ve tepeler. Çukurlara minimumlar da denir, çünkü bu noktalarda enerji minimumdur. Minimum noktasından hangi yönde uzaklaşırsa uzaklaşılsın enerji yükselmeye başlar. Minimum noktalarında molekülün bütün titreşimlerinin frekansları (+) işaretlidir. Tepe noktalarına ise semer noktası “saddle point” veya geçiş konumu “transition state” denir. Geçiş konumunda yalnızca bir yön hariç diğer bütün yönlerde uzaklaşıldığında enerji artar. Yani enerji bir yön hariç diğer tüm yönler için minimum değerdedir. Enerjinin artarak gittiği tek yön incelenen reaksiyondaki yöndür. Bu nedenle sadece bir çeşit titreşim enerjisi düşürür ve yalnızca tek bir titreşim (-) frekans verir. Bu (-) frekansa sanal “imaginary” frekans denir ve bu hareket reaksiyonumuzu gösteren hareket olmalıdır. Bu iki önemli noktaya, (minimum ve geçiş konumu) ikisine birden “stationary points” (durgun noktalar) denir. Bunların haricindeki noktalar birden fazla

sanal frekans gösterirler ve anlamlı geometriler değildir. PES herhangi bir yeri karşılık gelirler.

Geometri optimizasyonu yaptırıldığında program yalnızca minimum noktalarını bulabilir. Geçiş konumunu tespit edebilmek için özel anahtar kelimeler kullanmak gerekir. Elde edilen geometrilere mutlaka frekans hesabı yaptırılarak yapının karakteri tespit edilmelidir[37].

2.6. Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Optik Özellikler

Organik materyaller hızlı bilgi erişimi ve optiksel depolama uygulamaları için önemli materyallerdir. Organik materyallerde optik özellikler polarizabilite ile belirlenir. Bir atom veya molekülün polarizabilitesi, çekirdek ve elektronların kararlı durumlarından ne kadar kolayca yer değiştirebildiklerinin bir ölçüsüdür. Bir atom veya molekülde kolaylıkla yer değiştiren elektronlar çekirdekten en uzakta olan valans elektronlarıdır. Bu nedenle valans elektronlarının polarizabiliteye çok büyük katkısı vardır.

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

$$P_i = \mu_i + \epsilon_0 \left(\alpha_{ij}^{(1)} E_j + \beta_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \gamma_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \right) \quad i,j,k,l = x,y,z \quad (2.14)$$

Burada, μ molekülün taban durumda dipol momenti, α_{ij} polarizabilite tensörü, β_{ijk} ikinci mertebeden polarizabilite ya da birinci mertebeden hiperpolarizabilite tensörü, γ_{ijkl} ikinci hiperpolarizabilite tensörü olarak adlandırılır. Ayrıca β ve γ ikinci ve üçüncü mertebeden doğrusal olmayan optik etkileşiminin moleküler kaynağını meydana getirir[38,39].

Polarizabilite terimi, molekülün kırılma davranışı ve doğrusal soğurma hesabı molekülün alan ile doğrusal etkileşimini açıklar. Zayıf elektrik alanlar için çizgisel α polarizabilite özelliği moleküler materyalleri karakterize eder. Büyük elektrik alanlar için çizgisel olmayan etkiler önemlidir ve materyaller β çizgisel olmayan optik

özellikleri ile karakterize edilirler. β ve γ gibi yüksek terimleri hesaba katan durumlar mikroskopik doğrusal olmayan optik etkileşimleri açıklar ve aynı şekilde molekülün elektronik yapısını hassas ve anlaşılır olarak açıklar. Ayrıca yön değiştiren alanlar için (elektromanyetik radyasyon gibi) bu özellikler frekansa bağlıdır ve dinamik özellikler olarak bilinir[39].

Bir molekül dış bir ε elektrik alanına konulduğunda molekülde yeni bir yük düzenlenmesi meydana gelir ki bu molekülün dipol momenti μ_e 'nin

$$\mu_e = \mu_e (\varepsilon = 0) + \left(\frac{1}{2}\right) \alpha \varepsilon + \left(\frac{1}{6}\right) \beta \varepsilon^2 + \dots \quad (2.15)$$

denklemine göre değişmesine neden olur denklem (2.66). Burada, $\mu_e (\varepsilon = 0)$ elektrik alan bulunmadığı durumdaki molekülün dipol momentini, α dipol polarizebilitesini, β ikinci derece polarizebilite veya birinci derece hiperpolarizebiliteyi (first hyperpolarizability) gösterir. α (polarizebilite) özelliği ε elektrik alan etkisi altında moleküler elektronik dağılımla birleştiren çizgisel optik özellik olarak düşünülürken β ise çizgisel olmayan optik özellik olarak düşünülür. Denklem 2.65' e benzer olarak sistemin toplam enerjisinin Taylor seri açılımı,

$$E(\varepsilon) = E(0) - \mu_i \varepsilon_i - \left(\frac{1}{2}\right) \alpha_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j - \left(\frac{1}{6}\right) \beta_{ijk} \varepsilon_i \varepsilon_j \varepsilon_k + \dots \quad (2.16)$$

şeklindedir. Burada $E(0)$ sistemin elektrik alan olmadığı durumlardaki toplam enerjisidir. Alt indisler kartezyen koordinatları belirtir ve çarpımlar bu kartezyen koordinatlar (x,y,z) üzerinden yapılır.

Çizgisel olmayan optik özelliklerin hesaplanmasında ortalama statik polarizebilite için,

$$\alpha = \frac{1}{3} (\alpha_{ii} + \alpha_{jj} + \alpha_{kk}) \quad (2.17)$$

anizotropik polarizebilite için,

$$\Delta\alpha = \frac{1}{2} [(\alpha_{ii} - \alpha_{jj})^2 + (\alpha_{ii} - \alpha_{kk})^2 + (\alpha_{jj} - \alpha_{kk})^2]^{1/2} \quad (2.18)$$

ve toplam statik hiperpolarizebilite için ise

$$\beta = [(\beta_{iii} + \beta_{ijj} + \beta_{ikk})^2 + (\beta_{jjj} + \beta_{iij} + \beta_{jkk})^2 + (\beta_{kkk} + \beta_{iik} + \beta_{jjk})^2]^{1/2} \quad (2.19)$$

ifadeleri kullanılır[38].

2.7. Temel Setler

Ab-initio metotlar, deneysel verilere uygun parametreler olmadan Schrödinger eşitliğini çözerek bilgi elde etmeye çalışır. Aslında, bu metotlar, gizli bir biçimde deneysel verilerden faydalanmaktadır. Birçok yaklaşım metodu Schrödinger eşitliğini çözmek ve genelde bilinen deneysel verilere karşı sonucu kıyaslanan özel bir problemin seçimi için kullanılır. Böylece deneysel veriler, direk giriş hesaplama yönteminden ziyade hesaplama modelinin seçimi için yol gösterir. Temel tüm ab initio yöntemlerinin içinde asıl yaklaşımlardan biri de temel setler girişidir[36].

Atom yörüngelerinin matematiksel olarak ifadesine, temel set denir. Moleküllerin atomlardan oluşmaları ve aynı cins atomların farklı moleküllerde benzer özellikler göstermelerinden dolayı molekül yörüngelerinin, atom yörüngelerinin lineer toplamları şeklinde yazılabileceğini önceden söylemiştik. O halde ψ_i molekül yörüngeleri, ϕ_j 'de atom yörüngelerini göstermek üzere,

$$\psi_i = \sum_{j=1}^N c_{ji} \phi_j \quad (2.20)$$

bağıntısı yazılabilir. Burada c_{ji} molekül yörünge açılım katsayıları, ϕ_j atom yörüngeleri ise temel fonksiyonlar olarak adlandırılır. Atom yörüngelerinin gösteriminde seçilen fonksiyonlar $(\phi_{nlm}(r, \theta, \phi))$ olup, genellikle küresel

harmoniklerin ($Y_{lm}(\theta, \phi)$) kombinasyonu ve radyal fonksiyonlardan ($R_{nl}(r)$) oluşur. Bazı özel fonksiyonlar aşağıdaki gibi gösterilebilir.

1) Hidrojen benzeri fonksiyonlar (ortogonal)

$$R_{nl}(r) = r^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{n}\right) e^{-Zr/n} ; L: \text{Laguerre fonksiyonları} \quad (2.21)$$

2) Slater tipi fonksiyonları (ortogonal olmayan)

$$R_{nl}(r) = r^{n-1} e^{-kr} ; n=1,2, \dots \quad (2.22)$$

Radyal kısmı hidrojen benzeri fonksiyonlara benzer fakat daha basittir. Burada k yörüngesel üs olup,

$$k = \frac{Z-s}{n}$$

şeklinde tanımlanır.

3) Gaussian tipi fonksiyonları (ortogonal)

$$R_{nl}(r) = r^{n+1} e^{-\alpha r^2} ; n=0,1,2, \dots \quad (2.22)$$

$$\phi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.23)$$

Gaussian tipi fonksiyonlar tamamıyla modern elektronik yapı hesaplamalarında baskındır. Aslında fiziksel olarak Slater tipi fonksiyonlardan daha az makuldür fakat hesaplamalarda çok uygundur. Burada α 'yörüngesel üs'tür.

Atom yörüngeleri için birçok temel set önerilmiştir. Bunlardan bazıları minimal temel setlerdir. Bu setler herhangi bir atom için gerektiği sayıda temel fonksiyon içerirler. Örneğin;

H: 1s, 1s`

C : 1s, 2s, 2s`, 2px, 2py, 2pz, 2px`, 2py`, 2pz

dir. Burada (`) işareti işaretli ve işaretsiz yörüngelerin büyüklükleri farklıdır. 3-21G, 4-21G, 6-31G setleri temel minimal setlerdir. Yarılmış değerlik setleri yörüngelerin büyüklüklerini değiştirir. Kutupsal temel setler ise bir atomun taban durumunu tanımlamak için gerekenden daha fazla acısal momentumu yörüngelere ekleyerek yörüngelerin seklini değiştirir. Örneğin, temel kutupsal setler karbon atomları için d yörüngelerini de göz önüne alırlarsa 4-21G* [4-21G(d)], 6-31G* [6-31G(d)] gibi ifade edilirler. Hidrojen atomunda p yörüngesi de göz önüne alınmış ise bu durumda temel setler 6-31** [6-31G(d,p)] olarak gösterilirler[39].

