

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SİYANO GRUBU İÇEREN SIVI KRİSTAL
MOLEKÜLLERİNİN ELEKTRONİK YAPILARI ve
MEZOMORFİK ÖZELLİKLERİNİN MOLEKÜLER
MEKANİK ve KUANTUM MEKANİKSEL
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

Kimyager Murat KILIÇ

**FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Zekiye ÇINAR (YTÜ)

İSTANBUL, 2004

*Bilim %1 ilham, %99 terlemektir.
Edward Teller*

Yetiřmemde emeęi olanlara...

İÇİNDEKİLER

| | | |
|----------|--|-----|
| | ŞEKİL LİSTESİ..... | i |
| | ÇİZELGE LİSTESİ..... | iii |
| | ÖNSÖZ..... | v |
| | ÖZET..... | vi |
| | ABSTRACT..... | vii |
| 1. | GİRİŞ..... | 1 |
| 2. | SIVI KRİSTALLER..... | 3 |
| 2.1 | Genel Bilgi..... | 3 |
| 2.2 | Sıvı Kristal Tipleri..... | 4 |
| 2.3 | Sıvı Kristal Fazları..... | 5 |
| 2.4 | Anisotropi..... | 7 |
| 2.5 | Yapı-Özellik İlişkisi..... | 7 |
| 2.6 | Sıvı Kristallerin Yapısal Birimleri..... | 9 |
| 2.6.1 | Çekirdek Yapılar..... | 9 |
| 2.6.2 | Uç Gruplar..... | 10 |
| 2.6.3 | Bağlayıcı Gruplar..... | 10 |
| 2.6.4 | Düzlemsel Süstitüentler..... | 11 |
| 3. | HESAPSAL YÖNTEMLER..... | 12 |
| 3.1 | Moleküler Mekanik Yöntemleri..... | 12 |
| 3.1.1 | Giriş..... | 12 |
| 3.1.2 | Moleküler Mekanik Kuvvet Alanı..... | 16 |
| 3.2 | Elektronik Yapı Yöntemleri..... | 18 |
| 3.2.1 | Giriş..... | 18 |
| 3.2.1.1 | Schrödinger Denklemi..... | 20 |
| 3.2.1.2 | Born-Oppenheimer Yaklaşımı..... | 21 |
| 3.2.1.3 | Varyasyon Teoremi..... | 22 |
| 3.2.1.4 | Atomik Orbitalerin Doğrusal Kombinasyonu (LCAO)..... | 23 |
| 3.2.1.5 | Hartree-Fock Alan Teorisi, HF-SCF Yöntemi..... | 24 |
| 3.2.1.6 | Hartree-Fock Eşitlikleri..... | 25 |
| 3.2.1.7 | Toplam Elektronik Enerji..... | 26 |
| 3.2.1.8 | Kısıtlanmış ve Kısıtlanmamış Hartree Fock..... | 27 |
| 3.2.2 | Yarı-ampirik Yöntemler..... | 27 |
| 3.2.2.1 | Giriş..... | 27 |
| 3.2.2.2 | π Yaklaşımı..... | 29 |
| 3.2.2.3 | Hückel moleküler orbital (HMO) yöntemi..... | 29 |
| 3.2.2.4 | CNDO..... | 31 |
| 3.2.2.5 | INDO..... | 33 |
| 3.2.2.6 | NDDO..... | 33 |
| 3.2.2.7 | MINDO..... | 33 |
| 3.2.2.8 | MNDO..... | 35 |
| 3.2.2.9 | AM1..... | 36 |
| 3.2.2.10 | PM3..... | 36 |
| 3.2.2.11 | Yarı ampirik yöntemlerin kıyaslanması..... | 37 |
| 3.2.2.12 | Oluşum Isıları..... | 38 |
| 3.2.2.13 | Geometrik parametreler..... | 38 |
| 3.2.2.14 | İyonizasyon potansiyelleri..... | 39 |
| 3.2.2.15 | Dipol Momentler..... | 40 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 3.2.3 | Ab initio Yöntemler..... | 41 |
| 3.2.3.1 | Giriş..... | 41 |
| 3.2.3.2 | Fonksiyonel Yoğunluk Yöntemleri (DFT) | 41 |
| 3.2.3.3 | Spin Polarize DFT..... | 45 |
| 3.2.3.4 | Değişim Korelasyon Fonksiyoneli..... | 46 |
| 3.2.3.5 | Gradyen Düzeltmeli Fonksiyoneller..... | 47 |
| 3.2.3.6 | Hibridize Hartree-Fock..... | 47 |
| 3.2.3.7 | Temel Setler..... | 49 |
| 4. | KURAMSAL ÇALIŞMA..... | 52 |
| 4.1 | Giriş..... | 52 |
| 4.2 | Kuramsal Yöntem..... | 52 |
| 4.2.1 | Moleküler Mekanik Hesaplamaları..... | 52 |
| 4.2.2 | Moleküler Orbital Hesaplamaları..... | 52 |
| 4.2.2.1 | Programların Çalışma Esası..... | 52 |
| 4.2.3 | Z-Matrisinin yazılışı..... | 53 |
| 4.3 | Hesaplamalar..... | 55 |
| 4.3.1 | İncelenen Sıvı Kristal Molekülleri..... | 56 |
| 4.3.1.1 | 4-n-Alkil-4'-siyanobifenil (nCSB) | 56 |
| 4.3.1.2 | 4-Alkil-4"-siyano-p-terfenil (nCST) | 57 |
| 4.3.1.3 | 6-n-Alkil-2-(4-siyanofenil)naftalin (nCSN) | 57 |
| 4.3.1.4 | 4-n-Alkilfenil-6-siyanonaftalin (nCFSN) | 58 |
| 4.3.1.5 | 1-(4-n-Alkilfenil)-4-siyanosikloheksan (nCFSH) | 58 |
| 5. | SONUÇLAR ve TARTIŞMA..... | 59 |
| 5.1 | Giriş..... | 59 |
| 5.2 | Geometrik Parametreler..... | 59 |
| 5.2.1 | Prototip Yapı..... | 59 |
| 5.2.2 | 4-n-Alkil-4'-siyanobifenil (nCSB) | 60 |
| 5.2.3 | 4-Alkil-4"-siyano-p-terfenil (nCST) | 72 |
| 5.2.4 | 6-n-Alkil-2-(4-siyanofenil)naftalin (nCSN) | 84 |
| 5.2.5 | 4-n-Alkilfenil-6-siyanonaftalin (nCFSN) | 95 |
| 5.2.6 | 1-(4-n-Alkilfenil)-4-siyanosikloheksan (nCFSH) | 106 |
| 5.3 | Enerji Parametreleri..... | 117 |
| 5.3.1 | Oluşum ısıları ve Toplam Enerji..... | 117 |
| 5.4 | Sınır Orbital Enerjileri..... | 125 |
| 5.4.1 | Dolu olan en yüksek enerjili orbital enerjisi (E_{HOMO}) | 125 |
| 5.4.2 | Boş olan en düşük enerjili orbital enerjisi (E_{LUMO}) | 125 |
| 5.4.3 | Optik ve Fotokimyasal Dayanıklılık Ölçüsü (ΔE) | 126 |
| 5.5 | Dipol Moment..... | 138 |
| 5.6 | Yük Yoğunlukları..... | 146 |
| 5.7 | Genel Sonuç..... | 150 |
| | KAYNAKLAR..... | 152 |
| | ÖZGEÇMİŞ..... | 154 |

ŞEKİL LİSTESİ

| | | |
|------------|--|-----|
| Şekil 2.1 | Sıvı kristallere ilişkin genel yapı..... | 4 |
| Şekil 2.2 | Diskotik sıvı kristaller..... | 5 |
| Şekil 2.3 | Kalamitik sıvı kristallerin genel yapısı..... | 8 |
| Şekil 2.4 | Hidrojen köprüleri içeren çekirdek yapısı | 10 |
| Şekil 4.1 | 4-n-Alkil-4'-siyanobifenil (nCSB) | 56 |
| Şekil 4.2 | 4-n-Alkil-4''-siyano-p-terfenil (nCST) | 57 |
| Şekil 4.3 | 6-n-Alkil-2-(4-siyanofenil)naftalin (nCSN) | 57 |
| Şekil 4.4 | 4-n-Alkilfenil-6-siyanonaftalin (nCFSN) | 58 |
| Şekil 4.5 | 1-(4-n-Alkilfenil)-4-siyanosikloheksan (nCFSH) | 58 |
| Şekil 5.1 | Benzonitrilin geometrik yapısı..... | 59 |
| Şekil 5.2 | 0CSB'in geometrik yapısı..... | 61 |
| Şekil 5.3 | 1CSB'in geometrik yapısı..... | 62 |
| Şekil 5.4 | 2CSB'in geometrik yapısı..... | 63 |
| Şekil 5.5 | 3CSB'in geometrik yapısı..... | 64 |
| Şekil 5.6 | 4CSB'in geometrik yapısı..... | 65 |
| Şekil 5.7 | 5CSB'in geometrik yapısı..... | 66 |
| Şekil 5.8 | 6CSB'in geometrik yapısı..... | 67 |
| Şekil 5.9 | 7CSB'in geometrik yapısı..... | 68 |
| Şekil 5.10 | 8CSB'in geometrik yapısı..... | 69 |
| Şekil 5.11 | 9CSB'in geometrik yapısı..... | 70 |
| Şekil 5.12 | 10CSB'in geometrik yapısı..... | 71 |
| Şekil 5.13 | 0CST'in geometrik yapısı..... | 73 |
| Şekil 5.14 | 1CST'in geometrik yapısı..... | 74 |
| Şekil 5.15 | 2CST'in geometrik yapısı..... | 75 |
| Şekil 5.16 | 3CST'in geometrik yapısı..... | 76 |
| Şekil 5.17 | 4CST'in geometrik yapısı..... | 77 |
| Şekil 5.18 | 5CST'in geometrik yapısı..... | 78 |
| Şekil 5.19 | 6CST'in geometrik yapısı..... | 79 |
| Şekil 5.20 | 7CST'in geometrik yapısı..... | 80 |
| Şekil 5.21 | 8CST'in geometrik yapısı..... | 81 |
| Şekil 5.22 | 9CST'in geometrik yapısı..... | 82 |
| Şekil 5.23 | 10CST'in geometrik yapısı..... | 83 |
| Şekil 5.24 | 0CSN' nin geometrik yapısı..... | 84 |
| Şekil 5.25 | 1CSN' nin geometrik yapısı..... | 85 |
| Şekil 5.26 | 2CSN' nin geometrik yapısı..... | 86 |
| Şekil 5.27 | 3CSN' nin geometrik yapısı..... | 87 |
| Şekil 5.28 | 4CSN' nin geometrik yapısı..... | 88 |
| Şekil 5.29 | 5CSN' nin geometrik yapısı..... | 89 |
| Şekil 5.30 | 6CSN' nin geometrik yapısı..... | 90 |
| Şekil 5.31 | 7CSN' nin geometrik yapısı..... | 91 |
| Şekil 5.32 | 8CSN' nin geometrik yapısı..... | 92 |
| Şekil 5.33 | 9CSN' nin geometrik yapısı..... | 93 |
| Şekil 5.34 | 10CSN' nin geometrik yapısı..... | 94 |
| Şekil 5.35 | 0CFSN' nin geometrik yapısı..... | 95 |
| Şekil 5.36 | 1CFSN' nin geometrik yapısı..... | 96 |
| Şekil 5.37 | 2CFSN' nin geometrik yapısı..... | 97 |
| Şekil 5.38 | 3CFSN' nin geometrik yapısı..... | 98 |
| Şekil 5.39 | 4CFSN' nin geometrik yapısı..... | 99 |
| Şekil 5.40 | 5CFSN' nin geometrik yapısı..... | 100 |

| | | |
|------------|---|-----|
| Şekil 5.41 | 6CFSN' nin geometrik yapısı..... | 101 |
| Şekil 5.42 | 7CFSN' nin geometrik yapısı..... | 102 |
| Şekil 5.43 | 8CFSN' nin geometrik yapısı..... | 103 |
| Şekil 5.44 | 9CFSN' nin geometrik yapısı..... | 104 |
| Şekil 5.45 | 10CFSN' nin geometrik yapısı..... | 105 |
| Şekil 5.46 | 0CFSH' nin geometrik yapısı..... | 106 |
| Şekil 5.47 | 1CFSH' nin geometrik yapısı..... | 107 |
| Şekil 5.48 | 2CFSH' nin geometrik yapısı..... | 108 |
| Şekil 5.49 | 3CFSH' nin geometrik yapısı..... | 109 |
| Şekil 5.50 | 4CFSH' nin geometrik yapısı..... | 110 |
| Şekil 5.51 | 5CFSH' nin geometrik yapısı..... | 111 |
| Şekil 5.52 | 6CFSH' nin geometrik yapısı..... | 112 |
| Şekil 5.53 | 7CFSH' nin geometrik yapısı..... | 113 |
| Şekil 5.54 | 8CFSH' nin geometrik yapısı..... | 114 |
| Şekil 5.55 | 9CFSH' nin geometrik yapısı..... | 115 |
| Şekil 5.56 | 10CFSH' nin geometrik yapısı..... | 116 |
| Şekil 5.58 | nCSB'e ait oluşum ısı grafiği..... | 118 |
| Şekil 5.59 | nCSB'e ait toplam enerji grafiği..... | 118 |
| Şekil 5.60 | nCST'e ait oluşum ısı grafiği..... | 119 |
| Şekil 5.61 | nCST'e ait toplam enerji grafiği..... | 120 |
| Şekil 5.62 | nCSN'e ait oluşum ısı grafiği..... | 121 |
| Şekil 5.63 | nCSN'e ait toplam enerji grafiği..... | 121 |
| Şekil 5.64 | nCFSN'e ait oluşum ısı grafiği..... | 122 |
| Şekil 5.65 | nCFSN'e ait toplam enerji grafiği..... | 123 |
| Şekil 5.66 | nCFSH'e ait oluşum ısı grafiği..... | 124 |
| Şekil 5.67 | nCFSH'e ait toplam enerji grafiği..... | 124 |
| Şekil 5.68 | nCSB'e ait yarı ampirik yöntemlere ilişkin ΔE grafiği..... | 128 |
| Şekil 5.69 | nCSB'e ait ab initio yöntemlere ilişkin ΔE grafiği..... | 128 |
| Şekil 5.70 | nCST'e ait yarı ampirik yöntemlere ilişkin ΔE grafiği..... | 129 |
| Şekil 5.71 | nCST'e ait ab initio yöntemlere ilişkin ΔE grafiği..... | 130 |
| Şekil 5.72 | nCSN'e ait yarı ampirik yöntemlere ilişkin ΔE grafiği..... | 131 |
| Şekil 5.73 | nCSN'e ait ab initio yöntemlere ilişkin ΔE grafiği..... | 133 |
| Şekil 5.74 | nCFSN'e ait yarı ampirik yöntemlere ilişkin ΔE grafiği..... | 135 |
| Şekil 5.75 | nCFSN'e ait ab initio yöntemlere ilişkin ΔE grafiği..... | 135 |
| Şekil 5.76 | nCFSH'e ait yarı ampirik yöntemlere ilişkin ΔE grafiği..... | 136 |
| Şekil 5.77 | nCFSH'e ait ab initio yöntemlere ilişkin ΔE grafiği..... | 138 |
| Şekil 5.78 | nCSB serisine ilişkin dipol moment grafiği..... | 141 |
| Şekil 5.79 | nCST serisine ilişkin dipol moment grafiği..... | 142 |
| Şekil 5.80 | nCSN serisine ilişkin dipol moment grafiği..... | 143 |
| Şekil 5.81 | nCFSN serisine ilişkin dipol moment grafiği..... | 144 |
| Şekil 5.82 | nCFSH serisine ilişkin dipol moment grafiği..... | 145 |
| Şekil 5.83 | 6CSB molekülüne ait yük yoğunlukları..... | 146 |
| Şekil 5.84 | 6CSB molekülüne ait spin yoğunlukları..... | 146 |
| Şekil 5.85 | 6CST molekülüne ait yük yoğunlukları..... | 147 |
| Şekil 5.86 | 6CST molekülüne ait spin yoğunlukları..... | 147 |
| Şekil 5.87 | 6CSN molekülüne ait yük yoğunlukları..... | 148 |
| Şekil 5.89 | 6CFSN molekülüne ait yük yoğunlukları..... | 149 |
| Şekil 5.90 | 6CFSN molekülüne ait spin yoğunlukları..... | 149 |
| Şekil 5.91 | 6CFSH molekülüne ait yük yoğunlukları..... | 150 |
| Şekil 5.92 | 6CFSH molekülüne ait spin yoğunlukları..... | 150 |

ÇİZELGE LİSTESİ

| | | |
|--------------|--|-----|
| Çizelge 3.1 | ΔH_f değerlerindeki ortalama hatalar | 38 |
| Çizelge 3.2 | Yarı ampirik yöntemlerin ortalama hatalarının karşılaştırılması..... | 39 |
| Çizelge 3.3 | İyonizasyon potansiyellerindeki ortalama hatalar..... | 39 |
| Çizelge 3.4 | Dipol momentlerdeki ortalama hatalar..... | 40 |
| Çizelge 4-1 | Benzonitril molekülünün Z-matrisi..... | 54 |
| Çizelge 4.2 | 4-n-Alkil-4'-siyanobifenil (nCSB) moleküllerinin faz geçiş sıcaklıkları..... | 56 |
| Çizelge 4.3 | 4-n-Alkil-4''-siyano-p-terfenil (nCST) moleküllerinin faz geçiş sıcaklıkları | 57 |
| Çizelge 5.1 | Benzonitrile ilişkin geometrik parametreler..... | 60 |
| Çizelge 5.2 | 0CSB molekülüne ait geometrik parametreler..... | 61 |
| Çizelge 5.3 | 1CSB molekülüne ait geometrik parametreler..... | 62 |
| Çizelge 5.4 | 2CSB molekülüne ait geometrik parametreler..... | 63 |
| Çizelge 5.5 | 3CSB molekülüne ait geometrik parametreler..... | 64 |
| Çizelge 5.6 | 4CSB molekülüne ait geometrik parametreler..... | 65 |
| Çizelge 5.7 | 5CSB molekülüne ait geometrik parametreler..... | 66 |
| Çizelge 5.8 | 6CSB molekülüne ait geometrik parametreler..... | 67 |
| Çizelge 5.9 | 7CSB molekülüne ait geometrik parametreler..... | 68 |
| Çizelge 5.10 | 8CSB molekülüne ait geometrik parametreler..... | 69 |
| Çizelge 5.11 | 9CSB molekülüne ait geometrik parametreler..... | 70 |
| Çizelge 5.12 | 10CSB molekülüne ait geometrik parametreler..... | 71 |
| Çizelge 5.13 | 0CST molekülüne ait geometrik parametreler..... | 73 |
| Çizelge 5.14 | 1CST molekülüne ait geometrik parametreler..... | 74 |
| Çizelge 5.15 | 3CST molekülüne ait geometrik parametreler..... | 75 |
| Çizelge 5.16 | 3CST molekülüne ait geometrik parametreler..... | 76 |
| Çizelge 5.17 | 4CST molekülüne ait geometrik parametreler..... | 77 |
| Çizelge 5.18 | 5CST molekülüne ait geometrik parametreler..... | 78 |
| Çizelge 5.19 | 6CST molekülüne ait geometrik parametreler..... | 79 |
| Çizelge 5.20 | 7CST molekülüne ait geometrik parametreler..... | 80 |
| Çizelge 5.21 | 8CST molekülüne ait geometrik parametreler..... | 81 |
| Çizelge 5.22 | 9ST molekülüne ait geometrik parametreler..... | 82 |
| Çizelge 5.23 | 10CST molekülüne ait geometrik parametreler..... | 83 |
| Çizelge 5.24 | 0CSN molekülüne ait geometrik parametreler..... | 84 |
| Çizelge 5.25 | 1CSN molekülüne ait geometrik parametreler..... | 85 |
| Çizelge 5.26 | 2CSN molekülüne ait geometrik parametreler..... | 86 |
| Çizelge 5.27 | 3CSN molekülüne ait geometrik parametreler..... | 87 |
| Çizelge 5.28 | 4CSN molekülüne ait geometrik parametreler..... | 88 |
| Çizelge 5.29 | 5CSN molekülüne ait geometrik parametreler..... | 89 |
| Çizelge 5.30 | 6CSN molekülüne ait geometrik parametreler..... | 90 |
| Çizelge 5.31 | 7CSN molekülüne ait geometrik parametreler..... | 91 |
| Çizelge 5.32 | 8CSN molekülüne ait geometrik parametreler..... | 92 |
| Çizelge 5.33 | 9CSN molekülüne ait geometrik parametreler..... | 93 |
| Çizelge 5.34 | 10CSN molekülüne ait geometrik parametreler..... | 94 |
| Çizelge 5.35 | 0CFNS molekülüne ait geometrik parametreler..... | 95 |
| Çizelge 5.36 | 1CFNS molekülüne ait geometrik parametreler..... | 96 |
| Çizelge 5.37 | 2CFNS molekülüne ait geometrik parametreler..... | 97 |
| Çizelge 5.38 | 3CFNS molekülüne ait geometrik parametreler..... | 98 |
| Çizelge 5.39 | 4CFNS molekülüne ait geometrik parametreler..... | 99 |
| Çizelge 5.40 | 5CFNS molekülüne ait geometrik parametreler..... | 100 |
| Çizelge 5.41 | 6CFNS molekülüne ait geometrik parametreler..... | 101 |
| Çizelge 5.42 | 7CFNS molekülüne ait geometrik parametreler..... | 102 |
| Çizelge 5.43 | 8CFNS molekülüne ait geometrik parametreler..... | 103 |

| | |
|---|-----|
| Çizelge 5.44 9CFSN molekülüne ait geometrik parametreler..... | 104 |
| Çizelge 5.45 10CFSN molekülüne ait geometrik parametreler..... | 105 |
| Çizelge 5.46 0CFSH molekülüne ait geometrik parametreler..... | 106 |
| Çizelge 5.47 1CFSH molekülüne ait geometrik parametreler..... | 107 |
| Çizelge 5.48 2CFSH molekülüne ait geometrik parametreler..... | 108 |
| Çizelge 5.49 3CFSH molekülüne ait geometrik parametreler..... | 109 |
| Çizelge 5.50 4CFSH molekülüne ait geometrik parametreler..... | 110 |
| Çizelge 5.51 5CFSH molekülüne ait geometrik parametreler..... | 111 |
| Çizelge 5.52 6CFSH molekülüne ait geometrik parametreler..... | 112 |
| Çizelge 5.53 7CFSH molekülüne ait geometrik parametreler..... | 113 |
| Çizelge 5.54 8CFSH molekülüne ait geometrik parametreler..... | 114 |
| Çizelge 5.55 9CFSH molekülüne ait geometrik parametreler..... | 115 |
| Çizelge 5.56 10CFSH molekülüne ait geometrik parametreler..... | 116 |
| Çizelge 5.57 nCSB serisine ait oluşum ısıları ve toplam enerjiler..... | 117 |
| Çizelge 5.58 nCST serisine ait oluşum ısıları ve toplam enerjiler..... | 119 |
| Çizelge 5.59 nCSN serisine ait oluşum ısıları ve toplam enerjiler..... | 120 |
| Çizelge 5.60 nCFSN serisine ait oluşum ısıları ve toplam enerjiler..... | 122 |
| Çizelge 5.61 nCFSH serisine ait oluşum ısıları ve toplam enerjiler..... | 123 |
| Çizelge 5.62 nCSB serisine ait yarı ampirik yöntemlere ilişkin sınır orbital enerjileri..... | 126 |
| Çizelge 5.64 nCST serisine ait yarı ampirik yöntemlere ilişkin sınır orbital enerjileri..... | 129 |
| Çizelge 5.65 nCST serisine ait ab initio yöntemlere ilişkin sınır orbital enerjileri..... | 130 |
| Çizelge 5.66 nCSn serisine ait yarı ampirik yöntemlere ilişkin sınır orbital enerjileri..... | 131 |
| Çizelge 5.68 nCFSN serisine ait yarı ampirik yöntemlere ilişkin sınır orbital enerjileri..... | 133 |
| Çizelge 5.70 nCFSH serisine ait yarı ampirik yöntemlere ilişkin sınır orbital enerjileri.... | 136 |
| Çizelge 5.72 nCSB serisine ait dipol moment değerleri..... | 141 |
| Çizelge 5.73 nCST serisine ait dipol moment değerleri..... | 142 |
| Çizelge 5.74 nCSN serisine ait dipol moment değerleri..... | 143 |
| Çizelge 5.75 nCFSN serisine ait dipol moment değerleri..... | 144 |
| Çizelge 5.76 nCFSH serisine ait dipol moment değerleri..... | 145 |

ÖNSÖZ

Cumhuriyetimizin kuruluşundan günümüze ulaşan süreçte Türkiye, şüphesiz her alanda gelişme kaydetti ve kaydetmeye devam ediyor. Ne yazık ki, bu gelişme temposu yavaş ve ülkemiz geliştirmekte olan ülkeler arasından sıyrılamamakta. 21.yüzyıl bilim, teknoloji ve rekabet yüzyılı. Güçlü bir ekonomi, dünya pazarlarındaki rekabet ortamının, teknolojinin bilim ve kalite temeline dayanarak sürekli yenilenmesi ile mümkün.

Dünya üzerinde mevcut bilim ve teknoloji yarışında geri planda kalmamızın nedeni, bilimin üretilmemesi dolayısıyla teknolojinin ödünç alınarak, üretmeksizin tüketmeye dayanıyor. Bu itibarla Türk ekonomisi ve Türk imajının dünya arenasında hak ettiği noktaya gelmesini, temel bilimlere ilişkin bölümlerin bilimsel anlamda özgün, kaliteli, yeni açılımlara ışık tutabilecek eserler ortaya koymasına bağlıyorum.

Yıldız Teknik Üniversitesi Fizikokimya Programına girerken amacım, yalnızca yüksek lisans yapmak değil, Türkiye'deki öğretim görevlisi-bilim adamı farkını ayırt etmiş, kimya bilimini matematik ve fizik eksenlerine oturtan ve özgün eserler ortaya koyan bilim adamlarının arasına katılmaktı.

Özgür irademe, aldığım kararlara saygı duyan ailem ve özgün düşünmeyi, yaratıcılığı, çağdaş bilimin vazgeçilmezi öğrenmeyi öğrenme kriterlerini sindirmiş, ürünlerime değer veren danışman hocam... Bir teşekkür tablosunun tüm ayrıntılarını anlatırsam (Nevim Hanım, Arzu Hanım ve en uzun hesaplamalarıma destek olan Onur'un yardımlarını) zaman ve mekan ikilemini tutturana herkesin, aynı şeyleri başarabileceğinin aşikar olduğu ortaya çıkacaktır. Belki de tüm bunları bir teşekkür sözcüğüne indirgemek, bana katlanan insanların özverileri açısından, duyguların sözcüklere döküldüğünde kaybettiklerine eşdeğer...

Tezimin kısa sürede oluşumu sırasında; üniversitenin evrensel bir kurum olduğunu, evrensel kurumlarda özgün düşünmenin lüks değil ihtiyaç olduğunu hissettirdiği ve hedeflerim doğrultusundaki heyecanımı canlı tuttuğu için, derin bilgi birikimi ile çalışmalarımın her aşamasında bana yol gösteren Danışman Hocam Prof. Dr. Zekiye ÇINAR'a gönülden teşekkürler.

Çalışmalarım sırasında gösterdikleri katkılardan dolayı; aynı grubu (aynı aile demek daha doğru sanırım) paylaşmaktan zevk aldığım, Yrd. Doç. Dr. Nevim SAN ve Yrd. Doç. Dr. Arzu HATİPOĞLU'na; hesaplamalarıma katkılarından dolayı A.Onur ÇINAR'a; sıvı kristal konusundaki deneyimlerinden ve kaynaklarından yararlandığım Doç. Dr. Belkız BİLGİN-ERAN'a; Yeditepe Üniversitesi'ndeki çalışmalarım sırasında manevi desteğini esirgemeyen Doç.Dr.Zoya TUIBAKHOVA'ya ve metin düzenlemelerine yardımcı olan arkadaşlarım Araş.Gör. Serap ACAR, Araş.Gör. Eray DALGAKIRAN'a ve Fatih ÇAKAR'a teşekkür ediyorum.

Bilimin ışığında çok daha büyük ve çok daha kaliteli eserler ortaya koyabilmek ümidiyle...