3.MATERYAL VE METOT

4-(metilamino) benzoik asit ve bu molekülden türetilen 4-(etilideneamino) benzoik asit ve 4-(etilamino) benzoik asit molekülleri, 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak Gaussian 09W paket programında elektronik, optik, lineer ve lineer olmayan optik özellikleri hesaplandı.

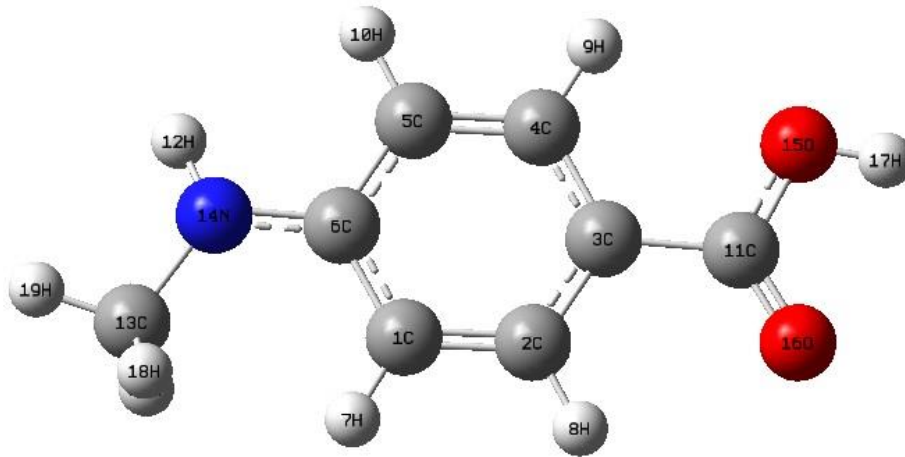
3.1 Metot

Bu çalışmada, 4-(metilamino) benzoik asit molekülü ve bu molekülden türetilen 4-(etilideneamino) benzoik asit ve 4-(etilamino) benzoik asit moleküllerinin giriş

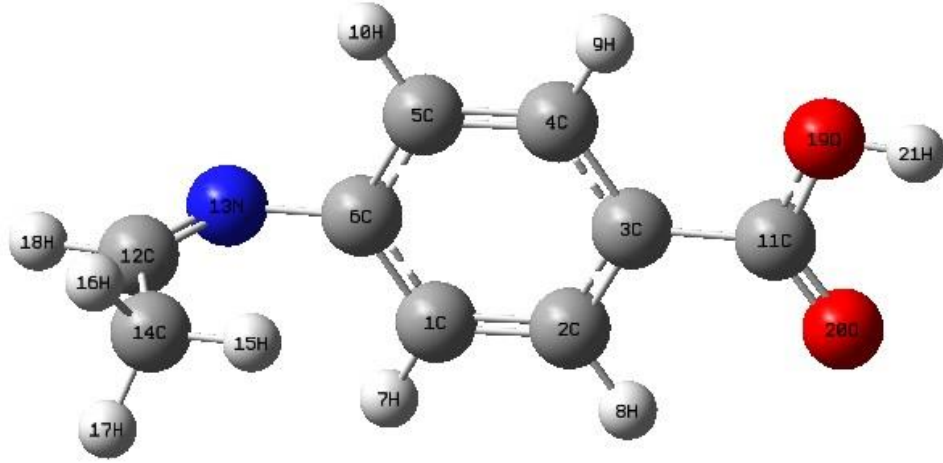
dosyaları Gauss View 05 paket programında oluşturulmuştur. Tüm hesaplamalar HF ve DFT/B3LYP metotlarında, 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak Gaussian 09W paket programında yapılmıştır. Moleküllerin geometrik optimizasyonları, her iki hesaplama modelinde de hiçbir sınırlama yapılmadan hesaplanmıştır. Yapılan optimizasyonlar sonucu moleküllerin denge durumu yapısal parametreleri, bağ uzunlukları (Å), dihedral açıları (°),elektronik enerjileri (a.u.) ve dipol momentleri (Debye), elde edildi. Her iki hesaplama modelinde de moleküllerin potansiyel enerji yüzeyi (PES), elektronik enerjileri, en yüksek dolu molekül orbital enerjileri (HOMO), en düşük boş molekül orbital enerjileri (LUMO), polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri, moleküler elektrostatik potansiyel(MEP) yüzey haritaları denge durumunda incelendi.

3.2 Materyal

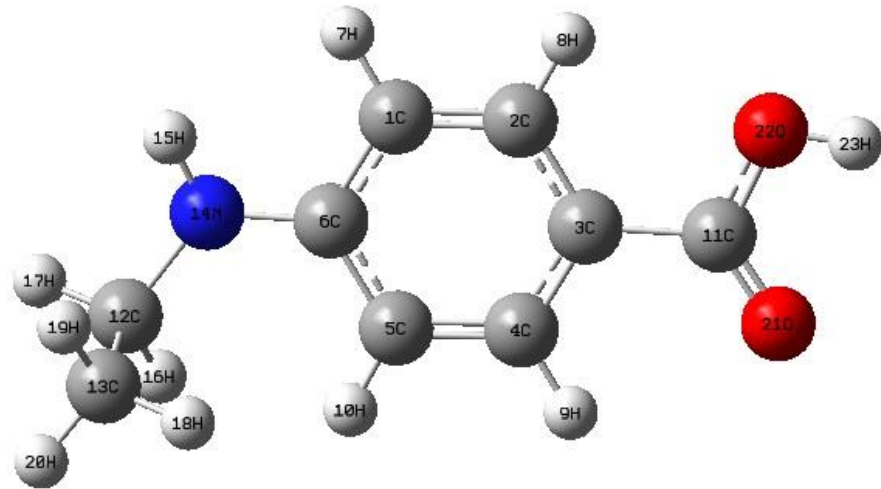
Bu çalışmada incelenen 4-(metilamino) benzoik asit molekülü ve türevlerinin kimyasal ve geometrik yapıları şekil 3.1, 3.2, 3.3’de verildi.



Şekil 3.1 4-(metilamino) benzoik asit molekülü.



Şekil 3.2 4-(etilideneamino) benzoik asit molekülü.



Şekil 3.3 4-(etilamino) benzoik asit molekülü.

4.HESAPLAMA SONUÇLARI

Bu bölümde, kısım 3.1’ de verilen metot ve kısım 3.2’de verilen materyal kullanılarak çalışılan moleküllerin yapısal parametreleri (denge durum geometrisi, bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları), potansiyel enerji yüzeyleri (PES), dipol moment, elektronik enerji, HOMO-LUMO enerji farkı, polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri, moleküler elektrostatik potansiyelleri (MEP) hesaplandı.

4.1. Yapısal Parametreler

Bu çalışmada; Çizelge 4.1’ de optimize edilmiş molekülün denge durumu elektronik enerji değerleri, Çizelge 4.2’de denge durumu dipol moment değerleri, moleküllerin geometrik optimizasyonları HF/6-311++(d,p) ve B3LYP/6-311++(d,p) modelleri ile hiçbir sınırlama yapılmadan hesaplandı. Hesaplama sonucunda elde edilen yapısal parametre değerleri Çizelge 4.3’ de ve EKLER’ de verilmiştir.

Bilindiği gibi HF modeli elektron korelasyonu içermediğinden B3LYP modeline göre bağ uzunluklarını daha kısa olarak hesaplar. Hesaplama sonucunda da HF modeli bağ uzunluğu değerlerinin B3LYP modeline göre daha kısa olduğunu gördük. Molekülün tamamını ele alırsak; B3LYP modeli elektron korelasyonunu göz önüne aldığından halka üzerinde bulunan π -elektronları etkileşimi nedeni ile halka üzerinde ki karbon atomları arasındaki bağ uzunluğunu daha kısa olarak hesaplanır ve 4-(etilamino) benzoik asit molekülünde C3-C11 bağ uzunluğu diğer karbonların bağ uzunluklarından yaklaşık 0.08Å daha büyük olduğunu, 4-(etilideneamino) benzoik asit molekülünde C3-C11, C12-C14 bağ uzunlukları halka üzerindeki bağ uzunluklarından yaklaşık 0.1Å daha büyük olduğunu 4-(etilamino) benzoik asit molekülünde ise C12-C13 ile C3-C11 bağ uzunluğu diğer karbon atomları arasındaki bağdan yaklaşık 0.1Å daha büyük olduğunu gördük.

Çizelge 4.1 Denge durumu elektronik enerji (a.u) değerleri.

Molekül adı	Metot / temel set	
	B3LYP/6-311++(d,p)	HF/6-311++(d,p)
4-(metilamino) benzoik asit	-515,643536040	-512,520934186
4-(etilideneamino) benzoik asit	-553,740905278	-550,382311573
4-(etilamino) benzoik asit	-554,969490964	-551,566139545

Çizelge 4.3 4-(etilamino) benzoik asit molekülünün optimize edilmiş geometrik parametreleri (deneysel değerler [9]'dan alınmıştır.)

Parametre	Metot		Deneysel
	B3LYP/6-311++G(d,p)	HF/ 6-311G++(d,p)	
Bağ uzunluğu (Å)			
C1-C2	1,3814	1,3739	1,368
C1-C6	1,4131	1,4035	1,414
C2-C3	1,4046	1,3939	1,387
C3-C4	1,4004	1,3889	1,398
C3-C11	1,4719	1,4746	1,466
C4-C5	1,3851	1,3788	1,378
C5-C6	1,4108	1,3998	1,387
C11-O21	1,2128	1,1886	1,249
C12-O22	1,3648	1,3327	-
C12-C13	1,53388	1,5283	-
C12-N14	1,4561	1,4496	-
Dihedral Açısı (°)			
C4-C3-C11-O21	0,0841	0,0	-176,4
C4-C3-C11-O22	-179,915	-179,9934	4,6

Çizelge 4.2 Denge durumu dipol moment ($\mu(D)$) değerleri.

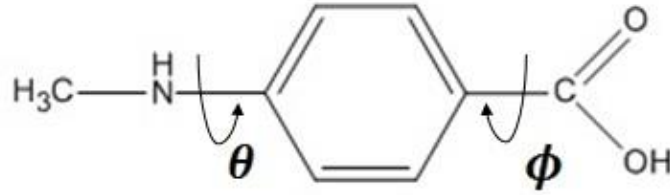
Molekül adı	Metot / temel set	
	B3LYP/6-311++(d,p)	HF/6-311++(d,p)
4-(metilamino) benzoik asit	4,938	4,503
4-(etilideneamino) benzoik asit	3,724	3,693
4-(etilamino) benzoik asit	4,876	4,325

4.2. Potansiyel Enerji Yüzeyi (PES)

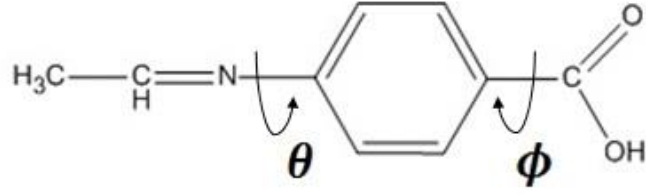
4-(metilamino) benzoik asit, 4-(etilideneamino) benzoik asit ve 4-(etilamino) benzoik asit moleküllerinin optimize edilmiş geometrileri kullanılarak B3LYP modeli ve 6-31G temel seti kullanılarak potansiyel enerji yüzeyleri(PES) hesaplatıldı.

Potansiyel enerji yüzey(PES) değerleri her bir molekül için dihedral açıların (θ, ϕ) fonksiyonu olarak hesaplatıldı. Hesaplamalarda dihedral açılar (θ, ϕ)'ye 19 değer verildi, yani dihedral açılar 0° den 180° ye kadar 10° adımlarla ve her θ değeri için, ϕ dihedral açısı 0° den 180° ye kadar 10° adımlarla artırıldı. Toplam potansiyel enerji değerleri $19^2=361$ noktada hesaplatıldı.

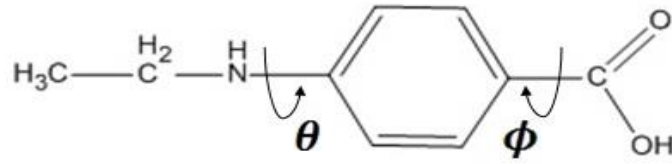
θ ve ϕ nin başlangıç değerleri 4-(metilamino) benzoik asit, 4-(etilideneamino) benzoik asit ve 4-(etilamino) benzoik asit moleküllerinin her biri için denge durumu dihedral açının değerini göstermektedir. Sırasıyla; ($\theta = -8.24^\circ, \theta = 88.30^\circ, \theta = 10.70^\circ$) ve ($\phi = -0.10^\circ, \phi = -0.37^\circ, \phi = 0.08^\circ$) dir. Şekil 4.1, 4.2, 4.3'de moleküllerin döndürülme açıları gösterilmiştir.



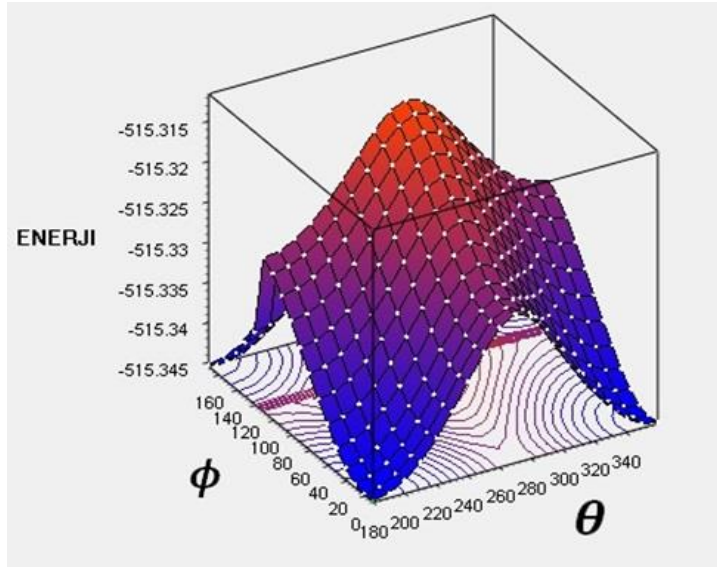
Şekil 4.1 4-(metilamino) benzoik asit molekülünün dihedral açılarının gösterimi.



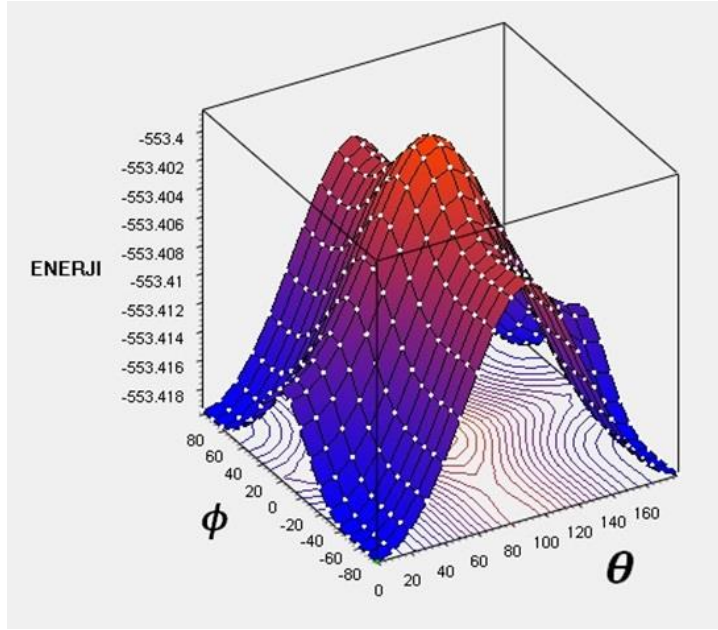
Şekil 4.2 4-(etilideneamino) benzoik asit molekülünün dihedral açılarının gösterimi.



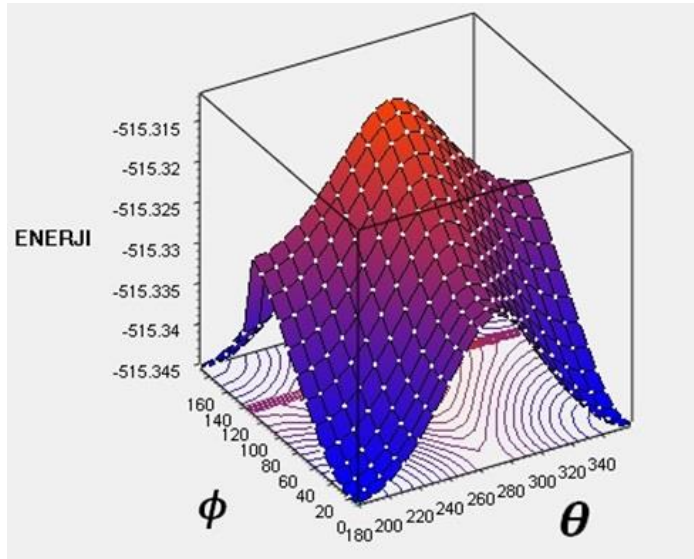
Şekil 4.3 4-(etilamino) benzoik asit molekülünün dihedral açılarının gösterimi.



Şekil 4.4 4-(metilamino) benzoik asit molekülünün enerjiye bağlı dihedral açının değişiminin 3 boyutlu grafiği. (Potansiyel Enerji Yüzeyi (PES)).



Şekil 4.5 4-(etilideneamino) benzoik asit molekülünün enerjiye bağlı dihedral açının değişiminin 3 boyutlu grafiği. (Potansiyel Enerji Yüzeyi (PES)).



Şekil 4.6 4-(etilamino) benzoik asit molekülünün enerjiye bağlı dihedral açının değişiminin 3 boyutlu grafiği. (Potansiyel Enerji Yüzeyi (PES)).

Çizelge 4.3 4-(Metilamino) benzoik asit molekülünün adım sayısına bağlı dihedral açı değerleri.

Adım Sayısı	θ	ϕ
1	179,99	-8,24
2	179,99	1,75
3	179,99	11,75
4	179,99	21,75
5	179,99	31,75
6	179,99	41,75
7	179,99	51,75
8	179,99	61,75
9	179,99	71,75
10	179,99	81,75
11	179,99	91,75
12	179,99	101,75
13	179,99	111,75
14	179,99	121,75
15	179,99	131,75
16	179,99	141,75
17	179,99	151,75
18	179,99	161,75
19	179,99	171,75

Çizelge 4.4 4-(etilideneamino) benzoik asit molekülünün adım sayısına bağlı dihedral açı değerleri.

Adım Sayısı	θ	ϕ
1	-0,37	-97,23
2	-0,37	-87,23
3	-0,37	-77,23
4	-0,37	-67,23
5	-0,37	-57,23
6	-0,37	-47,23
7	-0,37	-37,23
8	-0,37	-27,23
9	-0,37	-17,23
10	-0,37	-7,23
11	-0,37	2,76
12	-0,37	12,76
13	-0,37	22,76
14	-0,37	32,76
15	-0,37	42,76
16	-0,37	52,76
17	-0,37	62,76
18	-0,37	72,76
19	-0,37	82,76

Çizelge 4.5 4-(Etilamino) Benzoik Asit Molekülünün Adım Sayısına Bağlı Dihedral Açılı Değerleri.