Murat KILIÇ

2004, Aralık

ÖZET

Gösterge cihazlarında geniş kullanım alanları bulmalarından dolayı, yeni sıvı kristallerin sentezi son on yılda büyük ilgi çekmektedir. Sıvı kristal (LC) moleküllerinin çoğu yapısal olarak birbirlerine çok benzemekle birlikte, her molekülün özelliklerini belirleyen yapı taşı grupların dizilişi farklıdır. Ancak, mesogen moleküllerinin özelliklerine ilişkin eldeki deneysel bilgi son derece kısıtlıdır. Bu nedenle, sıvı kristal moleküllerin özelliklerini belirleyebilmek ve bu özellikleri moleküler yapıya dayanarak açıklayabilmek için, teorik hesaplamalara büyük ölçüde ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışmada, çekirdek yapısının ve alkil zincir uzunluğunun etkisini belirlemek amacıyla, çekirdekleri farklı ve alkil zincir uzunlukları 1 den 10 karbon atomuna kadar değişen, siyano grubu içeren 5 ayrı mesogen molekülü serisinin yapıları teorik olarak incelenmiştir. Her molekülün en dayanıklı konformeri moleküler mekanik MMFF hesapları ile konformasyon analizi yapılarak bulunmuştur. İncelenen mesogen molekülleri için kullanılabilir en uygun kuantum kimyasal yöntemi belirlemek için, en dayanıklı konformerlerin geometri optimizasyonları yarı-ampirik AM1 ve PM3, ab initio Hartree-Fock HF/3-21G ve HF/6-31G* ve Fonksiyonel Yoğunluk Teorisi DFT/B3LYP/6-31G* olmak üzere değişik yöntem ve temel setlerle gerçekleştirilmiştir. Her molekülün optimum geometrik parametreleri, termodinamik ve elektronik özellikleri hesaplanmıştır.

Sonuçlar, siyano grubu içeren mesogen moleküllerinin davranışlarının kuantum kimyasal özellikler cinsinden açıklanabileceğini göstermektedir. DFT hesaplamaları, ab initio HF ve yarı-ampirik yöntemlere kıyasla daha doğru sonuçlar vermektedir. Ancak, PM3 yöntemi de deneysel değerlere oldukça yakın sonuçlar verdiği için bu tür moleküllerin özelliklerinin hesaplanmasında güvenilir biçimde kullanılabilir olduğu sonucuna varılmıştır. Bu şekilde, hem bilgisayar hesaplamaları bakımından zamandan kazanılmış hem de çok kısa sürede çok daha fazla bilgiye erişilmiş olacaktır.

Anahtar Kelimeler: Yarı-ampirik yöntemler, ab initio, DFT, sıvı kristaller, siyano grubu içeren mesogenler

ABSTRACT

The synthesis of new liquid crystalline compounds and the determination of the properties of these mesogen molecules have gained considerable attention in the last decade due to the widespread use of such materials in display devices. Although, most of the newly synthesized liquid crystal molecules are structurally very similar, each has its own specific combination of structural moieties which determine their physical properties. However, there is very limited experimental data on the properties of mesogen molecules. Therefore, theoretical computations are needed to predict and explain the behaviour of liquid crystal molecules in terms of their molecular structures.

In this study, with the intention of determining the effects of core structures and alkyl chain lengths, the structures of 5 sets of cyano-containing mesogen molecules with different rigid cores and variable alkyl chain lengths from 1 to 10 carbon atoms have been investigated theoretically. The most stable conformer for each of the molecules has been determined by carrying out a conformer analysis by means of molecular mechanics MMFF calculations. In order to determine the most suitable quantum chemical method for the mesogen molecules under investigation, geometry optimizations have been performed with different methods and basis sets namely, semi-empirical AM1 and PM3, ab initio Hartree-Fock HF/3-21G and HF/6-31G* and Density Functional Theory DFT/B3LYP/6-31G*. The optimum geometric parameters, thermodynamic and electronic properties of the molecules have been calculated.

The results show that mesomorphic behaviour of the cyano-containing mesogen molecules can be explained in terms of the properties calculated by quantum chemical methods. DFT calculations have given better results than either ab initio or semi empirical HF methods. However, it may be concluded that semi-empirical PM3 method can be used to calculate the properties of such molecules since it reproduces the experimental results with good accuracy. Thus, a considerable amount of computer time could be saved and more detailed information could be obtained.

Keywords: Semi-empirical, ab initio, DFT, liquid crystals, cyano-containing mesogens

1. GİRİŞ

1900'lü yıllardan günümüze ulaşan süreçte yapılan sıvı kristal çalışmalarında, moleküler yapı ile mesogenite arasında önemli bir ilişkinin olduğu anlaşılmıştır. Molekül yapısı, yönelimsel düzenlenmeyi önemli derecede etkilediğinden, molekül çekirdeğinde veya süstitüentlerde yapılan küçük değişiklikler; farklı mesofazların oluşmasına, dolayısıyla uygulama alanlarında avantaj sağlayacak yeni yapıların ortaya çıkmasına neden olmaktadır.

Teorik hesaplamaların en büyük avantajı, tek bir hesaplama ile molekülün yapısı, dipol momenti, bağ açısı, oluşum ısı, iyonizasyon potansiyeli, bağ uzunluğu gibi özellikleri hakkında bilgi sahibi olmaktır (Stewart, 1990). Endüstriyel anlamda avantaj sağlayan bazı sıvı kristal materyal sentezlerinin, yüksek nem tutuculuk gibi sentez güçlükleri göz önüne alınırsa, teorik kimyanın önemi daha iyi anlaşılabilir. Bu anlamda teori, kuşkusuz işgücü, zaman ve ekonomik açıdan avantaj sağlayacaktır.

Elektrostatik etkileşimler mesogenik sistemlerde çok büyük rol oynarlar. Örneğin, birçok değişik simetik fazın ortaya çıkmasına neden olurlar. Simetik A_1 , A_2 ve A_d fazlarındaki moleküler düzenlenme farklılıkları moleküler dipol etkileşimleri ile açıklanır (De Jeu, 1992).

Moleküllerdeki yük dağılımlarının, ferroelektrik, anti-ferroelektrik ve ferri-elektrik simetik fazların ortaya çıkışında önemli rollerinin olduğu düşünülmektedir. Moleküler polarlık esnek (flexo)-elektrik ve ferro-elektriklik gibi davranışların ortaya çıkışına neden olur (Kim vd.,1995).

En az düzene sahip nematik mezofazda bile indüktif simetik düzenlenme elektrostatik etkileşimler sonucu ortaya çıkmıştır. Buna karşın, mesogen moleküllerin elektrostatik özellikleri hakkında kısıtlı bilgi mevcuttur. Deneysel yöntemler genellikle molekülün toplam dipol momenti hakkında bilgi verirler. Fakat yük dağılımları hakkında hiçbir bilgi vermezler. Sonuçta deneysel yöntemlerle lokal elektrostatik etkileri açıklamak asla mümkün değildir (Eikelschulte vd., 2000).

Kuantum kimyasal hesaplamalar prensipte çok daha fazla bilgi verirler. Fakat hala günümüzdeki bilgisayar kapasiteleri, özellikle çok büyük mesogen moleküllerini incelerken yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle yarı-ampirik veya düşük seviyedeki ab initio hesaplamalar moleküler özelliklerin bulunması açısından daha çok kullanılmaktadır. Fakat bu durumda hesaplanmış moleküler dipol momentler, deneysel değerlerden büyük ölçüde sapma gösterirler. Bu nedenle kısmi yük dağılımını bulmadan önce hangi hesaplama yönteminin hangi tür mesogenler için daha güvenilir sonuçlar verdiğinin bulunması gerekir.

Alkilsiyano-bifeniller, 1972 yılında Gray ve arkadaşları tarafından keşfedilmiştir. Bu maddeler gösterge cihazlarında kullanılan ilk maddelerdir. Ergime noktaları çok düşüktür. Nematik faz dayanıklılıkları ise oldukça yüksektir. Uç bir siyano grubu ile konjugasyonda bulunan bir aromatik halkanın olması pozitif bir dielektrik ve oldukça yüksek bir anisotropiye neden olur (Bremer, Tarumi 1993). Viskoziteleri oldukça düşük ve daha da önemlisi kimyasal ve fotokimyasal dayanıklılıkları oldukça yüksektir. Bu maddeler halen saatlerde ve hesap makinelerinin göstergelerinde kullanılmaktadırlar. Bu kadar küçük bir molekül uzunluğuna rağmen nematik dayanıklılıkları oldukça yüksektir. Bunun nedeni anti-paralel korelasyonlardan dolayı molekül uzunluğunun artmış olmasıdır.

Bu çalışmada, siyano grubu içeren, beş homolog mesogen serisinin yapısı ve özellikleri kuantum kimyasal yöntemlerle incelenmiştir. Siyano bileşiklerinin seçilme nedeni, yüzlerce endüstriyel sıvı kristal karışımının yapısını oluşturmalarındandır. Başlangıç olarak, çok basit ve küçük bir yapı olan benzonitril üzerinde tüm yöntemler denenmiştir. Çalışma sonuçları eldeki deneysel bulgularla karşılaştırılarak siyano grubu içeren mesogen molekülleri için en uygun yöntem belirlenmiş, çekirdek yapısının ve alkil zincir uzunluğunun özelliklere etkisi incelenmiştir.

2. SIVI KRİSTALLER

2.1 Genel Bilgi

Sıvı kristaller klasik olarak bir katının ergimesi sırasında pozisyon ve öteleme düzeninin bozulması ile yönelimsel düzenlenmenin bozulması arasında meydana gelen bir yapı olarak tanımlanmaktadır (Demus vd., 1998).

Katılar ve sıvılar yoğunlaşmış fazlar grubundadırlar. Katı bir kristalde moleküller son derece düzenli bir yapı meydana getirirler. Bu düzen yere ve yöne göre olabilir. Moleküller hem kristal şebekesinde belirli noktalarda yer alırlar hem de moleküler eksenleri belirli bir yöne doğru olur. Sıvılarda ise böyle bir düzen yoktur. Moleküller buldukları kap içerisinde düzensiz olarak hareket ederler ve bu hareketleri sırasında moleküler eksenleri her yönde olabilir. Günümüzde ise sıvılardan daha düzenli fakat katı kristallerden daha düzensiz yapıya sahip fazlar bulunmaktadır. Katı ve sıvılarla ortak özellikler taşıyan bu grup, “sıvı kristaller” olarak bilinir. Sıvı kristallerdeki moleküller daha çok sıvılardaki moleküllerin hareketlerine benzer şekilde hareket ederler, fakat bu hareketleri sırasında az miktarda da olsa yöne ve yere bağlı bir düzen oluştururlar. Ama sıvı kristaldeki düzen katı bir kristaldekinden çok daha azdır. Sıvı kristaldeki moleküller, hareketleri sırasında bazı yerlerde daha uzun kalabilirler veya moleküler eksenleri çoğunlukla belirli bir yöne doğru olabilir.

Bir katı kristalin düzeninin ölçüsü ergime ısısıdır ve bu değer yaklaşık olarak 250 J/g.’dır. Bir sıvı kristalin sıvıya dönüşmesi için gerekli olan ısı enerjisi ise 5 J/g.’dır (Colling ve Hird, 2001). Bu değer sıvı kristalde katı kristale kıyasla çok az bir düzen olduğunu göstermektedir. Fakat mekanik ve elektromanyetik özellikleri açısından katı kristallere çok benzerler.

Kristal yapıdaki katı madde tek bir sıcaklıkta yani ergime noktasında sıvı hale geçer. Kristal yapıdaki düzenli olan molekül yapısı bu sıcaklıkta yok olur ve madde sıvı halin düzensiz yapısına dönüşür. Sıvı halde moleküller öteleme hareketlerini yapabilirler ve serbestçe dönebilirler. Fakat bu kristal ergime işlemi bir sıvı kristale dönüşüyorsa, moleküler düzen aşamalı olarak bozunur. Sıcaklığın artırılması ile termodinamik açıdan dayanıklı olan pek çok ara hal meydana gelir. Bu yapılar, termotropik sıvı kristallerin mezomorfik halidir.

Sıvılar ve katılar arasındaki bu ara malzeme hali son zamanlarda, araştırmacıların büyük ilgisini çekmektedir (Ojda ve Pisipati, 2002). Sıvı kristaller yaklaşık 90 yıldır bilinmelerine karşın, gösterge cihazları (display) sanayiinde bir devrimi hızlandırmaları, biyolojik etkin sistemlerde yer bulmaları ve anlaşılması zor fiziksel davranışları nedeniyle, onlara olan asıl ilgi son 15-20 yılda giderek artmıştır (Carlsson ve Zeks, 1990).

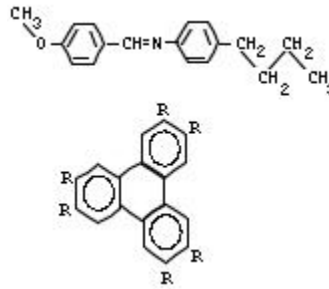
Günümüzde, sıvı kristaller tıp, diş hekimliği, uçak sanayii, cam sanayii, optik, sinyal işlemleri, doğrusal olmayan optik gibi çok geniş bir uygulama alanına sahip olmakla birlikte, gelişim evrelerine bakıldığında bu konunun henüz çok başında olduğu görülmektedir. Bu nedenle sıvı kristal konusu, özellikle kuramsal kimya ve kuramsal fizik açısından oldukça ilgi çekicidir.

Sıvı kristallerin varlığı, ilk olarak 1888 yılında Avusturyalı Botanikçi Friedrich Reitnizer'in sentezlediği kolesteril benzoatın atmosferik basınçta iki ergime noktası olduğunun tespitiyle ortaya çıkmıştır. Reinitzer, Lehmann polarizasyon mikroskobu ile yaptığı incelemelerde maddenin anisotropik olduğunu görerek, sıvı kristal olarak tanımlamıştır. Anisotropi, yönlenebilirliğe göre özellikleri değişen kristal maddeler için kullanılan bir terimdir (Colling ve Hird, 2001).

Sıvı kristal fazları düzenli kristal katı ve isotropik sıvı arasında özellik gösterir. Sıvı kristal mesofazları molekül öğelerinin tam olmayan yönelimsel düzenlenmesinden dolayı akıcıdır, kırılma indisi, elastikiyet ve viskoziteye sahip olmalarıyla anisotropiktir.

2.2 Sıvı Kristal Tipleri

Değişik türde moleküller sıvı kristalleri meydana getirmektedirler. Fakat sıvı kristal meydana getiren moleküllerin ortak özelliği anisotropik olmalarıdır. Anisotropi moleküller arası etkileşimler sırasında yönelimsel düzen oluşumuna neden olur. Sıvı kristal meydana getiren moleküllerin başında moleküler eksenini diğer eksenlerinden daha uzun olan çubuk şeklindeki moleküller gelir. Bunlara genellikle "kalamitik sıvı kristaller" adı verilir. Bu sıvı kristallerde molekülün en azından belli bir uzunlukta rijit olması ve böylece yönelimsel düzenlenmeyi oluşturacak uzun bir şekli koruması gerekir. Genelde bu tür moleküller iki ya da daha fazla sayıda birbirlerine doğrudan veya rijit bağlayıcılar ile bağlanmış halkalı yapılar içerirler. Ayrıca bunların sonunda uzun bir hidrokarbon zinciri bulunur.