Adım Sayısı	θ	ϕ
1	-0,11	10,70
2	-0,11	20,70
3	-0,11	30,70
4	-0,11	40,70
5	-0,11	50,70
6	-0,11	60,70
7	-0,11	70,70
8	-0,11	80,70
9	-0,11	90,70
10	-0,11	100,70
11	-0,11	110,70
12	-0,11	120,70
13	-0,11	130,70
14	-0,11	140,70
15	-0,11	150,70
16	-0,11	160,70
17	-0,11	170,70
18	-0,11	180,70
19	-0,11	190,70

4.3. HOMO LUMO Enerji Farkı

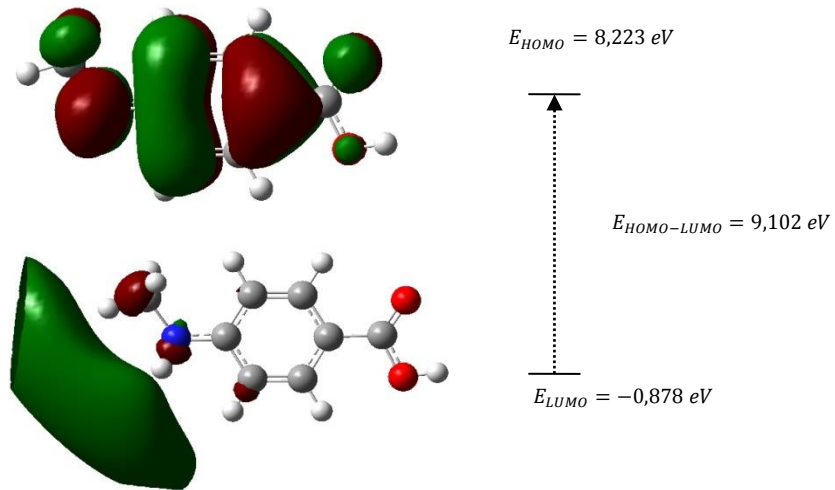
HOMO; dolu olan en yüksek enerjili orbitali(Highest Occupied Molecular Orbital), LUMO; boş olan en düşük enerjili orbitali(Lowest Unoccupied Molecular Orbital) gösteren kısaltmalardır. Bir molekül, en uzun dalga boyundaki ışığı soğurduğunda, bir elektron, en yüksek dolu moleküler orbitalden (HOMO) en düşük boş moleküler orbitale (LUMO) uyarılırlar. Maksimum soğurmanın dalga boyu bu iki seviye arasındaki enerji farkı tarafından belirlenir[43]. HOMO-LUMO enerji farkı ($\Delta E(eV)$)

molekülün kolay uyarılabilmesini ve kararlılığını göstermektedir. Moleküler orbital (MO); birden fazla atom veya molekülün etrafını saran orbitallerdir. Atomik orbitaller moleküler orbitalleri meydana getirirken, oluşan molekül orbitallerinin sayısı birleşen atomik orbitallerin sayısına eşittir.

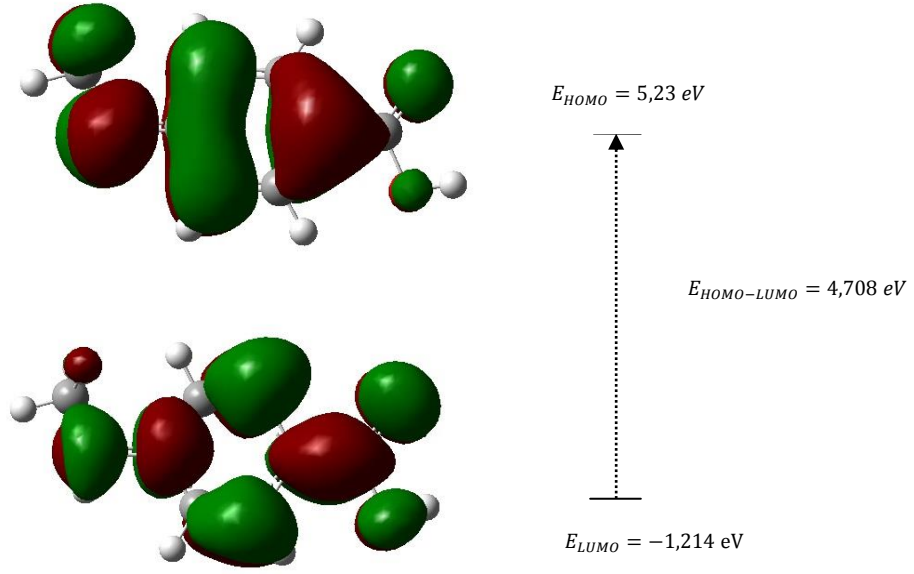
Moleküllerin polarizebilite değerleri ile HOMO-LUMO enerji farkları arasında karşılıklı bir ilişki vardır. Eğer bir molekülün HOMO-LUMO enerji farkları küçükse elektron dağılımı kolayca yönlendirilebilir ve polarlanma büyük olur, enerji farkları büyük olduğu durumlarda ise elektron dağılımı daha az değişir ve polarlanma düşük olur.

Çizelge 4. 6. Denge durumu HOMO-LUMO enerji farkı (ΔE (eV)) değerleri.

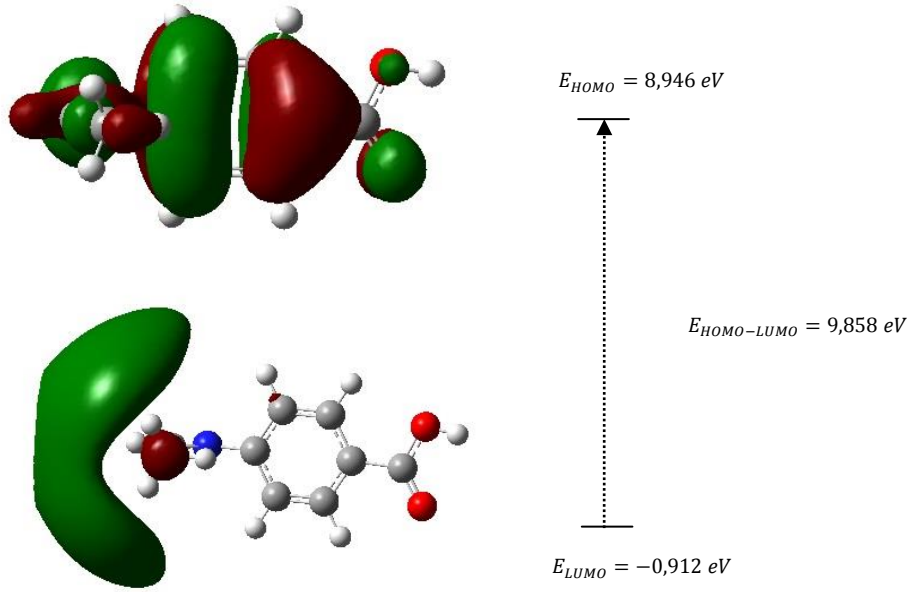
Molekül adı	Metot /Temel set	
	B3LYP/6-311++(d,p)	HF/6-311++(d,p)
4-(metilamino) benzoik asit	4,708	9,102
4-(etilideneamino) benzoik asit	4,973	9,858
4-(etilamino) benzoik asit	4,676	9,043



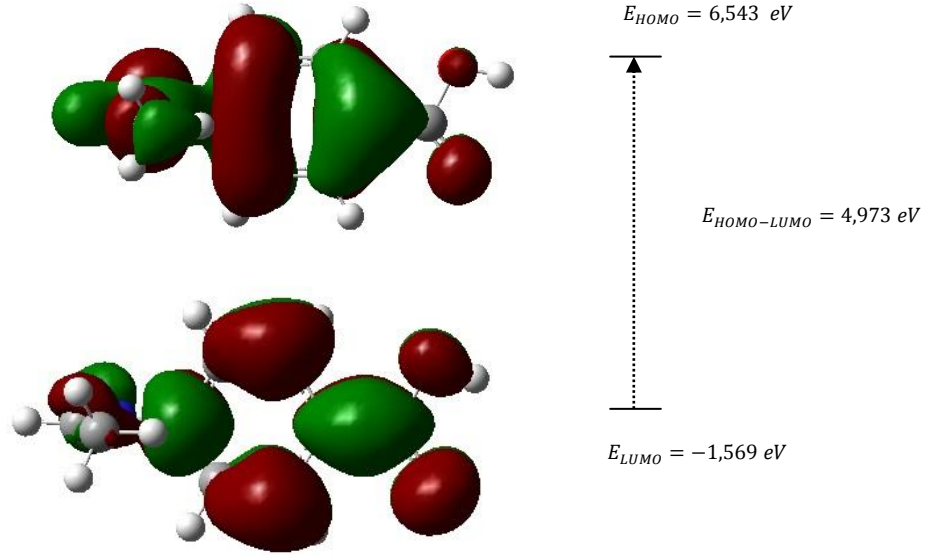
Şekil 4.7 4-(metilamino) benzoik asit molekülünün HF/6-311++g(d,p) metodunda HOMO-LUMO yüzey şekli.



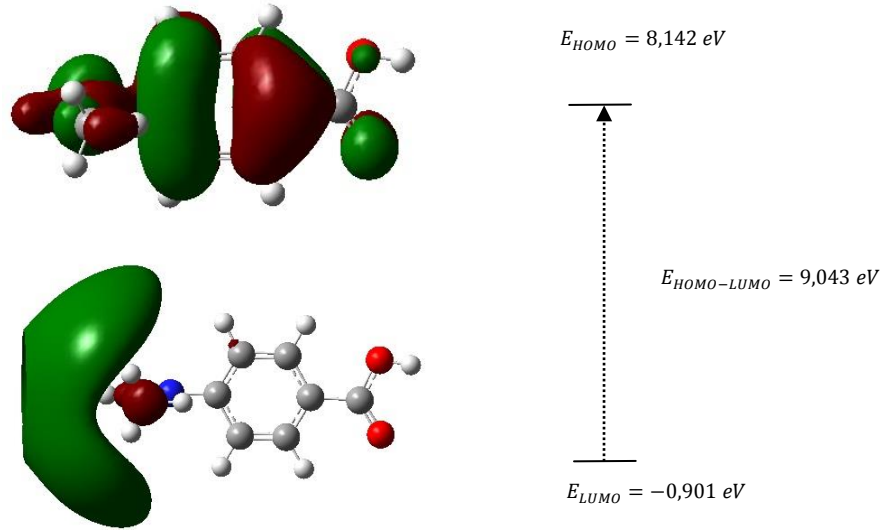
Şekil 4.8 4-(metilamino) benzoik asit molekülünün B3LYP/6-311++g(d,p) metodunda HOMO-LUMO yüzey şekli.