Şekil 2.1 Sıvı kristallere ilişkin genel yapı

Disk şeklindeki moleküller diğer iki eksenlerine göre bir eksenleri çok daha kısa olan moleküllerdir. Bu tür moleküllerden meydana gelen sıvı kristallere “diskotik sıvı kristaller” denir. Tipik bir diskotik sıvı kristal molekülünün çekirdeği genellikle benzen veya trifenil gibi moleküllerden oluşur. Bunların 6 ile 8 adet yan zincirleri bulunur ve bu zincirler kalamitik sıvı kristallere benzerler.



Şekil 2.2 Diskotik sıvı kristaller

Kalamitik ve diskotik sıvı kristallere aynı zamanda “termotropik sıvı kristaller” adı da verilir. Termotropik sıvı kristaller belli bir sıcaklık aralığında dayanıklıdırlar. Saf madde veya karışımlardan meydana gelen sıvı kristaller bu gruba girerler. Fakat diğer bir grup molekül sadece bir çözücü ile karıştırıldığında sıvı kristal özellik gösterir. Bu tür maddeler için sıvı kristalin dayanıklılığını, sıcaklıktan daha çok çözeltinin konsantrasyonu belirler. Bu maddeleri termotropik sıvı kristallerden farklılandırmak için “liotropik sıvı kristal” adı verilmiştir.

Bir liotropik sıvı kristal molekülü bir ucunda hidrofobik diğer ucunda ise hidrofilik grup içerir. Bu tür moleküller hem polar, hem de polar olmayan çözücülerde düzenli yapılar oluşturma özelliğine sahiptirler. Bunların en güzel örneği sabunlar ve fosfolipitlerdir. İki madde de polar olan bir baş grup ve polar olmayan bir hidrokarbon kuyruk grubu içerir.

Su gibi polar bir çözücüde çözüldüğünde hidrofobik kuyruklar bir araya gelirler ve hidrofilik başları çözücüye bağlanır. Sabun molekülleri için sonuçta meydana gelen yapıya misel adı verilir. Bu moleküller hekzan gibi polar olmayan bir çözücü ile karıştırılırsa aynı yapılar meydana gelir. Fakat bu durumda polar olan başlar bir araya gelir, polar olmayan kuyruk grupları ise çözücüye bağlanır. Sıvı kristal meydana getiren bu tür moleküllerin başında polimerler gelmektedir (Colling ve Hird, 2001).

2.3 Sıvı Kristal Fazları

Sıvı kristallerin meydana getirdiği fazların en basiti kalamitik sıvı kristallerin nematik fazıdır. Bu fazda moleküller yönelimsel bir düzen oluştururlar fakat yerel bir düzenleri yoktur. Kalamitik sıvı kristallerin meydana getirdiği iki ayrı faz daha bulunur. Bu fazlarda nematik fazdaki yönelimsel düzene ek olarak yerel bir düzen de bulunmaktadır. Bu fazlarda ağırlık

merkezleri tabakalar halinde düzenlenmiştir. Yönelimsel düzen vektörü tabakalara dik ise bu faza “simektik A” denir. Eğer açı 90° den farklı olursa “simektik C” fazı adı verilir. Bu iki fazda da tabakalar içinde yerel bir düzen yoktur. Simektik A ve C gibi tabaka şeklinde düzenleri olan birçok sıvı kristal tipleri bulunmuş ve bunlara topluca Simektik sıvı kristaller adı verilmiştir. Bunların bazıları hekzagonal, bazıları ise dikdörtgen şeklinde tabakalar üzerinde yerel bir düzen oluştururlar. Fakat bu iki boyutlu düzen bir tabakadan diğerine farklılık gösterir. Ancak dikdörtgen veya altıgen birimlerinin eksenleri her tabakada aynı yöne bakar. Bu tür düzene bağ yönelimsel düzen denir ve bu düzene sahip fazlara da “simektik hekzatik fazlar” adı verilir.

Bazı sıvı kristal fazlarında 3 boyutlu yerel bir düzen bulunur. Bu fazlarda her tabakada bulunan yerel düzen ve yönelimsel düzen aynıdır. Bu fazlara bükülmüş mesofazlar adı verilmektedir. Bu tabakalı fazlar uzun eksenleri etrafında moleküllerin dönebilme özelliğine de sahiptirler. Bükülmüş fazlar için yönelimsel düzen molekülü ya en yakındaki moleküle doğru ya da iki komşu molekülü birleştiren doğru parçasının orta noktasına doğru yöneltir.

Sıvı kristal fazı meydana getiren moleküller kiral ise kalamitik sıvı kristallerdeki nematik faz yerine kiral nematik faz oluşur. Bu fazda yönelimsel düzen vektörü kendisine dik olan bir eksen etrafında heliks biçiminde döner. Heliks adımı, vektörün 360° döndüğü uzunluktur. Her yarı adımda bir yapı kendisini tekrarlar. Sıvı kristale gelen ışığın dalga boyu bu adıma eşit olduğunda yapı çok ilginç optik özellikler gösterir. Kiral nematik bir fazdaki adım 100 nm. kadar kısa olabilir. İki farklı izomer değişik oranlarda karıştırılarak bu oran arttırılabilir. Eşit miktarlarda optik izomerler içeren rasemik bir karışım ise sonsuz uzunlukta bir adıma sahiptir ve bu nedenle de nematiktir. Kiral nematik fazlara kolesterik fazlar da denir. Bunun nedeni bu özelliği gösteren ilk bileşiklerin kolesterol türevleri oluşudur.

Bükülmüş simektik fazların da kiral olanları vardır. Bu fazlarda yönelimsel düzen vektörü, tabakalara dik olan doğru boyunca yer değiştikçe bükülme açısı tarafından meydana getirilen koni etrafında döner. Bu fazda gözlenen en küçük adım 250 nm.'dir. Yine optik izomerlerin karıştırılması bu adımın saf optik izomerlerdeki değerinden rasemik karışımlardaki sonsuz değerine kadar değişmesini sağlar. Kiral yapı içeren bu fazları kiral olmayanlardan ayırmak için bir yıldız (*) kullanılır.

Disk şeklindeki moleküller değişik sayıda sıvı kristal fazı meydana getirirler. Bu fazlardan en basit olanı moleküllerin kısa eksenlerinin aynı yöne baktığı nematik fazdır. Bu fazda yerel bir düzen yoktur. Diskotik sıvı kristallerde yerel düzen kendisini moleküllerin kolonlar halinde düzenlenmeleri ile gösterir. Bu yapıda kolona dik olan düzlem üzerinde moleküller

kendilerini iki boyutlu bir birim halinde düzenlerler. Bu birim ya dikdörtgen ya da altıgen şeklinde olur. Bu tür fazlara “kolumnar faz” adı verilir. Bu kolonlarda moleküllerin yığılmalarının çok düzenli olmadıkları görülür. Bazı kolumnar fazlarda moleküllerin kısa eksenleri, kolonun eksenine paralel olmaz.

Kiral disk şeklindeki moleküller kiral fazlar meydana getirirler. Yönelimsel düzen vektörü açısından bu fazın yapısı, çubuk şeklindeki moleküllerin kiral nematik fazları ile aynıdır. Yani vektör kendisine dik olan vektör etrafında bir heliks meydana getirecek şekilde döner.

Liyotropik sıvı kristal fazları kalamitik ve diskotik sıvı kristallerden farklıdır. Düşük konsantrasyonlarda genellikle miseller meydana gelir. Bu yapılarda yönelimsel düzen, bazen de moleküllerin yerel düzeni bulunur. Fakat oluşan misellerin bir düzeni yoktur. Yüksek konsantrasyonlarda yapı değişir, misellerin kendileri de bir düzen oluşturabilirler.

Bazı koşullarda polarlığı çok yüksek olan bir sıvı, polarlığı çok düşük olan bir sıvı ve amfifilik (bir ucu polar bir ucu polar olmayan) molekül karıştırıldığında küresel olmayan miseller meydana getirirler. Bunlar çubuk şeklinde, disk şeklinde veya iki eksenli olabilirler.

Polimerlerin oluşturduğu sıvı kristal fazların en çok görüleni nematik ve simektik olanlardır. Bunların meydana getirdikleri düzenler, küçük moleküllerin nematik ve simektik fazlarda meydana getirdikleri ile aynıdır. Polimer kiral olduğunda oluşan faz da kiral olur (Ojda ve Pisipati, 2002).

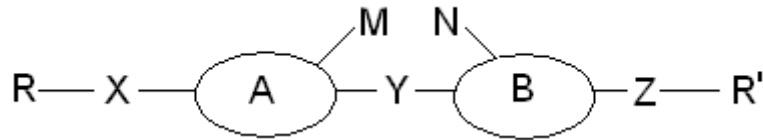
2.4 Anisotropi

Sıvı kristalleri gerçek sıvılardan ayıran en önemli özellik moleküller arasında bir düzen oluşudur. Bu düzen sıvılardaki isotropiyi yok eder ve anisotropiyi yani tüm yönelmelerin birbiri ile aynı olmadığı bir durumu oluşturur. Katılar isotropik de anisotropik de olabilirler. Bu tamamen kristal şebekesinde yer alan moleküllere bağlıdır. Örneğin kübik yapıdaki katılar isotropik, diğer tüm katılar ise anisotropiktir. Anisotropi özellikle kendisini maddenin elastik, elektrik, manyetik ve optik özelliklerinde gösterir. Bu özellikler ölçüm sırasında, ölçümün yapıldığı yöne bağlı olarak farklı olurlar. Sıvı kristaller akışkandırlar ve akışlarında anisotropi söz konusudur.

2.5 Yapı-Özellik İlişkisi

Belli sıcaklıklarda belirli sıvı kristal fazlarını meydana getirmek üzere, çubuk şeklindeki moleküllerin yapıları tasarlanabilir. Günümüzde sentezlenmiş olan sıvı kristal maddelerin çoğu birbirine çok benzer fakat içerdikleri yapısal grupların çeşit ve sayıları nedeni ile

özellikleri birbiri ile farklılık gösterir. Bu nedenle sıvı kristal maddelerin sentezinde istenilen özellikte madde elde edebilmek için büyük özen gösterilmesi gerekmektedir. Sıvı kristal fazların oluşumunu kısıtlayan iki ana faktör vardır. Biri sterik etki diğeri ise polarlıktır. Bu nedenle sıvı kristal fazları sadece belirli moleküler yapısı olan maddelerden elde edilebilirler. Uygulama açısından kullanılabilir olması için maddenin istenilen sıvı kristal fazı meydana getirmeye uygun moleküler yapısının aynı zamanda da o uygulama için gerekli fiziksel özellikleri içermesi gerekir. Bu nedenle yapı-özellik bağıntılarının çok iyi bilinmesi gereklidir. Nematik sıvı kristal fazı bu gün teknik açıdan en uygun olanı ve ticari açıdan da sıvı kristal göstergeler (LCD)'lerde kullanılan sıvı kristaldir. Bu sıvı kristallerin, ileri yıllarda çok daha küçük ekran üretiminde kullanılacağı tahmin edilmektedir. Simektik sıvı kristaller ise ticari açıdan büyük kullanım alanına sahip değildir. Fakat önümüzdeki yıllarda, hızlı açılıp kapanma özelliğine sahip oluşlarından dolayı, simektik C sıvı kristal fazından yapılmış gösterge ünitelerinin büyük önem kazanacağı açıkça görülmektedir.



Şekil 2.3 Kalamitik sıvı kristallerin genel yapısı

Şekil 2.3 kalamitik bir sıvı kristalin yapısını göstermektedir. A ve B çekirdek gruplarıdır ve bunlar Y grubu ile birbirlerine bağlanmışlardır. Aynı şekilde uç zincirler R ve R', X ve Z grupları ile çekirdeğe bağlanabilirler. Genellikle uç gruplar çekirdeğe doğrudan bağlı olurlar. Sıvı kristallerin özelliklerini geliştirmek amacı ile M ve N gibi bazı süstitüe gruplar da eklenebilir. Molekül yapısındaki anisotropiyi sağlamak için belirli bir rijitlik istenir. Bu nedenle yapının ana çekirdeği birbirine doğrusal olarak bağlanmış halka sistemi ile sağlanır. Genelde halkalar aromatik ya da 1,4-trans-sikloheksil gibi alisiklik yapıda olabilir. Halkalar birbirlerine doğrudan bağlı olabildikleri gibi doğrusal bir Y grubu yardımı ile de bağlanabilirler (-CO₂, -C≡C-, -CH₂CH₂-). Bu çekirdek yapı tek başına sıvı kristal fazı meydana getirmeye yeterli değildir. Düşük bir ergime noktasının olması ve yapıyı dayanıklı bir hale getirmek için bir esneklik gerekir. Bu esneklik de genellikle bir alkil veya alkoksi grubu içeren uç süstitüentler ile sağlanır. Bazen uç zincirler -CH₃ gibi polar olmayan ya da -CN, -F, -CF₃ gibi polar olan dallanmış yapıda olabilirler. Düzlemsel süstitüentler ise fiziksel özellikleri geliştirebilmek için konulur (F, Cl, CN, CH₃ gibi). Flor, hem küçük oluşu hem de elektronegativitesi bakımından kullanılmaya en uygun süstitüenttir.

Sıvı kristal maddeler genelde hem teknolojik açıdan büyük önemi olan nematik fazı, hem de simetik fazı meydana getirebilirler. Genellikle pek çok yapısal özellik iki fazın da ortaya çıkmasına neden olur. Fakat genel bir kural olarak, oldukça kısa uç zincirler, uzunluğuna polarizabilitesi olan bir çekirdek ile birlikte kullanıldığında nematik faz ortaya çıkar. Uzunlamasına polarizabiliteyi sağlamak için çekirdek mümkün olduğunca kısa tutulur ve konjugasyon yapabilecek bağlantı grupları kullanılır. Nematik faz oluşturan uç gruplar verimliliklerine göre şu şekilde sıralanabilir;



Benzer yapısal özellikler simetik mesofazın oluşumu için de kullanılabilir. Ek olarak polar yapısal birimlerin kullanılması, bükülmüş simetik fazlar için gereklidir. Pek çok madde değişik simetik fazlar oluşturur ve pek çok simetik sıvı kristal de yüksek sıcaklıklarda nematik fazlar oluştururlar. Simetik fazlar tabakalı bir yapıya sahiptir ve nematik bir fazdan daha düzenlidirler. Bundan dolayı, simetik bir fazı oluşturabilmek için molekül yapısının, mutlaka düzlemsel moleküller arası etkileşimler oluşturmaya elverişli olması gerekir. Böylece simetik faz, simetrik bir molekül yapısı tercih eder. Aromatik veya tümü ile alisiklik bir çekirdek, bu çekirdeğe takılı iki uç alkil/alkoksi zinciri sonuçta tabakasal bir yapı oluşturur. Böylece simetik fazlar meydana gelir.