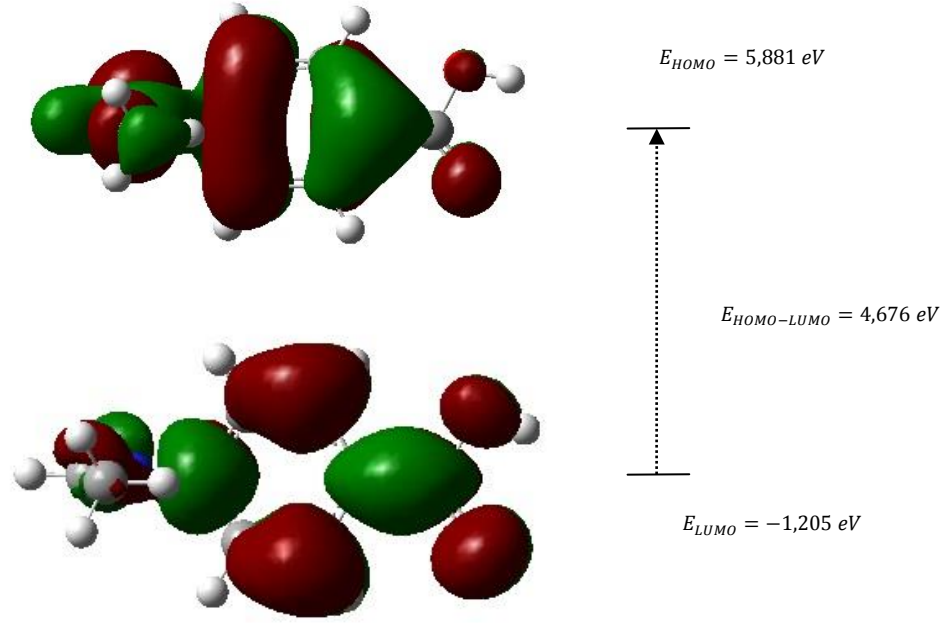
Şekil 4.9 4-(etilideneamino) benzoik asit molekülünün HF/6-311++g(d,p) metodunda HOMO-LUMO yüzey şekli.



Şekil 4.10 4-(etilideneamino) benzoik asit molekülünün B3LYP/6-311++g(d,p) metodunda HOMO-LUMO yüzey şekli.



Şekil 4.11 4-(etilamino) benzoik asit molekülünün HF/6-311++g(d,p) metodunda HOMO-LUMO yüzey şekli.



Şekil 4.12 4-(etilamino) benzoik asit molekülünün B3LYP/6-311++g(d,p) metodunda HOMO-LUMO yüzey şekli.

4.4. İndüklenmiş Dipol Moment

Moleküler sistemlerde dipol moment, moleküldeki bireysel dipol momentlerin vektörel toplamına eşittir. Elektronegatiflikleri farklı atomların kovalent bağ yaparken ortaklaşa kullandıkları elektronlara bağ elektronları denir. Bu bağ elektronlarını, elektronegatifliği büyük olan atom kendine daha fazla çeker. Bu yüzden; elektronegatifliği büyük olan atoma yakın bölgede kısmi negatif yük ($\delta -$), elektronegatifliği küçük olan atoma yakın bölgede kısmi pozitif yük ($\delta +$) oluşarak bağda polarlaşma meydana gelir.

4.5. Polarizebilite ve Hiperpolarizebilite

Polarizebilite ve hiperpolarizebilite non-linear (lineer olmayan) optik özelliklerdir. Non-linear optik etkiler elektromanyetik alanların ilişkisinden ortaya çıkar. NLO (non-linear optic) telekomünikasyon, sinyal işlemi, optik bağlantılar gibi alanlarda yeni teknolojiler için son derece önemlidir. Bir molekülün aktif olarak non-linear optik özellik gösterebilmesi için polarizebilite, hiperpolarizebilite ve dipol moment değerlerinin yüksek olması gerekmektedir[41].

Bir molekülün polarizebilitesi, bir elektrik alan uygulanan molekülün dipol momentinin, bu elektrik alana gösterdiği doğrusal tepki olarak tanımlanır. Polarizebilite, moleküler optik ve spektroskopide kullanılan önemli bir niceliktir. Elektrik alan uygulanan bir molekülün şeklindeki değişim polarizebilite ile belirlenir.

Bir molekülün hiperpolarizebilitesi, bir elektrik alan uygulanan molekülün dipol momentinin bu elektrik alana karşı gösterdiği doğrusal olmayan tepkinin bir ölçüsüdür. 4-(metilamino) benzoik asit, 4-(etilideneamino) benzoik asit ve 4-(metilamino) benzoik asit moleküllerinin elde edilen denge durumu polarizebilitesi ve hiperpolarizebilitesi Çizelge 4.7' de verilmiştir.

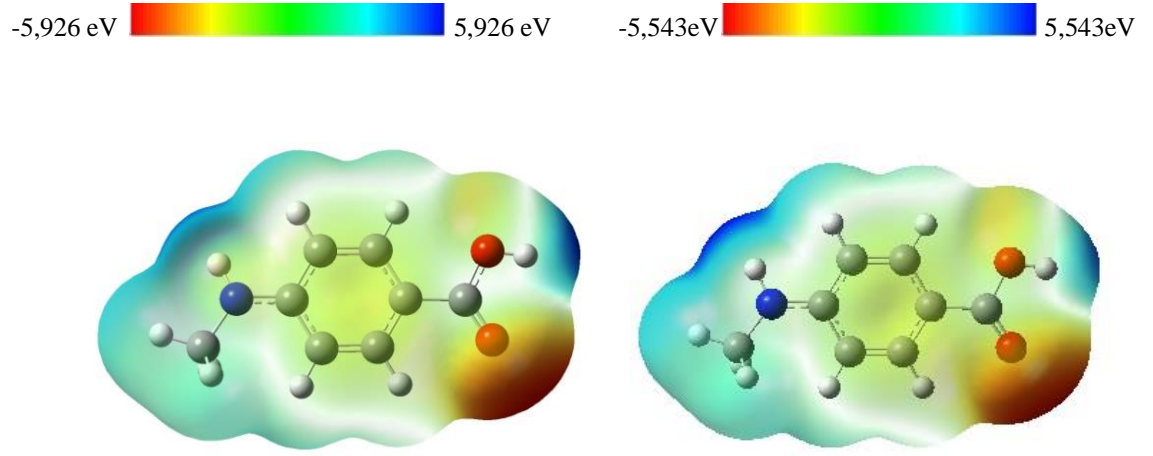
Çizelge 4.7 6-311++G(d,p) temel setindeki denge durumunda polarizebilite (α (a.u)) ve hiperpolarizebilite (β (a.u)) değerleri.

Molekül adı	Metot/Temel Set			
	B3LYP/ α (a.u)	B3LYP/ β (a.u)	HF/ α (a.u)	HF/ β (a.u)
4-(metilamino) benzoik asit	117,49	1346,11	103,03	737,26
4-(etilideneamino) benzoik asit	125,94	1047,31	111,91	372,60
4-(etilamino) benzoik asit	130,62	1323,85	117,43	826,56

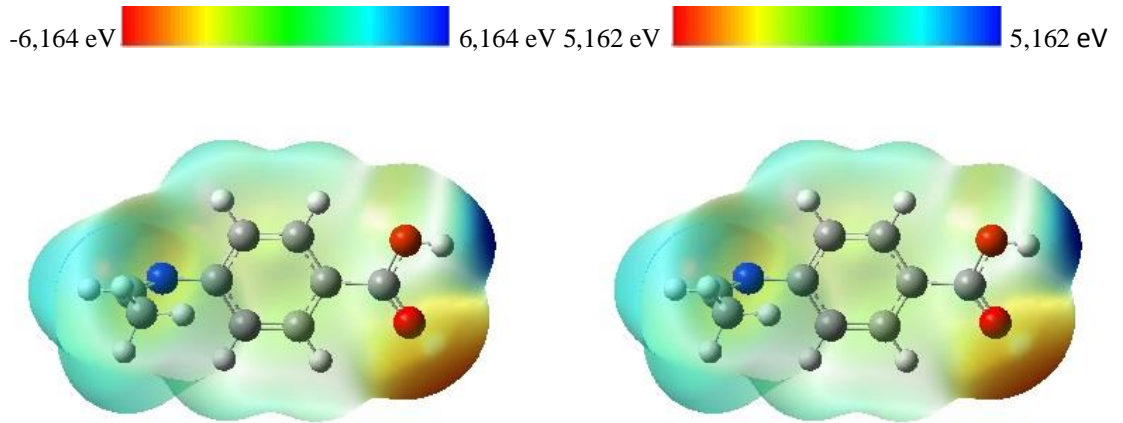
4.6. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP)

Elektrostatik potansiyel enerji haritaları olarak da bilinen elektrostatik potansiyel haritaları ya da moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri üç boyutlu şekillerdir. Bu haritalar, moleküllerin yük dağılımlarını gösterir. Bu haritalar bize değişken yük bölgesini görmemize imkân sağlar. Yük dağılımı bilgisi yüke bağlı özellikleri ve moleküllerin birbirleriyle etkileşimini belirlemek için kullanılır. Onlar ayrıca moleküllerin büyüklük ve şekillerini görmemize imkân sağlar. Organik kimyada MEP'ler kompleks moleküllerin davranışlarını tahmin etmede kullanılır.