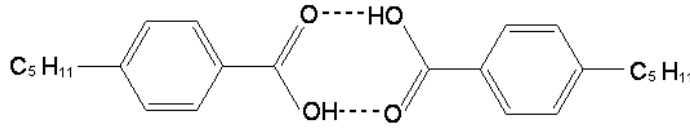
Nematik sıvı kristallerin; fiziksel veya mesomorfik özellikleri kendisini oluşturan moleküllerin yapılarına bağlıdır. Nematik faz dayanıklılığı, nematik fazın bulunduğu en yüksek sıcaklıktır, T_{N-I} . Bazı maddelerin, kristallenmeden önce aşırı soğuma yatkınlıkları, nematik fazın ergime noktasının altındaki sıcaklıklarda kararlı bir hal olarak ortaya çıkmasına neden olur. Bu tür fazlara monotropik fazlar denir. Bunun tam karşılığı olarak da; ergime noktasından daha yüksek sıcaklıklarda olan fazlara enansiyotropik denir. Bir başka deyişle termotropik mesofaz hem ısıtma hem de soğutma sırasında termodinamik olarak kararlı ise “enansiyotropik”, sadece soğutma sırasında görülen, termodinamik olarak kararsız mesofazlar “monotropik” fazlar denir.

2.6 Sıvı Kristallerin Yapısal Birimleri

2.6.1 Çekirdek Yapıları

Sıvı kristal bir maddenin ana yapısal özelliği çekirdeğidir. Çekirdek doğrusal olarak bağlanmış halka birimlerden oluşan katı ünedir. Çoğunlukla bağlayıcı grupları ve halkalara bağlanmış olan düzlemsel sübstütientleri de içerir. Kalamitik sıvı kristallerin çoğu aromatik halka içerir. Bu halka sentezinin çok kolay olmasından dolayı 1,4 - fenil halkasıdır. Fakat 2,5-

pirimidin veya 2,6-naftalin de kullanılmakta olan diğer halkalardandır. Sıvı kristal bir fazın meydana gelebilmesi için en az iki halkanın olması gerekir.



Şekil 2.4 Hidrojen köprüleri içeren çekirdek yapısı

Fakat Şekil 2.4'de gösterilmiş olan bileşik gibi çok nadir örnekler de bulunmaktadır. Bu bileşik de merkezi halka, moleküller arası hidrojen köprüleri ile sağlanmıştır ve iki tane de uç zincir bulunmaktadır.

2.6.2 Uç Gruplar

Şekil 2.3'de görüldüğü gibi sıvı kristallerde her zaman için uç gruplar kullanılır. Çok sayıda değişik uç grup kullanılmasına karşın en önemli olanları, küçük ve polar bir sübstitüent (siyano grubunda olduğu gibi) veya alkil ya da alkoksi gibi uzun ve düz bir hidrokarbon zinciridir. Bu uç birimlerin, sıvı kristal fazların ortaya çıkışındaki rolleri tam olarak anlayamamış olmasına rağmen; uzun alkil veya alkoksi zincirlerinin katı çekirdek yapısına bir esneklik sağladığı ve bu şekilde de sıvı kristal fazları ortaya çıkardığı bilinmektedir. Ayrıca bu alkil/alkoksi zincirlerinin moleküler yönelmeleri dayanıklı hale getirdikleri bilinmektedir. Polar gruplar moleküller arası çekme kuvvetlerine neden olarak moleküler yönelmeyi dayanıklı hale getirirler. Sıvı kristallerin fiziksel özellikleri bu uç birimlerin seçimine bağlıdır. CN grubu gibi polar bir uç grup pozitif bir anizotropiye neden olur. Diğer taraftan polar olmayan bir alkil zinciri nötraldir. Uç grupların polarlıkları ve yapıları maddenin viskozitesini etkiler. Uzun uç zincirler veya dallanmış uç zincirlerin kullanılması sterik engellemeleri nedeni ile viskoziteyi arttırır. Çekirdek yapısına bağlı olan fiziksel özellikler de uzun zincirler tarafından seyreltilmiş olur. Bu nedenle optikçe yüksek anizotropi isteniyorsa alkil zincirleri mümkün olduğunca kısa tutulmalıdır. Aromatik çekirdek ile konjugasyon oluşturan polar gruplar yüksek anizotropi oluştururlar.

2.6.3 Bağlayıcı Gruplar

Bağlayıcı gruplar çekirdeğin bir tarafını diğer tarafına bağlayan gruplardır. Bazı durumlarda uç zincirleri çekirdeğe bağlayan gruplara da bağlayıcı gruplar denir. Sıvı kristal fazın oluşumu için bağlayıcı gruplar çekirdeğin doğrusallığını korumalı ve yapının diğer taraflarına da uygun olmalıdırlar. Bağlayıcı gruplar sıvı kristal fazın dayanıklılığını arttırmak için molekül

çekirdeğinin uzatılması amacı ile kullanılırlar. Bu tür bağlayıcı grup içeren maddelerin sentezi çok daha kolaydır. En çok kullanılan bağlayıcı gruplar $-N=N-$ ve $-CH=N-$ 'dır. Bu bağlayıcı gruplar iki aromatik halkayı birleştirmek için kullanılırlar, böylece konjugasyon daha uzun bir moleküle dağıtılmış olur.

2.6.4 Düzlemsel Sübstütientler

Sıvı kristal sistemlerine F, Cl, CN, NO₂, CH₃ gibi değişik sübstütientler de eklenebilir. Bu sübstütientler molekülün doğrusal ekseninin dışına doğru takılırlar. Genellikle aromatik bir çekirdek kenarına bağlanırlar. Alisiklik gruplara da düzlemsel sübstütientler takılabilir. Eskiden bir molekülün bir tarafında sübstütient olmasının sıvı kristal fazının dayanıklılığını düşüreceği sanılırdı. Fakat artık moleküllerin paketlenmesine engel olmasının sonuçta meydana gelen sıvı kristal yapının mezomorfik ve fiziksel özellikleri üzerinde olumlu etkileri olduğu bilinmektedir. Düzlemsel sübstütientler daha çok nematik sistemler için önemlidir. Simektik fazların ise dayanıklılığını azaltırlar.

3. HESAPSAL YÖNTEMLER

Hesapsal kimya, tüm kimyasal yapılara ve tepkimelere moleküler düzeyde bakar ve moleküler yapının en dayanıklı olduğu geometrik parametreleri kullanarak, tüm fiziksel ve kimyasal özellikleri bulmayı amaçlar.

3.1 Moleküler Mekanik Yöntemleri

3.1.1 Giriş

Moleküler mekanik yöntemleri, doğada belirlenebilen fizik yasaları ölçüsünde, kuantum mekaniğini kullanmaksızın, klasik fizik kanunlarına dayanarak moleküler özellik hakkında öngöründe bulunur (Popelier, 2000).

Moleküler mekanik yöntemleri oldukça hızlı yöntemler olup, enzimler gibi çok büyük moleküler sistemleri dahi kolaylıkla hesaplayabilirler. Fakat genellikle normal haldeki sistemlere ilişkin parametreleri kullanırlar ve sonuç olarak bağ oluşumu-bağ kırılması işlemlerine ilişkin geometrileri bulamazlar (Stewart, 1990).

Günümüzde pek çok değişik moleküler mekanik yöntemi vardır. Her yöntem tanımladığı kuvvet alanı ile karakterize edilir. Bir kuvvet alanı aşağıdaki özellikleri ile tanımlanır:

- i) Bir molekülün potansiyel enerjisinin atomlarının pozisyonlarına göre nasıl değiştiğini gösteren bir seri denklem,
- ii) Bir elementin tüm özelliklerini belirleyen bir seri atom tipi

Atom tipleri çevresine de bağlı olarak bir elementin pek çok değişik özelliği ve davranışını belirler. Örneğin bir karbonil grubundaki karbon atomu, üç hidrojene bağlı olan metil grubundaki karbon atomundan farklı olarak düşünülür. Atom tipi hibridleşmeye, elektrik yüküne ve bağlı olduğu diğer atomlara göre değişir. Denklemleri ve atom tiplerini deneysel değerlere benzetmek için kullanılan parametre setleri kuvvet sabitlerini tanımlar.

Moleküler mekanik hesaplamaları moleküler sistemdeki elektronlarla hiç ilgilenmez. Bunun yerine çekirdekler arası etkileşimlere dayalı hesaplamaları gerçekleştirirler. Elektronik etkiler kullanılan parametreler yardımıyla kuvvet alanlarına katılmışlardır. Bu yaklaşım moleküler mekanik yöntemlerini hesapsal olarak kullanılmakta olan en ucuz yöntem haline getirir. Bu nedenle binlerce atom içeren çok büyük sistemler için dahi rahatlıkla kullanılmaktadır. Fakat bu yöntemlerin de bazı kısıtlamaları mevcuttur. Bunlar arasında en önemli olanları aşağıda sıralanmıştır:

i) Her kuvvet alanı parametrelerine bağlı olarak sadece kısıtlı sayıda molekül grubu için doğru sonuçlar verebilmektedir. Her molekül için doğru sonuç verebilecek belirli bir kuvvet alanı yoktur.

ii) Elektronların hesaba katılmaması moleküler mekanik yöntemlerinin elektronik etkilerin üstün olduğu kimyasal olayları açıklayamadığını gösterir. Bu yöntemler bağ oluşumlarını ve bağ kırılmalarını asla açıklayamazlar. Elektronik yapıdan kaynaklanan moleküler özellikler moleküler mekanik hesaplamalarıyla bulunamazlar (Foresman ve Frish, 1996).

Moleküler mekanikteki bakış açısı, bir molekülü aralarında elastik restore edici kuvvetlerin bulunduğu bir atomlar topluluğu olarak düşünmektir. Bu kuvvetler moleküldeki her yapısal özelliğin değişimi ile ilgili olan basit fonksiyonlarla tanımlanır. Genelde her bağ gerilmesi, bağ bükülmesi, dihedral açı ve bağlı olmayan atomlar arasındaki etkileşimler için ayrı fonksiyonlar kullanılır. Bu fonksiyonların tümü belirli bir molekül için kuvvet alanını tanımlar.

Sterik enerji, E , kuvvet alanına bağlı olarak tanımlanır. Bu enerjinin fiziksel bir anlamı yoktur. Fakat belirli bir moleküler konformasyonun tüm bağ uzunluklarının, bağ açılarının ideal değerlerinde olduğu ve ideal bir geometriden saptığındaki enerji değişimlerini simgeler.

$$E = \sum_B E_B + \sum_A E_A + \sum_D E_D + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i} (E_{nbij} + E_{elij}) \quad (3.1)$$

E_B kendi ideal değerinden sapsmış, gerilmiş veya gevşemiş olan bağın enerjisi; E_A kendi ideal değerinden sapsmış olan bağ açısının enerjisi; E_D kendi ideal değerinden sapsmış, dönmüş olan dihedral açının enerjisi; E_{nbij} ve E_{elij} birbirine bağlı olmayan i ve j atom çiftleri arasındaki Lennard-Jones ve elektrostatik etkileşimleri simgelemektedir. N ise sistemdeki atom sayısıdır. Bağ gerilmeleri genellikle;

$$E_B = \frac{1}{2} k_b (l - l_0)^2 \quad (3.2)$$

şeklindeki harmonik potansiyelle gösterilir. Burada l gerilmiş veya gevşemiş olan bağ uzunluğunu l_0 ise bu bağın gerçek uzunluğunu gösterir. k_b bağ dönmesine ait olan kuvvet sabitidir. Eğer bir C-C bağı en düşük enerjili ideal değeri olan $l_0 = 1.23 \text{ \AA}$ 'dan daha uzun bir değere gerilmiş olursa bunun sonucu olarak sterik enerjiye eşitlik (3.1)'in birinci terimiyle gösterilen bir katkı gelir. Aynı şekilde E_A ve E_D bağ açısı ve dihedral açıdaki değişimler harmonik bir potansiyel ve Fourier Serisi ile gösterilir.

$$E_B = \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 \quad (3.3a)$$

$$E_D = \sum_m \frac{1}{2} k_{\phi_m} [1 + \cos(m\phi - \delta)] \quad (3.3b)$$

Bu eşitliklerde θ ve θ_0 değişmiş ve gerçek bağ açılarını; Φ dihedral açığı; δ bir faz açısını; K_Φ , K_{Φ_m} kuvvet sabitlerini göstermektedir. m ise bir katsayıdır. Son olarak 12-6 Lennard-Jones ve Coulomb potansiyelleri birbirlerine bağlı olmayan atomlar arasındaki etkileşimleri göstermek için kullanılır.

$$E_{nbij} = \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (3.4a)$$

$$E_{elij} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (3.4b)$$

Burada r_{ij} , i ve j atomları arası uzaklıktır. q_i ve q_j kısmi elektronik yükleri göstermektedir.

$$A_{ij} = (A_{ii} A_{jj})^{1/2} \quad (3.5)$$

$$C_{ij} = (C_{ii} C_{jj})^{1/2} \quad (3.6)$$

A_{ii} ve C_{ii} Lennard-Jones parametreleri (ϵ ve σ) cinsinden

$$A_{ii} = 4 \epsilon_{ii} \sigma_{ii}^{12} \quad (3.7)$$

$$C_{ii} = 4 \epsilon_{ii} \sigma_{ii}^6 \quad (3.8)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitliklerde ϵ , Lennard-Jones çukur derinliği; σ , iki nötral tanecik arası uzaklığı göstermektedir. Her moleküler konformasyon değişik bir enerjiye sahiptir. Bu nedenle E 'nin kendisinin fiziksel bir önemi yoktur. Fakat iki konformasyon arasındaki sterik enerji farkı iki yapı arasındaki enerji farkına eşdeğerdir. Bu eşitliklerdeki terimler tek bir şekle sahip değildir. Potansiyel fonksiyonlarının şekli bir kuvvet alanından diğerine değişim göstermektedir. Fakat tüm kuvvet alanları, her moleküldeki belirli bir etkileşimin aynı olduğu gerçeğine dayanır.