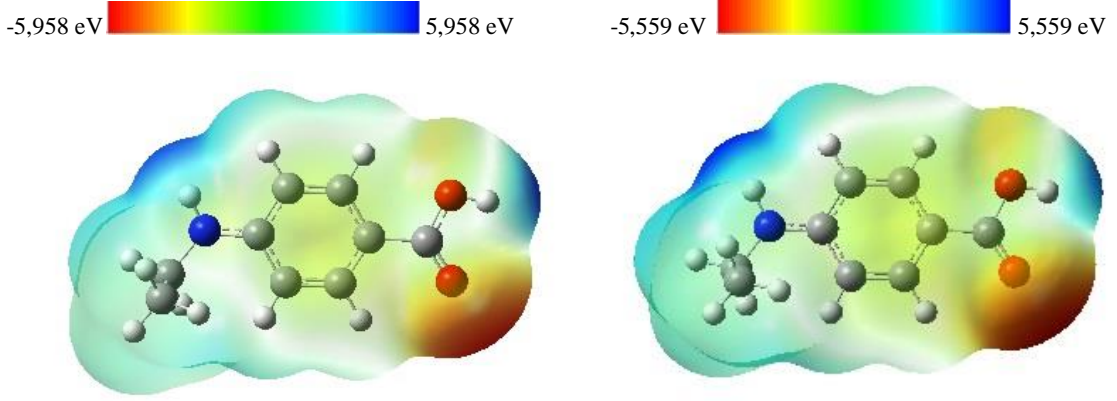
Elektrostatik potansiyel haritası, hesaplanmış elektron yoğunluğu yüzeyinin renkli kodlanmış bir haritasıdır. Bir molekülün elektron yoğunluğu yüzeyi, bir moleküldeki elektron yoğunluğunun ulaşabileceği yaklaşık en fazla uzaklığı temsil eden yüzeydir (buna van der Waals yüzeyi de denmektedir). Moleküler elektrostatik potansiyel, moleküldeki elektrofilik ve nükleofilik tepkimelerin olabileceği bölgelerin belirlenmesinde ve molekül içi hidrojen bağı oluşumu hakkında önemli bilgiler vermektedir. Elektrostatik potansiyel haritasında, molekülün dıştaki elektronları (yani diğer molekülün elektronlarını) kuvvetle iten bölgeleri kırmızı renktedir, en düşük potansiyel enerjiye sahiptir ve elektronegatif potansiyellere sahip bölgeyi gösterir. Molekülün dıştaki elektronları çok kuvvetle çektiği bölgeleri mavi renklidir, en yüksek potansiyel enerji değerine sahiptir ve pozitif yüklüdür. Elde edilen moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları Şekil 4.10, 4.11, 4.12'de verilmiştir[42]. Şekillerden de görüldüğü gibi karbonil grubu çevresi negatif yüklü bölgeye sahipken pozitif bölge -OH grubu etrafında görülmektedir.



Şekil 4.13 4-(metilamino) benzoik asit molekülünün HF,B3LYP sırasıyla, MEP haritaları.



Şekil 4.14 4-(etilideneamino) benzoik asit molekülünün HF,B3LYP sırasıyla, MEP haritaları.



Şekil 4.15 4-(etilamino) benzoik asit molekülünün HF,B3LYP sırasıyla, MEP haritaları.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, 4-(metilamino) benzoik asit molekülünün karbonil grubu değiştirilmeden sadece metilamin grubu değiştirilerek, 4-(etilideneamino) benzoik asit molekülü ve 4-(etilamino) benzoik asit molekülü olmak üzere iki tane türevi elde edildi. Bu moleküllerin elektronik ve yapısal özellikleri HF/6-311++(d,p) ve B3LYP/6-311++(d,p) modelleri ile hesaplandı. Bu moleküllerin denge durumu yapısal parametreleri hesaplandıktan sonra moleküllerin elektronik enerjileri, dipol momentleri, HOMO-LUMO enerji farkları ve yüzeyleri, polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri, potansiyel enerji yüzeyi (PES), moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzey haritaları hesaplandı.

Hesaplama sonucunda HF modeli bağ uzunluğu değerlerinin B3LYP modeline göre daha kısa olduğu gözlemlendi. Bilindiği gibi HF modeli elektron korelasyonu

içermediğinden bağ uzunluklarını daha kısa hesaplanır. B3LYP modeli elektron korelasyonunu göz önüne aldığından halka üzerinde bulunan π -elektronları etkileşimi nedeni ile halka üzerinde ki karbon atomları arasındaki bağ uzunluğunu daha kısa hesaplar. 4-(etilamino) benzoik asit molekülünde C3-C11 bağ uzunluğu diğer karbonların bağ uzunluklarından yaklaşık 0.08Å daha büyüktür. 4-(etilideneamino) benzoik asit molekülünde C3-C11, C12-C14 bağ uzunlukları halka üzerindeki bağ uzunluklarından yaklaşık 0.1Å daha büyüktür. 4-(etilamino) benzoik asit molekülünde ise C12-C13 ile C3-C11 bağ uzunluğu diğer karbon atomları arasındaki bağdan yaklaşık 0.1Å daha büyüktür.

Tüm moleküllerde, denge durumu elektronik enerji değeri HF modelinde B3LYP'ye göre büyük çıkmıştır. Denge durumu dipol moment değerleri B3LYP modelinde HF' a göre büyük çıkmıştır. Denge durumu HOMO-LUMO enerji farkı değeri HF modelinde B3LYP'ye göre büyük çıkmıştır. Bu gözlem HF modelinin elektron korelasyonunu hesaba katmaması ve B3LYP modeline göre moleküldeki π -elektronlarını daha lokalize olarak hesaba katmasının bir sonucu olarak yorumlandı. Denge durumunda polarizebilite, hiperpolarizebilite değerleri HOMO-LUMO enerji farkı durumuna göre tersi bir durum gözlemlendi.

Dihedral açı değerleri, B3LYP modelinde HF modeline göre 1-2° kadar daha büyüktür. Denge durumu dihedral açı değerleri B3LYP modelinde HF modeline göre büyük çıkmıştır.

4-(metilamino) benzoik asit molekülünün elektronik enerji ve dipol moment değerleri B3LYP ve HF modellerinin ikisinde de diğer moleküllerden büyük olduğu, 4-(etilideneamino) benzoik asit molekülünün her iki modelde ki HOMO-LUMO enerji farkı değeri diğer iki moleküle göre daha büyük olduğu, B3LYP modelinde 4-(metilamino) benzoik asit molekülünün polarizebilite değeri diğer moleküllerden küçük olduğu, HF modelinde ise hiperpolarizebilite değeri diğer moleküllerden büyük olduğu gözlemlenmiştir.

Kısım 4.3' te HOMO-LUMO enerji farkları küçükse polarlanmanın büyük olduğundan bahsetmiştik. Elde ettiğimiz sonuçlardan da gördük ki; 4-(etilamino) benzoik asit molekülünün hem B3LYP hem de HF modelinde HOMO-LUMO enerji farkı değerinin küçük, polarizebilite değerinin ise büyük olduğunu gözlemlendi.

KAYNAKLAR

- [1] UĞURLU G. “ 3-Feniltiyofen Molekülü Ve Florlu Türevlerinin Yapısal Parametreleri, Elektronik Ve Lineer Olmayan Optik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi” ,Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.
- [2] KERDİĞE Ö. “3-Feniltiyofen Molekülü Ve Klorlu Türevlerinin Yapısal Parametreleri, Elektronik Ve Lineer Olmayan Optik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011.
- [3] Roncali, J. “Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications”, Chem. Ref., 92(4): 711-738,1992.
- [4] Pokhodenko, V.D., Krylov, V.A., Konoshchuk, N.V. “Effect of the electrolyte nature on the electrochemical doping of poly-3-phenylthiophene” Synthetic Metals., 99: 91- 95,1999.
- [5] Cascaval, A.I. Galaction, L. Kloetzer. “All rights reserved original paper mathematical modeling of p-aminobenzoic acid reactive extraction without and with phase modifier.” 2010 University of Bucharest Printed in Romania. Romanian Biotechnological Letters, Cilt.15, s.2, 2010 5153. Received for publication, July 10,2009, Accepted, March 30, 2010.
- [6] S. Monte Manuel, M. N. B. F. Santos Lui’s, M. S. Fonseca Jose, A. D. Sousa Carlos. “Vapour pressures, enthalpies and entropies of sublimation of para substituted benzoic acids.” C.100, s.465–474, 2001.

- [7] D. Cascaval, A.I. Galaction, L. Kloetzer. “Mathematical modeling of p-aminobenzoic acid reactive extraction without and with phase modifier.” Romanian Biotechnological Letters, C.15, s.5146-5153, 2010.
- [8] N.S.Othman and Z.Z.Salih. “Methyl acetoacetate as a Coupling Agent in Spectrophotometric Determination of p- Aminobenzoic Acid by Azo-Dye-Formation Reaction”, C.5, S.3, College of Basic Education Researchers Journal, 2007.
- [9] İ.Çelik, M.Akkurt, H. Necefoğlu, Ö.Aybirdi, S.G.Granda “4-(Methylamino)benzoic acid”, Struct. Rep. On. ISSN 1600-5368, 2009.
- [10] H.Necefoğlu, Ö.Aybirdi, B.Tercan, Y. Süzen and T. Hökelek. “Tetraaquabis [4-(methylamino) benzoato- κ O] nickel(II)”, Acta Cryst. ISSN 1600-5368, C.66, s.585-586, 2010.
- [11] I.Azumaya, T.Kato, A.Yokoyama, T. Yokozawa, F. Imabeppu “A. Watanabe and H.Takayanagi. Folded Structure of a Cyclic Hexamer of 4-(Methylamino) benzoic Acid in the Crystal”. C.19, s. x67-x68, 2003.
- [12] A. Martorana, C. Bernini, D. Valensin, A. Sinicropi, R. Pogni, R. Basosi, M.C. Baratto “Insights into the Homocoupling Reaction of 4-Methylamino Benzoic Acid Mediated by Tramete Versicolor Laccase” The Royal Society of Chemistry, 2011.
- [13] ÖZTÜRK T. “ 2-Fenilfuran Molekülü İle Klorlu ve Florlu Türevlerinin Yapısal Parametreleri, Elektronik Ve Lineer Olmayan Optik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi” ,Yüksek Lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009.

- [14] Parr, R. G., Yang W. “Density Functional Theory” , Oxyford University Press, England, 100-120, 1989.
- [15] DEMİR A. “3-Fenilfuran Molekölü Ve Klorlu Türevlerinin Yapısal Parametreleri, Elektronik Ve Lineer Olmayan Optik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- [16] ŞAFAK Y. “3-Fenilfuran Molekölü Ve Klorlu Türevlerinin Yapısal Parametreleri, Elektronik Ve Lineer Olmayan Optik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi” ,Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- [17] Höltje H. D. Sippl W. Rognan D. Folkers G. “Molecular Modeling”, 2nd ed. Wiley-VCH, 18-78, 2003.
- [18] PARLAK C. “1-Fenilpiperazin Molekülünün Titreşim Bantlarının Kuantum Kimyasal Hesaplamalarla Belirlenmesi Ve Bu Moleküle Ait Hofmann Tipi Kompleks Spektroskopisiyle İncelenmesi ” , Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009.
- [19] ALYAR H. “ Fenilazin Moleküllerinin Yapısal Parametreleri İle Elektronik ve Doğrusal Olmayan Optik Özelliklerinin(NLO) İncelenmesi”, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.
- [20] BUDAK G. KARABULUT A. “Kuantum Fiziği 2” Nobel yayınları, 2002.
- [21] ERYILMAZ E. “ Hidrojen İçerikli Bazı Moleküllerin Kimyasal Reaksiyon Süreçlerinin Ab Initio Çalışması” , Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007 .

[22] Hartree D.R., “The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field”, Proc. Camb. Phil. Soc., 24, 111, 1928.

[23] Slater J.C., “Note on Hartree’ s method” Phys. Rev., 35, 210, 1930.

[24] Fock V. “Approximate method of solution of the problem of many bodies in quantum mechanics”, Z.Phys., 61,126, 1930.

[25] Fock V. “Approximate method of solution of the problem of many bodies in quantum mechanics”, Z.Phys., 62,795, 1930.

[26] Roothaan C.C. J. “ New developments in molecular orbital theory”, Rev. Mod. Phys., 23,69, 1951.

[27] Hall G.G. "The molecular orbital theory of chemical valency VII, A method of calculating ionization potential”, Proc. Roy. Soc. London A., 205,541, 1951.

[28] Türkan E. “ Bazı Radikallerde Configuration İnteraction Yöntemiyle Fiziksel Parametrelerin Hesaplanması”, Doktora Tezi, Konya, 2005.

[29] ERTAŞ M. F. “ Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) Ve Uygulamaları” ,Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,2006.

[30] Dorsett H.E. and White A. “Overview of molecular modeling and ab-initio molecular orbital methods suitable for use with energetic materials”, DSTO technical report, Australia, 2000.

[31] Becke A.D., “Density-functional thermochemistry; III. The role of exact exchange”, J. Chem. Phys., 98, 5648-5652, 1993.

[32] Becke A.D., “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior”, Phys. Rev. A, 38, 3098-3100, 1988.

[33] Lee C., Yang W. and Parr R.G., “Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density”, Phys. Rev. B, 37, 785-789, 1988.

[34] Kohn W., Becke A.D. and Parr R.G., “Density functional theory of electronic structure”, J. Phys. Chem., 100, 12974-12980, 1996.

[35] KAYNAKER E. “3- Florobenzil Alkol Molekülünün Titreşim Spektrum Ve Atamalarının İncelenmesi” ,Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011.

[36] Perdew J.P., Burke K. and Wang Y., “Generalised gradient approximation for the exchange correction hole of a many electron system”, Phys. Rev. B, **54**, 16533-16539, 1996.

[37] ERDEM S. “Hesapsal Organik Kimya Ders Notları” ,Marmara Üniversitesi, 2006.

[38] DADAKDENİZ F. “ Halotiyofen Moleküllerinin Elektronik ve Çizgisel Olmayan Optik Özelliklerinin Teorik İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.

[39] Basshard, Ch., Suttur, K., Pretre, Ph., Flörsheimer, M., Kaatz, P., and Günter, P., “Organik nonlinear optical materials” , John Wiley & Sons, Switzerland, 1-18 (1995).

[40] KÜÇÜK V. “Kantin Ve Metil Türevleri, Piridin Ve Aldehit Türevleri, Hidroksi Nitropidin Ve Hidroksimetil Nitropiridin Moleküllerinin Hartree-Fock (HF) Ve Yoğunluk Fonksiyon Teori (DFT) metotlarıyla Titreşim Analizleri Ve Moleküler Yapıları” , Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009.

[41] YILMAZ M. “Kiral Simetrik Schiff Bazlarının Lineer Olmayan Optik Özelliklerinin Teorik Olarak Hesaplanması”,Yüksek Lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2013.

[42]http://chemwiki.ucdavis.edu/Theoretical_Chemistry/Chemical_Bonding/General_Principles/Electrostatic_Potential_maps (Erişim tarihi: Kasım2013).

[43] S.Graham, F.Craig, “Organik Kimya” , ISBN:975-8431-87-0, Literatür Yayıncılık, 2002.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Burcu ÖZCAN

Doğum Yeri: Şalpazarı/TRABZON

Doğum Tarihi: 09.08.1991

Medeni Hali: Bekâr

Yabancı Dili: İngilizce

e-mail: burcum.zcn@gmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise: Kars Alpaslan Lisesi 2004/2007

Lisans: Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü 2007/2011

Yüksek Lisans: Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Atom ve Moleküler Fiziği Anabilim Dalı 2011/2014

Yayınları ve Bildirileri

Güventürk UĞURLU, Burcu ÖZCAN, Serkan ÇELİK “Ab initio and density functional theory studies of structural and electronic properties of 4-(ethylamine) benzoic acid molecule”, 29.Uluslararası Türk Fizik Derneği Bodrum, 2012.

Güventürk UĞURLU, Burcu ÖZCAN “4-(metilamino)benzoik asit molekülünün yapısal, elektronik ve doğrusal olmayan optik özelliklerinin teorik incelenmesi”, 1. Uluslararası Kimya ve Kimya Mühendisliği Konferansı Bakü, 2013.

EKLER

EK-1 4-(Metilamino) benzoik asit molekülünün denge durumu geometrilerinin yapı parametreleri

Geometrik Parametre	HF/6-311++G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p)
Bağ Uzunluğu (Å)		
C1-C2	1,3803	1,3857
C1-C6	1,3981	1,4104
C1-H7	1,0726	1,0822
C2-C3	1,3878	1,3998
C2-H8	1,0742	1,0834
C3-C4	1,3949	1,4052
C3-C11	1,4754	1,4724
C4-C5	1,3733	1,3811
C4-H9	1,0734	1,0824
C5-C6	1,4033	1,4128
C5-H10	1,0761	1,0855
C6-N14	1,373	1,3734
C11-O15	1,3325	1,3646
C11-O16	1,1884	1,2126
H12-N14	0,9926	1,0063
C13-N14	1,4445	1,4493
C13-H18	1,0844	1,0946
C13-H19	1,0824	1,09
C13-H20	1,089	1,0977
O15-H17	0,9452	0,9678
Bağ Açısı (°)		
C2-C1-C6	120,1473	120,3055
C2-C1-H7	119,2819	119,4261
C6-C1-H7	120,5707	120,2683
C1-C2-C3	121,3479	121,2751
C1-C2-H8	119,7883	120,1444
C3-C2-H8	118,8637	118,5803
C2-C3-C4	118,5182	118,522
C2-C3-C11	118,8608	118,7508
C4-C3-C11	122,6211	122,7272

C3-C4-C5	120,7739	120,7266
C3-C4-H9	119,729	119,4959
C5-C4-H9	119,4971	119,7776
C4-C5-C6	120,7487	120,8788
C4-C5-H10	119,8469	119,8506
C6-C5-H10	119,403	119,2702
C1-C6-C5	118,4636	118,2914
C1-C6-N14	122,1787	121,9068
C5-C6-N14	119,344	119,7961
C3-C11-O15	113,531	113,1741
C3-C11-O16	125,0599	125,6417
O15-C11-O16	121,4091	121,1843
N14-C13-H18	110,8707	111,178
N14-C13-H19	108,3524	108,6418
N14-C13-H20	112,7684	112,4713
H18-C13-H19	107,6306	107,7341
H18-C13-H20	108,5672	108,3208
H19-C13-H20	108,4986	108,3498
C6-N14-H12	114,8817	116,5874
C6-N14-C13	122,8806	124,0662
H1-N14-C13	115,4631	117,1524
C11-O15-H17	108,0375	106,195
Dihedral Aç ı (Å)		
C6-C1-C2-C3	-0,2295	-0,2011
C6-C1-C2-H8	179,9394	179,9443
H7-C1-C2-C3	179,9098	179,8697
H7-C1-C2-H8	0,0787	0,0151
C2-C1-C6-C5	0,2473	0,2862
C2-C1-C6-N14	-178,401	-178,8425
H7-C1-C6-C5	-179,8938	-179,7852
H7-C1-C6-N14	1,4579	1,0861
C1-C2-C3-C4	0,0777	0,0046
C1-C2-C3-C11	-179,8573	-179,9057
H8-C2-C3-C4	179,9103	179,8614
H8-C2-C3-C11	-0,0247	-0,0489
C2-C3-C4-C5	0,0512	0,1012
C2-C3-C4-H9	-179,9758	-179,8965

C11-C3-C4-C5	179,9836	-179,9923
C11-C3-C4-H9	-0,0433	0,01
C2-C3-C11-O15	179,9225	179,897
C2-C3-C11-O16	-0,0633	-0,1017
C4-C3-C11-O15	-0,0097	-0,0093
C4-C3-C11-O16	-179,9955	179,992
C3-C4-C5-C6	-0,0274	-0,0101
C3-C4-C11-O16	179,5448	179,7652
H9-C4-C5-C6	-180,0006	179,9876
H9-C4-C5-H10	-0,4283	-0,2371
C4-C5-C6-C1	-0,1213	-0,1825
C4-C5-C6-N14	178,5663	178,9652
H10-C5-C6-C1	-179,6954	-179,9591
H10-C5-C6-N14	-1,0079	-0,8114
C1-C6-N14-H12	-164,054	-170,8852
C1-C6-N14-C13	-14,269	-8,2415
C5-C6-N14-H12	17,3092	9,9989
C5-C6-N14-C13	167,0942	172,6426
C3-C11-C15-H17	179,9545	179,9757
O16-C11-O15-H17	-0,0591	-0,0255
H18-C13-N14-C6	66,5698	63,2669
H18-C13-N14-H12	-143,8048	-134,1791
H19-C13-N1C6	-175,5256	-178,3446
H19-C13-N14-H12	-25,9003	-15,7906
H20-C13-N14-C6	-55,4087	-58,4051
H20-C13-N14-H12	94,2167	104,1489

EK-2 4-(Etilideneamino) benzoik asit molekülünün denge durumu geometrilerinin yapı parametreleri

Geometrik Parametre	HF/6-311++G(d,p)	B3LYP/6-311++(d,p)
Bağ Uzunluğu (Å)		
C1-C2	1,3796	1,3864
C1-C6	1,3922	1,404
C1-H7	1,0746	1,0837
C2-C3	1,3902	1,4007