Etandaki bir C-C gerilmesi, dekan ya da daha büyük bir moleküldeki C-C gerilmesi ile aynıdır. Kuvvet alanına ait parametreler bulunurken tüm kuvvet sabitleri standart olarak kabul edilen bazı küçük moleküllerin yapı ve enerjilerini belirleyecek biçimde optimize edilebilirler. Günümüzde kullanılmakta olan pek çok kuvvet alanı bulunmaktadır. Düşük molekül ağırlıklı

organik moleküller için MM3, MM2 ve MM1 genellikle son derece doğru yapı ve konformasyonel enerji vermektedir. Alkil zincirleri ve doymuş halkalar içeren moleküller pek çok kuvvet alanı tarafından tam ve doğru olarak açıklanabilmektedir. Fakat $-N=N$, $-F$ ve $-CN$ gibi fonksiyonel grup içeren moleküllerde bu yöntem hassaslığını kaybetmektedir. Bu tür gruplara ait parametreler kuvvet alanlarında belirtilmiştir. Bu da fonksiyonel grupları içeren molekül sayısının az oluşunu göstermektedir. Metallerin değişik valenslerinin oluşu, kuvvet alanlarını kontrol etmek için kullanılan molekül serilerinde metal bulunmayışı, metal iyonları tarafından meydana getirilen polarizasyon etkileri, moleküler mekanik yöntemlerinin metal içeren moleküllere ilişkin hassas sonuçlar vermesini kısıtlar. Uygun bir kuvvet alanı seçildiği zaman bir moleküler mekanik yönteminin amacı, enerjii minimize ederek moleküler geometriyi optimize etmektir. Minimum enerjili bir konformasyonda sterik enerjiden kaynaklanan gerilim molekülün her noktasına yayılmıştır.

Tipik bir moleküler mekanik hesaplaması sırasıyla başlangıç bir geometriden başlayarak enerjii minimize eder ve minimum enerjili konformasyonu bulur. Daha sonra moleküldeki dihedral açıları değiştirerek yeni minimumlar arar ve yine enerjii minimize eder. Sonuç olarak potansiyel enerjide bir seri minimum bulunur. Bunlardan bir tanesi molekülün en düşük enerjili konformasyonunu gösterir.

N tane minimumu olan bir molekülün herhangi bir j konformasyonunda olması ihtimali Boltzman dağılımına göre açıklanır.

$$P_j = \frac{e^{(-\Delta E_j / k_B T)}}{\sum_{i=1}^{N_{conf}} e^{(\Delta E_i / k_B T)}} \quad (3.9)$$

Burada ΔE_i , i konformasyonunun en düşük enerjili konformasyona göre bağıl enerjisini k_B ise Boltzmann sabitini göstermektedir. Bu eşitlik kullanılarak herhangi bir T sıcaklığında her değişik konformerin bulunabilme olasılığı belirlenebilir (Demus vd., 1998).

Moleküler mekanik yöntemlerinin başarısı kullanılan yaklaşımların başarısına bağlıdır. Moleküler mekanik, bir sistemdeki sadece etkileşimlerden oluşan basit bir modele dayanır. Bu etkileşimlere bağıl gerilmeleri, açıların genişleme ve daralmaları ile tek bağlar etrafında yapılan dönme hareketlerinin katkıları neden olur. Bu katkılar Hook Kanunu gibi çok basit teori ve fonksiyonlar ile ifade edilebilirler. Küçük moleküller için elde edilen deneysel bilgiler polimerler gibi büyük moleküllerin hesaplamalarında da rahatlıkla yazılabilir (Leach, 2001).

3.1.2 Moleküler Mekanik Kuvvet Alanı:

Moleküler modellemede kullanılan pek çok kuvvet alanı, molekül içi ve moleküller arası kuvvetlerin dört bileşenli bir modeliyle açıklanır. Enerjideki hatalar bağ uzunluklarının ve bağ açılarının denge değerlerinden sapmaları sonucu oluşur. Bağların dönmesi ile enerjinin nasıl değiştiğini gösteren bir fonksiyon vardır. Ve ayrıca kuvvet alanı sistemin birbiri ile bağlı olmayan parçaları arasındaki etkileşimleri içeren terimleri de barındırır. Daha ileri kuvvet alanları bazı ek terimler de içerebilir. Fakat her zaman için bu dört bileşeni içermek durumundadır. Bu gösterimin en etkileyici özelliği bağ uzunlukları, bağ açıları ve bağlardaki dönmelerden dolayı değişen iç koordinatları rahatlıkla gösterebilmesidir. Bu da kuvvet alanı parametrelerindeki değişimlerin, sonuçları nasıl etkilediğini gösterir. Bu tür bir kuvvet alanı için fonksiyon aşağıda olduğu gibidir.

$$\begin{aligned} \tau(r^N) = & \sum_B \frac{k_i}{2} (l_i - l_{i,0})^2 + \sum_A \frac{k_i}{2} (\theta_i - \theta_{i,0})^2 + \sum_m \frac{1}{2} k_{\phi_m} [1 + \cos(m\phi - \delta)] \\ & + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N (4\varepsilon_{ij} [(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}})^{12} - (\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}})^6] + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}) \end{aligned} \quad (3.10)$$

$\tau(r^N)$ potansiyel enerjiyi gösterir. N taneciğin r pozisyonlarının bir fonksiyonudur. Diğer katkılar Eşitlik (3.10)'da gösterilmiştir. Eşitliğin birinci terimi, birbirine bağlı atom çiftleri arasındaki etkileşimi modeller. Burada bağ uzunluğu l_i referans bir değer olan $l_{i,0}$ 'dan uzaklaştığında enerji artışını harmonik bir potansiyel olarak göstermektedir. İkinci terim yine harmonik bir potansiyel ile modellenmiş ve moleküldeki tüm açılar için alınmış olan bir toplamdır. Üçüncü terim bağ döndükçe enerjinin nasıl değiştiğini gösterir. Dördüncü ve beşinci terimler ise bağlı olmayan atomlardan kaynaklanan etkileşimi gösterirler. Bu katkılar, değişik moleküllerdeki tüm atom çiftleri için veya en az üç bağ ile birbirinden ayrılmış fakat aynı molekülde olan atom çiftleri için hesaba katılmıştır. Dördüncü terim, van der Waals etkileşimleri için Lennard-Jones potansiyelini, beşinci terim ise elektrostatik etkileşimler için Coulomb potansiyelini göstermektedir.

Bir kuvvet alanı tanımlamak için sadece fonksiyonel terimlerin tanımlanması yetersizdir. Aynı zamanda parametrelerin de tanımlanması gerekir. İki farklı kuvvet alanı aynı fonksiyonu kullandıkları halde değişik parametrelerden yararlanabilirler. Aynı fonksiyonu değişik parametrelerle kullanan kuvvet alanları ve değişik fonksiyonlar içeren kuvvet alanları birbirine çok yakın sonuçlar verebilmektedir.

Moleküler modellemede kullanılan kuvvet alanları yapısal özellikleri belirlemek için tasarlanırlar. Fakat bunlar aynı zamanda moleküler spektra gibi değişik özelliklerin bulunması için de kullanılırlar. Ancak moleküler mekanik kuvvet alanları spektrayı çok doğru olarak veremezler. Genellikle bir kuvvet alanı belli özelliklerin bulunması için modellenir ve parametreleri de ona göre bulunur. Fonksiyonun ve parametrelerin taşınabilir olması kuvvet alanlarının en büyük özelliğidir. Taşınabilir olmak aynı parametre setinin her molekül için yeni bir parametre bulmak yerine birbirine benzer moleküllerden oluşan tüm bir seri için kullanılabilmesi anlamına gelmektedir. Örneğin normal alkanlar için hangi molekül olursa olsun hep aynı parametreler kullanılır. Teorik tahminler yapabilmek için taşınabilirliğin gerçekten önemli olduğu görülebilir. Sadece bazı küçük sistemler için çok hassas bir hesaplama yapılması gerekirse ancak o zaman o moleküle özgü ayrı bir modelin yapılması gerekir. Diğer önemli nokta, kuvvet alanlarının ampirik oluşudur. Bir kuvvet alanının doğru bir şekli yoktur. Tabii ki bir fonksiyonel şekil bir diğerinden daha iyi sonuçlar veriyorsa o fonksiyonel şekil kullanılır. Bugün kullanılan kuvvet alanlarının pek çoğu birbirine çok benzemektedir. Yeni molekül grupları için yeni kuvvet alanları geliştirilirken daha iyi fonksiyonlar da bulunabilir.

Örneğin, propanda iki C-C bağı, sekiz tane de C-H bağı olmak üzere, on adet bağ vardır. C-C bağları simetrik olarak birbirinin eşdeğeridir. Fakat C-H bağları iki ayrı gruba ayrılır. Bir grup merkezi karbon atomuna bağlı iki hidrojene karşılık gelir. Diğer grup ise metil karbonlarına bağlı olan altı hidrojene aittir. Bazı ileri kuvvet alanlarında bu iki değişik C-H bağı için değişik parametreler kullanılır. Fakat çoğu kuvvet alanlarında aynı bağ mertebeleri kullanılmaktadır. Bu da aynı parametrelerin pek çok değişik molekül için kullanılabilmesine örnek oluşturmaktadır. Propanda, bir tane C-C-C açısı, on tane C-C-H açısı ve yedi tane H-C-H açısı olmak üzere, 18 değişik açı bulunmaktadır. Bunlardan bazıları bağımsız olmamakla birlikte tüm açılar kuvvet alanı modelinde yer almaktadır. 18 adet dönme terimi bulunmaktadır. 12'si H-C-C-H dönmeleri, 6 tanesi ise H-C-C-C dönmeleridir. Bunların her biri trans ve gauche konformasyonlarında birer minimumları olan kosinüs serileri ile modellenmiştir. Son olarak hesaplanması gereken 27 adet bağı olmayan terim vardır. Bunların 21'i H-H etkileşimleri, 6'sı ise H-C etkileşimlerini göstermektedir. Elektrostatik katkı Coulomb Kanunu ve her atomdaki kısmi yük kullanılarak hesaplanır. Van der Waals katkısı ise uygun ϵ_{ij} ve σ_{ij} parametrelerinin kullanımı ile birer Lennard-Jones potansiyeli olarak yazılır. Görüldüğü üzere propan gibi çok çok basit olan bir molekül için bile kuvvet alanı modeline pek çok sayıda terim konulmuştur. Böyle bir yöntemde terim sayısı 73

olmasına rağmen, kuantum mekaniksel ab initio hesaplamasında çözülmesi gereken integral sayısından çok çok azdır.

Moleküler mekanik kuvvet alanlarında kullanılan fonksiyonel şekiller genelde bilgisayar verimliliği ile hassasiyet arasında bir noktada kalırlar. Çok hassas ve doğru sonuçlar veren bir fonksiyon bilgisayar verimliliği açısından tatminkâr olmayabilir. Bilgisayarların gücü arttıkça daha ileri modellerin geliştirilmesi mümkün olacaktır. Enerji minimizasyonu ve moleküler dinamik gibi teknikler kullanabilmek için enerjinin atomik koordinatlarına göre birinci ve ikinci türevinin kullanılması gerekir.

Moleküler mekanik kullanılırken tüm kuvvet alanlarının ortak noktası atom tiplerinin tanımlanmasıdır. Atom tipi, atomun numarasından daha fazla bilgi içerir. Bunun için de atomun hibridleşme durumu ve bazen de çevresi ile ilgili bilgi yer alır. Örneğin pek çok kuvvet alanında sp^3 karbon, sp^2 karbon ve sp karbonların birbirinden ayrılması gereklidir. Her kuvvet alanı parametresi de bu atom tipleri cinsinden ifade edilir. Bu durumda tetrahedral bir karbon atomu için referans açısı 109.5° olmasına rağmen sp^2 hibrid karbon atomu için bu değer 120° 'dir. Bazı kuvvet alanlarında atom tipleri hibridleşme olduğu kadar komşu çevreyi de tanımlar. Örneğin, MM2, MM3, MM4 kuvvet alanlarında Allinger ve grubunun, küçük moleküller için yaptıkları hesaplarda sp^3 , sp^2 , sp karbonil, siklopropan, radikal ve karbonyum iyonundaki atom tiplerini birbirinden ayrı olarak hesaba katmışlardır. Kollman'ın AMBER kuvvet alanında altılı ve beşli iki halkanın birleştiği noktadaki karbon atomu, tek başına bulunan beşli bir halkadaki karbon atomundan daha farklı olarak tanımlanmıştır (Leach, 2001).

Diğer kuvvet alanları ise tüm atomları sp^2 karbon tipi olarak kabul eder. Çok karakteristik yapıdaki moleküller için modelleme yapılırken daha karakteristik atom tipleri de tanımlanabilmektedir.

3.2 Elektronik Yapı Yöntemleri

3.2.1 Giriş

Elektronik yapı yöntemlerinin esas amacı atomların ve moleküllerin elektronik yapılarını belirlemektir. Elektronik yapı yöntemleri, kuantum mekaniği ilkelerini kullanarak moleküle ilişkin enerji ve diğer parametreleri Schrödinger denklemini çözerek elde eder.

Temelde elektronik yapı yöntemleri, moleküler orbitalleri atomik orbitallerin doğrusal bileşimleri olarak ifade ederek, çeşitli seküler determinantlar kurarlar. Bu determinantlardan

birçok integraller oluşur. Seküler determinantları çözerek dalga fonksiyonlarını belirler (Atkins, 1998).

Çok küçük sistemler için dahi hesapların yapılabilmesi ve belli sonuçların elde edilmesi oldukça zordur. Bu nedenle elektronik yapı yöntemlerinde çözüm için bazı matematiksel ve fizikokimyasal yaklaşımlar kullanılır. Tüm bu yaklaşımlarda, elektronik dalga fonksiyonu ve elektronik enerji hesaplanır. Bu büyüklüklere dayalı olarak molekülün tüm fiziksel ve kimyasal bilgileri elde edilir.

Bu hesaplamalar aşağıda sıralandığı şekilde gerçekleşir:

- i) Sistemin Hamilton operatörü yazılır ve Schrödinger denklemi kurulur.
- ii) Dalga fonksiyonu için uygun bir matematiksel fonksiyon seçilir ve bu fonksiyonun değişken parametreleri bulunur.
- iii) Parametrelerdeki değişkenlere göre molekülün enerjisi için;

$$E = \frac{\int \Psi^* H \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad (3.11)$$

eşitliğinin minimum değeri hesaplanır. Bu eşitlikte;

H : Hamilton Operatörü

ψ : Moleküler dalga fonksiyonu

ψ^* : Dalga fonksiyonunun eşlenik kompleksi

dir (Levine, 1983).

Elektronik Yapı Hesaplamaları, günümüzde kullanıldığı hali ile üç ana bölüme ayrılabilir.

1. Yarı ampirik yöntemler
2. Ab initio yöntemler
3. Fonksiyonel yoğunluk yöntemi

Daha çok sayıdaki molekülün yapısını belirleyebilmek için yarı ampirik yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler bazı yaklaşımlara göre Hamilton operatörünün basitleştirilmiş şeklini kullanırlar. Aynı zamanda, deneysel bulgulara dayalı özel parametrelere ihtiyaç duyarlar. Her iki yöntemin sonucunda da esas olarak elektronik dalga fonksiyonu ve elektronik enerji hesaplanır. Daha sonra bu büyüklüklere bağlı olarak molekülün tüm fiziksel ve kimyasal bilgileri elde edilebilir. Örneğin dayanıklı bir molekülün en düşük enerjisi bu

molekülün temel konumundaki yapısına karşılık gelir ve bu şekilde moleküldeki tüm bağ uzunlukları ve bağ açıları hesaplanmış olur. Ayrıca bir reaksiyonda meydana gelen geçiş konumu komplekslerinin geometrik yapıları ve enerjileri de aynı yöntemlerle bulunabilir.

3.2.1.1 Schrödinger Denklemi

Kuantum mekaniksel hesaplamalarda, sistemlerin konumları dalga fonksiyonu ile gösterilir. Dalga fonksiyonu; sistemin koordinatlarına ve zamana bağlı olan bir fonksiyondur. Potansiyel enerji zamana göre değişmediğinden dalga fonksiyonu koordinatlara ve zamana bağlı olan iki ayrı fonksiyonun çarpımı olarak yazılabilir. Bunun sonucunda Schrödinger denklemi iki ayrı parçaya ayrılmış olur (Çınar, 1988). Kimyasal hesaplamalarda odak nokta, zamandan bağımsız olan olaylardır ve bu nedenle zamandan bağımsız Schrödinger denklemi kullanılır. Schrödinger denkleminin özdeğerleri değişik durağan hallere karşılık gelir (Foresman ve Frish, 1996).

Kuantum mekaniğinin temeli olan Schrödinger denklemi;

$$H\psi = E\psi \quad (3.12)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte; H, Hamilton operatörü; E, sistemin toplam enerjisi; ψ , dalga fonksiyonunu göstermektedir (Hanna,1981). Hamilton operatörü sistemin toplam enerji operatörüdür. E, sabit bir değer olup Hamilton operatörünün özdeğeridir. Dalga fonksiyonu ise Hamilton operatörünün öz fonksiyonudur. Moleküler sistemin Hamilton operatörü, elektronların ve çekirdeklerin kinetik enerji operatörleri, molekülde yer alan tüm yüklü tanecikler arasındaki elektrostatik etkileşimler, çekirdeklerin ve elektronların spin ve orbital hareketlerinden kaynaklanan manyetik momentler arasındaki etkileşimleri içerir. Bu nedenle, moleküler orbital hesaplamaları yapılırken moleküle ait olan Hamilton operatörünün tamamı kullanılmaz. İleride açıklanacak olan bazı yaklaşımların kullanımı ile çekirdeklere ait olan kinetik enerji operatörleri ihmal edilir ve manyetik etkileşimlerin olmadığı kabul edilir. Sonuçta, molekülün elektronik enerjisi E'ye karşılık gelen Hamilton operatörü;

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{i=1}^n \left(Z_{\mu} / r_{\mu i} \right) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n 1/r_{ij} \quad (3.13)$$

şeklini alır (Lowe, 1993). Bu eşitlikte i ve j altlıkları n tane elektron için, μ ise N tane çekirdek için kullanılmıştır. Eşitlik (3.13)'deki birinci terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim çekirdekler ile elektronlar arasındaki Coulomb çekme enerjisini, üçüncü terim ise

elektronlar arasındaki itme enerjisini göstermektedir. Diğer taraftan çekirdekler arasındaki itme enerjisi bu eşitliğe konulmamıştır. Çekirdekler arasında itme enerjisi;

$$V_{nn} = \sum_{\mu=1}^{N-1} \sum_{\gamma=\mu+1}^N (Z_{\mu}Z_{\gamma} / r_{\mu\gamma}) \quad (3.14)$$

dir. Bu eşitlikte;

V_{nn} : Çekirdek - çekirdek itme enerjisini,

Z : Çekirdeklerin atom numarasını,

r : Çekirdekler arası uzaklığı

göstermektedir. Moleküldeki toplam çekirdek sayısı N 'dir. μ, γ altlıkları çekirdekler için kullanılmıştır.

3.2.1.2 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Kuantum mekaniği prensipleri ile molekülün yapısı açıklanırken, molekülü oluşturan atomların enerjileri ayrı ayrı hesaplanır. Daha sonra molekülün enerjisi bulunur. Molekülün enerjisi, atomların enerjilerinin toplamından küçükse molekül dayanıklıdır. İki enerji arasındaki fark moleküldeki bağ kuvvetinin bir ölçüsüdür. Fakat en basit molekül için bile kuantum mekaniği prensipleri kullanılarak hesapların yapılması ve sonuçların elde edilmesi çok zordur. Bu nedenle moleküler eşitliklerin yazılışında "Born-Oppenheimer Yaklaşımı" kullanılır.

Kuantum mekaniksel yarı - ampirik yöntemler ve *ab initio* yöntemlerin her ikisi de Born-Oppenheimer yaklaşımına dayanır. Hesaplamaların kolaylaşması açısından Born-Oppenheimer yaklaşımı büyük önem taşır. Elektronlar ve çekirdekler arasındaki kütle farkı göz önünde bulundurulduğunda, elektronlar çekirdeklere oranla çok daha hafiftir. Elektronların çekirdeklere göre çok büyük bir hızla hareket etmeleri Born-Oppenheimer yaklaşımının dayanak noktasını oluşturur. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre, Schrödinger denklemini molekülde bulunan tüm tanecikler için çözmek yerine, çekirdekleri sabit noktalarda kabul ederek, sadece çekirdeklerin bu belirli yerlerinden doğan etki alanı içindeki elektronlar için çözmek yeterlidir (Lowe, 1993).

Moleküler orbital dalga fonksiyonu nükleer ve elektronik dalga fonksiyonunun çarpımı olarak;

$$\Psi = \Psi_N \cdot \Psi_e \quad (3.15)$$

yazılabilir. Burada ψ_N , çekirdeklerin hareketini gösteren nükleer dalga fonksiyonu ve ψ_e , elektronların hareketini gösteren elektronik dalga fonksiyonudur. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre, çekirdekler elektronlardan daha ağırdır ve bu nedenle hareketleri çok yavaştır. Çekirdeklerin hareketleri elektronların hareketleri yanında ihmal edilebilir. Ve molekülün dalga fonksiyonu olarak ψ_e kullanılabilir. Born-Oppenheimer Yaklaşımının kullanılması ile molekülün enerjisi;

$$E = \int \psi^* H \psi d\tau \quad (3.16)$$

ile gösterilir. Bu eşitlikte; ψ , moleküldeki tüm elektronların hareketlerini gösteren dalga fonksiyonu; H, çekirdeğin etki alanı içinde hareket etmekte olan elektronların toplam enerji operatörüdür.

Daha sonra çekirdeklerin yerleri değiştirilerek aynı hesaplamalar tekrar edilebilir ve bu şekilde molekülün potansiyel enerji yüzeyi elde edilebilir. Born-Oppenheimer yaklaşımının güvenilirliği ekzite haller için az olup, normal haldeki moleküller için iyidir.

3.2.1.3. Varyasyon Teoremi

Bu teorem molekülün gerçek dalga fonksiyonu yerine uygun olan yaklaşık bir fonksiyonun kullanılmasını sağlar. Schrödinger denkleminin özelliğinden dolayı, Eşitlik (3.16)'da ψ yerine yaklaşık bir dalga fonksiyonu kullanılır ise (3.17) eşitliğindeki integralin değeri molekülün normal halindeki enerjisinden daima daha büyük olur.

$$\int \Phi^* H \Phi d\tau > E_0 \text{ 'dir.} \quad (3.17)$$

Burada,

Φ : Elektronların hareketini gösteren yaklaşık dalga fonksiyonu,

E_0 : Molekülün temel halindeki mümkün olan en düşük enerjisi

dir. Bu eşitlik “Varyasyon Teoremi” olarak bilinir. Varyasyon teoremi ile molekülün dalga fonksiyonu ve molekülün enerjisi kolaylıkla hesaplanabilir. İntegralin minimum değeri molekülün enerjisinden biraz daha yüksektir, fakat gerçek değerine oldukça yakın bir değerdir. Varyasyon teoremi ile moleküler orbital dalga fonksiyonu ve molekülün enerjisi hesaplanır. Bu teorem ile moleküler orbital hesaplamalarında molekül bir bütün olarak düşünülür ve atomik orbitallerin kullanılması ile moleküler orbital ve moleküler enerji seviyeleri hesaplanır (Hanna, 1981).

3.2.1.4 Atomik Orbitalerin Doğrusal Kombinasyonu (LCAO)

LCAO "Atomik Orbitalerin Doğrusal Kombinasyonu" yöntemi; moleküllerin gerçek dalga fonksiyonları yerine kullanılabilecek uygun bir dalga fonksiyonu yazmak için kullanılan en yaygın yöntemdir. Buna göre, bir molekülde bulunan çekirdekler birbirlerinden çok uzak mesafelerde iseler kovalent bağları oluşturan elektronların atomik orbitallerde buldukları kabul edilir. Bu nedenle, LCAO metodunda molekülün dalga fonksiyonu, kendisini oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının toplamı olarak yazılabilir (Levine, 1983).

$$\psi = C_1\chi_1 + C_2\chi_2 + C_3\chi_3 + \dots + C_n\chi_n \quad (3.18)$$

Bu eşitlikte;

ψ : Moleküler dalga fonksiyonu

$\chi_1, \chi_2, \chi_3, \dots, \chi_n$: Atomik orbital dalga fonksiyonları

$C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$: Dalga fonksiyonunun katsayıları

Bu eşitlikte gerçek dalga fonksiyonuna en yakın dalga fonksiyonunun bulunması için C_1, C_2, \dots, C_n , katsayılarının uygun şekilde belirlenmesi gerekir. Molekülün temel haldeki enerjisi minimum değerindedir. Bu nedenle, dalga fonksiyonunun katsayıları enerjiyi minimum yapacak şekilde belirlenir. Bunun için de önce molekülün enerjisi hesaplanır. Molekülün Schrödinger denklemi (3.12) eşitliğinde olduğu gibidir. Bu eşitliğin her iki tarafı ψ ile çarpılır, $-\infty, +\infty$ arasında integral alınır ve enerji, E çözülür ise;

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (3.11)$$

olduğu bulunur. Moleküler orbital dalga fonksiyonu ψ 'nin (3.18) eşitliğindeki karşılığı yerine konulup gerekli düzenlemeler yapıldıktan sonra, elde edilen denklemler homojen bir denklem sistemi oluştururlar. Bu denklemleri sağlayan E değeri, katsayı determinanı sıfıra eşitlenerek bulunur.

Eşitlik (3.19) ile gösterilen determinanta molekülün "Seküler determinanı" denir. Burada

$$H_{ij} = \int \chi_i H \chi_j d\tau \quad (3.20)$$

$$S_{ij} = \int \chi_i \chi_j d\tau \quad (3.21)$$

dır. χ_i ve χ_j atomik orbital dalga fonksiyonlarını göstermektedir.

$$\begin{vmatrix}
H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots\dots & H_{1n} - ES_{1n} \\
H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \dots\dots & H_{2n} - ES_{2n} \\
H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & \dots\dots & H_{3n} - ES_{3n} \\
\cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
\cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
\cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \dots\dots & H_{nn} - ES_{nn}
\end{vmatrix} = 0 \quad (3.19)$$

Determinantın açılımı bir polinom verir. Polinomun kökleri ise bir seri E, enerji değeridir. En düşük değerler molekülün temel haline ait olan orbital enerjileridir. Bu değerlerin doğruluğu seçilen fonksiyona ve H'in yazılışına bağlıdır.

3.2.1.5 Hartree-Fock Alan Teorisi, HF-SCF Yöntemi

Yarı-ampirik kuantum mekaniksel yöntemlerin ve ab initio yöntemlerin çoğunun başlangıç noktası Hartree-Fock alan yöntemidir. Yöntem ilk olarak D.R. Hartree tarafından ortaya atılmış ve daha sonradan V. Fock ve J.C. Slater tarafından geliştirilmiştir (Atkins ve Friedman, 1997).

Moleküler orbital hesaplarını en karmaşık hale getiren elektron-elektron itme enerjisinin varlığıdır. Bu enerji elektron-elektron uzaklığı olan r_{ij} 'ye bağlıdır. Hartree-Fock alan teorisinin dayandığı yaklaşım, moleküldeki bir elektronun, diğer elektronların ve çekirdeklerin etkilerinden doğan enerjinin, ortalaması kadar enerjili küresel bir alan içinde hareket ettiğidir. Bu yaklaşım kullanılarak Schrödinger denklemi sadece bu elektron ve ortalama potansiyel enerji için çözülür. Bu çözümde, kürenin içindeki toplam elektrik yükünün elektronun yerine bağlı olduğu, elektron ile çekirdek arasındaki uzaklık değiştikçe bu yükünde değişeceği kabul edilir. Bu yaklaşım, diğer elektronların dalga fonksiyonlarının bilindiğini kabul eder. Gerçekte bu doğru olmadığından hesaplamalar dalga fonksiyonlarının yaklaşık şekillerinden başlar. Schrödinger denklemi bu elektron için çözülür ve atom veya moleküldeki tüm elektronlar için tekrarlanır. Birinci hesaplama aşamasının sonunda moleküldeki tüm elektronlar için geliştirilmiş dalga fonksiyonları elde edilir. Bu fonksiyonlar kullanılarak ortalama potansiyel enerji hesaplanır ve hemen ardından ikinci hesaplama aşamasına geçilir. Hesaplamalara, bir aşama sonunda elde edilen geliştirilmiş dalga fonksiyonları, aşamanın başlangıcındaki dalga fonksiyonları ile aynı kalıncaya kadar devam edilir.