C2-H8	1,0739	1,0832
C3-C4	1,3898	1,4012
C3-C11	1,482	1,4795
C4-C5	1,3815	1,3878
C4-H9	1,0732	1,0823
C5-C6	1,3908	1,4031
C5-H10	1,0745	1,0836
C6-N13	1,4045	1,4036
C11-O19	1,3304	1,3612
C11-O20	1,1867	1,2107
C12-N13	1,2505	1,2691
C12-C14	1,5041	1,5027
C12-H18	1,0832	1,0932
C14-H15	1,0808	1,0895
C14-H16	1,0867	1,0951
C14-H17	1,0867	1,0952
O19-H21	0,9455	0,9681
Bağ Açısı(°)		
C2-C1-C6	120,0415	120,1921
C2-C1-H7	120,4768	120,5248
C6-C1-H7	119,4807	119,2819
C1-C2-C3	120,5924	120,6385
C1-C2-H8	120,3519	120,6015
C3-C2-H8	119,0555	118,76
C2-C3-C4	119,223	119,1298
C2-C3-C11	118,4937	118,432
C4-C3-C11	122,2827	122,4379
C3-C4-C5	120,4498	120,4777
C3-C4-H9	119,8352	119,6039
C5-C4-H9	119,7147	119,9181
C4-C5-C6	120,1401	120,2979
C4-C5-H10	120,4202	120,5
C6-C5-H10	119,4389	119,2017
C1-C6-C5	119,5354	119,2479
C1-C6-N13	120,2596	120,4237
C5-C6-N13	120,0368	120,0994

C3-C11-O19	113,5088	113,1038
C3-C11-O20	124,7651	125,3261
O19-C11-O20	121,7261	121,5701
N13-C12-C14	129,1434	128,5637
N13-C12-H18	115,8096	115,795
C14-C12-H18	115,0469	115,6409
C6-N13-C12	122,3381	123,0722
C12-C14-H15	112,9453	112,628
C12-C14-H16	109,103	109,5391
C12-C14-H17	109,1651	109,6352
H15-C14-H16	109,1771	109,1957
H15-C14-H17	109,1401	109,1004
H16-C14-H17	107,1443	106,5571
C11-O19-H21	108,2143	106,4514
Dihedral Açısı (°)		
C6-C1-C2-C3	-0,5837	-0,5181
C6-C1-C2-H8	179,5941	179,5515
H7-C1-C2-C3	179,0525	179,0987
H7-C1-C2-H8	-0,7697	-0,8317
C2-C1-C6-C5	1,4917	1,3757
C2-C1-C6-N13	176,7804	175,8832
H7-C1-C6-C5	-178,1481	-178,2458
H7-C1-C6-N13	-2,8595	-3,7384
C1-C2-C3-C4	-0,3048	-0,2334
C1-C2-C3-C11	179,9716	179,9476
H8-C2-C3-C4	179,5196	179,6983
H8-C2-C3-C11	-0,2039	-0,1207
C2-C3-C4-C5	0,2786	0,1135
C2-C3-C4-H9	-179,5042	-179,6758
C11-C3-C4-C5	179,9912	179,9249
C11-C3-C4-H9	0,2085	0,1356
C2-C3-C11-O19	179,6517	179,6858
C2-C3-C11-O20	-0,4142	-0,3795
C4-C3-C11-O19	-0,0629	-0,1269
C4-C3-C11-O20	179,8711	179,8079
C3-C4-C5-C6	0,6369	0,7583

C3-C4-C5-H10	-179,03	-179,0146
H9-C4-C5-C6	-179,5801	-179,4531
H9-C4-C5-H10	0,753	0,7741
C4-C5-C6-C1	-1,5189	-1,4962
C4-C5-C6-N13	-176,8181	-176,0218
H10-C5-C6-C1	178,1513	178,2796
H10-C5-C6-N13	2,852	3,7539
C1-C6-N13-C12	89,8272	88,3055
C5-C6-N13-C12	-94,9079	-97,2339
C3-C11-O19-H21	-179,8488	-179,8862
O20-C11-O19-H21	0,2149	0,1762
C14-C12-N13-C6	0,3181	0,8034
O18-C12-N13-C6	-179,8029	-179,4397
N13-C12-C14-H15	0,6155	1,1612
N13-C12-C14-H16	122,2249	122,8909
N13-C12-C14-H17	-120,9908	-120,515
H18-C12-C14-H15	-179,2642	-178,596
H18-C12-C14-H16	-57,6549	-56,8663
H18-C12-C14-H17	59,1295	59,7278

EK-3 4-(Etilamino) benzoik asit molekülünün denge durumu geometrilerinin yapı parametreleri

Geometrik Parametre	HF/6-311++G(d,p)	DFT/6-311++G(d,p)
Bağ Uzunluğu (Å)		
C1-C2	1,3739	1,3814
C1-C6	1,4035	1,4131
C1-H7	1,0761	1,0856
C2-C3	1,3939	1,4046
C2-H8	1,0735	1,0824
C3-C4	1,3889	1,4004
C3-C11	1,4746	1,472
C4-C5	1,3788	1,3851
C4-H9	1,0742	1,0834
C5-C6	1,3998	1,4108

C5-H10	1,0723	1,082
C6-N14	1,3727	1,3756
C11-O21	1,1886	1,2128
C11-O22	1,3327	1,3648
C12-C13	1,5283	1,5338
C12-N14	1,4496	1,456
C12-H16	1,0837	1,0937
C12-H17	1,0845	1,0932
C13-H18	1,0846	1,0922
C13-H19	1,0864	1,0934
C13-H20	1,0867	1,0941
N14-H15	0,9935	1,0078
R(22,23)	0,9452	0,9678
Bağ Açısı(°)		
C2-C1-C6	120,9196	121,0576
C2-C1-H7	119,7288	119,7751
C6-C1-H7	119,3502	119,1661
C1-C2-C3	120,7996	120,7179
C1-C2-H8	119,4471	119,7468
C3-C2-H8	119,7533	119,5352
C2-C3-C4	118,3868	118,4183
C2-C3-C11	122,706	122,792
C4-C3-C11	118,9071	118,7894
C3-C4-C5	121,4476	121,3452
C3-C4-H9	118,8253	118,5419
C5-C4-H9	119,727	120,1123
C4-C5-C6	120,2531	120,4135
C4-C5-H10	119,0783	119,2221
C6-C5-H10	120,6685	120,3643
C1-C6-C5	118,1927	118,0463
C1-C6-N14	119,0526	119,3716
C5-C6-N14	122,7262	122,5633
C3-C11-O21	125,0729	125,6561
C3-C11-O22	113,5509	113,1785
O21-C11-O22	121,3762	121,1654
C13-C12-N14	114,7658	114,6744
C13-C12-H16	110,4432	110,3573

C13-C12-H17	109,5823	109,8236
A(14,12,16)	108,987	108,7078
A(14,12,17)	106,6598	106,9189
A(16,12,17)	105,9774	105,9478
A(12,13,18)	111,5457	111,3824
A(12,13,19)	110,7137	110,8176
A(12,13,20)	110,1942	110,3279
A(18,13,19)	107,9943	107,9619
A(18,13,20)	108,2081	108,1535
A(19,13,20)	108,0697	108,0804
A(6,14,12)	124,8176	125,3822
A(6,14,15)	114,6697	115,7745
A(12,14,15)	115,082	116,2857
A(11,22,23)	108,0159	106,183
Dihedral Açılı (°)		
C6-C1-C2-C3	-0,0873	-0,0716
C6-C1-C2-H8	179,9358	179,9405
H7-C1-C2-C3	-179,6418	-179,675
H7-C1-C2-H8	0,3812	0,3371
C2-C1-C6-C5	0,2237	0,2894
C2-C1-C6-N14	-177,8901	-178,1753
H7-C1-C6-C5	179,7799	179,8952
H7-C1-C6-N14	1,6661	1,4305
C1-C2-C3-C4	-0,0058	-0,0431
C1-C2-C3-C11	-179,9	-179,8427
H8-C2-C3-C4	179,9711	179,9448
H8-C2-C3-C11	0,0769	0,1452
C2-C3-C4-C5	-0,0443	-0,0695
C2-C3-C4-H9	-179,9345	-179,8162
C11-C3-C4-C5	179,854	179,7383
C11-C3-C4-H9	-0,0362	-0,0084
C2-C3-C11-O21	179,8936	179,883
C2-C3-C11-O22	-0,0998	-0,1161
C4-C3-C11-O21	0	0,0841
C4-C3-C11-O22	-179,9934	-179,915
C3-C4-C5-C6	0,1867	0,296
C3-C4-C5-H10	-179,8781	-179,6809

H9-C4-C5-C6	-179,924	-179,9612
H9-C4-C5-H10	0,0112	0,0619
C4-C5-C6-C1	-0,2713	-0,3987
C4-C5-C6-N14	177,7686	178,0138
H10-C5-C6-C1	179,7945	179,5779
H10-C5-C6-N14	-2,1656	-2,0096
C1-C6-N14-C12	-165,6958	-170,9009
C1-C6-N14-H15	-13,116	-9,7971
C5-C6-N14-C12	16,2804	10,7068
C5-C6-N14-H15	168,8602	171,8106
C3-C11-O22-H23	-179,9368	-179,9607
O21-C11-O22-H23	0,0695	0,0401
N14-C12-C13-H18	-60,1545	-59,8495
N14-C12-C13-H19	60,1361	60,3613
N14-C12-C13-H20	179,6355	-179,9732
H16-C12-C13-C18	63,5121	63,3083
H16-C12-C13-H19	-176,1973	-176,481
H16-C12-C13-H20	-56,6979	-56,8154
H17-C12-C13-H18	179,8968	179,7498
H17-C12-C13-H19	-59,8127	-60,0394
H17-C12-C13-H20	59,6867	59,6261
C13-C12-N14-C6	72,6685	75,4284
C13-C12-N14-H15	-79,812	-85,5897
H16-C12-N14-C6	-51,7702	-48,6102
H16-C12-N14-H15	155,7494	150,3717
H17-C12-N14-C6	-165,7752	-162,5777
H17-C12-N14-H15	41,7444	36,4041