3.2.1.6 Hartree-Fock Eşitlikleri

Moleküler orbital dalga fonksiyonu, Φ , için genellikle atomik orbitallerin doğrusal kombinasyonu başlangıç şekli olarak seçilir. Atomik orbitaller χ ile gösterilirse moleküler orbital için seçilen dalga fonksiyonu,

$$\Phi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j \quad (3.22)$$

şeklinde yazılabilir. Varyasyon teoreminin kullanımı ile Schrödinger denklemi,

$$F\Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad (3.23)$$

şeklini alır. Bu tür eşitliklere "Hartree-Fock Eşitlikleri" denir. Burada F, "Fock operatörü"dür (Lowe, 1993). Fock operatörü F'i veren eşitlik aşağıda gösterilmiştir.

$$F(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\mu} (Z_{\mu}/r_{\mu 1}) + \sum_{j=1}^n (2J_j - K_j) \quad (3.24)$$

Eşitlikte kullanılan J_j ve K_j sembolleri Hamilton operatöründeki $1/r_{ij}$ terimi ile ilgili olan operatörlerdir. J_j , yük bulutları arasındaki itmeye ait olan enerji terimleri içerdiğinden Coulomb operatörü olarak bilinir. J_j 'nin tam karşılığını veren eşitlik,

$$J_j = \int \Phi^*(2)(1/r_{12})\Phi_j(2)d\tau(2) \quad (3.25)$$

şeklinindedir. K_j değişim integrallerini meydana getirdiğinden değişim operatörleri olarak bilinir. Etkilediği bir $\Phi_j(1)$ dalga fonksiyonuna bağlı olarak,

$$K_j \Phi_i(1) = \int \Phi_j^*(2)(1/r_{12})\Phi_i(2)d\tau(2)\Phi_j(1) \quad (3.26)$$

şeklinde yazılabilir. (3.23) eşitliğinden de görüldüğü gibi Φ moleküler orbitalleri Fock operatörünün öz fonksiyonlarıdır ve gerçekte Fock operatörü Hamilton operatöründen başka bir şey değildir. Ancak Fock operatörü, F, ile Hamilton operatörü, H, arasında çok önemli bir farklılık bulunmaktadır. Fock operatörünün kendisi Φ moleküler orbitalinin bir fonksiyonudur. "F" in yazılabilmesi için J_j ve K_j operatörlerinin bilinmesi gerekir. Fakat bu iki operatörde F'in özdeğeri olan Φ moleküler orbitalini içermektedir. Sonuç olarak F'i bulabilmek için Φ 'ye, Φ için de F'e gerek vardır. Bu problemi çözebilmek için bir iterasyon yapılır. Önce, Φ moleküler orbitallerinin bir başlangıç şekli tahmin edilir. Daha sonra bu moleküler orbitaller kullanılarak Fock operatörü yazılır. Fock operatörünün kullanımı ile yeni, Φ' , moleküler orbitalleri bulunur ve sonra sırasıyla yeni moleküler orbitallerin kullanılması

ile, yeni bir Fock operatörü yazılır. Bu işlem iterasyonun iki aşamasında da elde edilen, Φ moleküler orbitalleri aynı kalıncaya kadar devam eder. Bu durumda çözümlere "kendince yeterli" denir ve bu nedenle yöntem de kendince yeterli olan (SCF) yöntemi olarak adlandırılır.

3.2.1.7 Toplam Elektronik Enerji

Hartree-Fock eşitliğinde yer alan ε_i

$$\varepsilon_i = \int \Phi_i^* F \Phi_i d\tau \quad (3.27)$$

integrali ile hesaplanır. Bu integralin sonucunda;

$$\varepsilon_i = H_{ii} + \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.28)$$

elde edilir. H_{ii} , Φ_i 'deki elektronun ortalama kinetik enerjisi ve çekirdek-elektron etkileşim enerjisinin toplamını göstermektedir. Bu eşitlikteki J_{ij} ve K_{ij} terimleri aşağıdaki eşitliklerle tanımlanırlar;

$$J_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_i J_j \Phi_i d\tau \quad (3.29)$$

$$K_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_i K_j \Phi_i d\tau \quad (3.30)$$

Yukarıdaki eşitlikte J_{ij} Coulomb ve K_{ij} değişim integralleri tüm elektronik etkileşim enerjisini içermektedir. Sembollerdeki j indisi, tüm moleküler orbitalleri kapsamaktadır. Eşitlikteki toplam $j = i$ olduğu durum için de geçerlidir. Bu da; Φ_i 'deki elektronla, Φ_i 'de bulunan diğer elektronun etkileşimine karşı gelir. Aynı orbitalde yer alan elektronların, spinlerinin zıt yönde olması gerektiğinden bu etkileşim için değişim enerjisi yoktur. Sonuç olarak; ε_i , Φ_i 'de bulunan bir elektronun kinetik enerjisini ve ayrıca moleküldeki çekirdekler ve diğer elektronlar arasındaki itme enerjilerinin tamamını içerir. Bu değere "orbital enerjisi" veya "tek elektron enerjisi" denir (Atkins ve Friedman, 1997).

Molekülün toplam elektronik enerjisinin, tek elektron enerjilerinin toplamı olduğu düşünülebilir. Ancak SCF yönteminde durum farklıdır. İki elektronlu bir sistemi örnek olarak alalım. Birinci elektronun enerjisi, kinetik enerjisi, çekirdeğin çekme enerjisi ve ikinci elektron ile aralarında olan itme enerjisinin toplamından oluşur. Aynı şekilde, 2. elektronun enerjisi de kinetik enerjisi, çekirdeğin çekme enerjisi ve 1. elektron ile aralarında olan itme

enerjisinin toplamından oluşmaktadır. Bahsedilen bu iki enerji toplanacak olursa elektronların kinetik enerjileri ve çekirdeğin çekme enerjisi tam olarak hesaba katılmış olur. Fakat elektronlar arası etkileşimler gerçek değerlerinin iki katı kadar toplama katılmış olur. Bu nedenle, tek elektron enerjilerinin toplamı alınırsa, toplam enerjiden daha büyük olan bir enerji elde edilir. Bu fazlalığın, aşağıdaki eşitlikte olduğu gibi, toplamdan çıkarılması gereklidir.

$$E_{elec} = \sum_{i=1}^n \left[2\varepsilon_i - \sum_{J=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \right] \quad (3.31)$$

3.2.1.8 Kısıtlanmış ve Kısıtlanmamış Hartree Fock

Kapalı-kabuklu sistemlerdeki elektron sayısı her zaman çifttir ve her orbital bir çift elektronla tamamen dolmuştur. Bu tür sistemler için Hartree-Fock hesaplamaları yapılırken her çift elektrondan α spinli olanların spin-orbital uzay bileşenlerinin aynı ve β spinli elektronların da spin-orbital uzay bileşenlerinin aynı olduğu kabul edilir. Bu durumda yapılan hesaplama "kısıtlanmış Hartree-Fock", RHF hesapları denir. Tamamen dolmamış orbitalleri olan sistemlerde ise kullanılabilir olan yöntem "kısıtlanmamış Hartree-Fock" (UHF) hesaplamalarıdır. Bu durumda spin-orbital bileşenlerinin aynı olduğu kısıtlaması ortadan kaldırılır (Lowe, 1993). Özellikle radikaller ile hesap yapılırken UHF yönteminin kullanılması gerekli olmaktadır.

3.2.2 Yarı-ampirik Yöntemler

3.2.2.1 Giriş

Yarı-ampirik yöntemler, moleküler mekanik yöntemleri gibi deneysel olarak belirlenmiş parametreleri kullanırlar. Ab initio yöntemleri gibi esas olarak kuantum mekaniksel yöntemlerdir. Yarı-ampirik yöntemlerle ab initio yöntemler arasındaki esas fark, yarı-ampirik yöntemlerde büyük ölçüde yaklaşımların yapılmış olmasıdır. Bu yaklaşımlar sonucu, çok büyük sayıdaki terim hesaplanmaz. Yaklaşımlarda kullanılan parametrelerin deneysel bilgiye dayanarak kullanılıyor olması yöntemin kimyasal açıdan kullanılabilir ve güvenilir olmasını sağlar.

Yarı-ampirik yöntemlerde integrallerin çoğu, spektroskopik veriler veya iyonlaşma enerjileri gibi fiziksel özelliklerden faydalanarak ve belli integralleri sıfıra eşitlemek için bir dizi kural kullanılarak hesaplanır.

Daha önce açıklanmış olan hesaplama yöntemlerinin çok sayıda elektron içeren büyük moleküllere uygulanması imkansızdır. Bilgisayar teknolojisinin gelişimi, ab initio hesaplamaların yapılabilmesini sağlamış olsa da polimer ve biyolojik moleküller gibi düzinelere atom içeren büyük moleküller için bu yöntemler hala kullanılamamaktadır. Bu nedenle yarı-ampirik yöntemlerin geliştirilmesi zorunlu olmuştur.

Yarı-ampirik yöntemler bazı yaklaşımlara ve deney sonuçlarına dayalı olan parametrelere ihtiyaç duyarlar. Bu yöntemler, Hartree-Fock SCF yöntemi esasına dayanırlar. Yaklaşımlar yapılarak Fock matrisinin hesaplanması kolaylaştırılmıştır. Yöntemlerin güvenilirliği her şeyden önce parametrelerin doğru olmasına bağlıdır. Yarı-ampirik yöntemler günümüzde yaygın olarak kullanılan popüler yöntemler olmakla birlikte, yeterli deneysel bilginin olmaması, uygulamalarında sorunlar çıkarmaktadır. Ayrıca parametrelerin optimize edilmesi çok fazla zaman almakta, birden fazla parametrenin aynı anda optimize edilmesi bazı zorluklar çıkarmaktadır. Çünkü parametrelerin bir bölümü birbirine bağlıdır. Bir parametre optimize edilirken yapılan değişiklik, diğer parametrelerinde değişmesine neden olur. Kuantum mekaniksel yarı-ampirik yöntemler ilk olarak konjuge π sistemli moleküller için geliştirilmiştir. Aşağıda gelişim sırasına göre yarı-ampirik yöntemler açıklanmıştır.

Bütün yarı-ampirik yöntemler molekülün elektron dizilişine dayanan moleküler orbital yaklaşımını kullanırlar. Genel olarak elektron dizilişi, iç elektronlar ve dış elektronlar olmak üzere ikiye ayrılır. Elektronik dalga fonksiyonunda sadece dış elektronlar yer alır. İç elektronların ise sadece dıştaki elektronları etkilediği kabul edilir. Bunları basite indirgemek için sistematik yaklaşımların yapılması gerekmiştir. Bu integrallerin değeri çok küçük olduğundan integralleri hesaplayıp hangisinin büyük, hangisinin küçük olduğunu görmeden ihmal etmek hesaplama sonuçlarında büyük hatalara neden olur. Bu nedenle Pople ve arkadaşları tarafından bazı sistematik yaklaşımlar geliştirilmiştir (Rogers,1990).

Kullanılan ilk yarı-ampirik kuantum mekaniksel yöntemde, çakışma diferansiyelleri tümüyle ihmal edilmiştir. Bu yönteme “CNDO” adı verilmiştir. Çakışma diferansiyellerinin ihmali hesaplamaları kolaylaştırır, ama radikallerdeki elektronların spin durumlarını belirleyemez. Bu eksikliği gidermek amacıyla “INDO” yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntem ise, çakışma diferansiyellerinin tümüyle ihmali yerine kısmen ihmali ilkesine dayanmaktadır. İki ayrı elektron çifti arasındaki itmeyi hesaplamak için daha sonraları “NDDO” yöntemi geliştirilmiştir (Clark,1985).

Dewar ve arkadaşları (1977) tarafından geliştirilen “MINDO/3” yönteminde deneysel sonuçlara dayalı parametreler kullanılarak ilk olarak değişik elementler için hesap

yapılabilmiştir. MINDO/3'te hesaba katılmamış olan elektron çiftleri arasındaki etkileşim, yine Dewar ve arkadaşları (1977) tarafından gerçekleştirilen "MNDO" yönteminde hesaba katılmıştır. H- bağlarını da hesaplayarak yarı-ampirik yöntemlerin büyük moleküllere de uygulanmasını sağlayan "AM1(Austin Modeli)" yöntemi de (1985) Dewar ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. "PM3" yönteminde, hesaplamalarda kullanılan üç parametre de optimize edilir. Diğer yöntemlere göre daha doğru sonuçlar vermesine karşın H- bağ "uzunluğunu gerçek değerinden daha kısa olarak hesaplamaktadır. Bunun nedeni; itme kuvvetlerinin değerini azaltmasıdır (Jurema ve Shields,1993).

3.2.2.2 π Yaklaşımı

Karmaşık yapılu moleküller için moleküler orbital fonksiyonlarının ve enerji seviyelerinin hesabı, LCAO yöntemi kullanılarak yapıldığında hesaplar zorlaşır ve sonuçta bulunan değerler gerçek değerinden uzaklaşır. Moleküler orbital hesaplamaları kolaylaştırmak amacıyla, konjuge π sistemine sahip moleküllerde kullanılmak üzere ilk geliştirilen yaklaşım π yaklaşımıdır (Hanna, 1981). Bu yaklaşıma göre bir moleküldeki σ ve π elektronları birbirinden farklı düşünülür. π bağları lokalize bağlar olarak kabul edilir. Bu bağları oluşturan elektronlar sadece bağının yer aldığı iki atomu etkilerler. π bağları ise hareketli elektronlardan oluşmuşlardır. Bu nedenle π bağları delokalize bağlar olarak bilinir. Bu bağları oluşturan elektronlar sadece bağın bulunduğu atomları değil, moleküldeki tüm atomları etkilerler. Bu gerçeğe dayanılarak moleküler orbital hesaplamaları için sadece π elektronları hesaba katılır ve Hamilton operatörü yaklaşık olarak sadece π elektronları için yazılır. σ elektronlarının Hamilton operatöründeki tek etkisi potansiyel enerji teriminde yer alır. Bu enerji, π elektronlarının etkisi altındaki potansiyel enerjisidir.

3.2.2.3 Hückel moleküler orbital (HMO) yöntemi

Hamilton operatörü, Hückel moleküler orbital yönteminde yaklaşık bir şekliyle kullanılır. Bu yöntemde ayrıca seküler determinanttaki integraller için bazı yaklaşık değerler kullanılır. Bunlara genel olarak "Hückel Yaklaşımları" adı verilir (Lowe, 1993).

$$S_{ij} = \int \chi_i \chi_j d\tau \quad (3.32)$$

Şeklindeki integrallere çakışma integralleri denir. Çakışma integralleri elektronun i ve j atomlarında bulunma ihtimalini gösterir. $i=j$ ise atomik orbital dalga fonksiyonları normalize fonksiyonlar olduklarından çakışma integrali $S_{ij} = 1$ dir.

$$i=j, \quad S_{ij} = \int \chi_i \chi_j d\tau = 1 \quad (3.33)$$

$i \neq j$, ise moleküler orbitalin oluşumunda iki farklı atomun orbitalleri kullanılmaktadır. Atomlar birbirinden uzaklaştıkça çakışma integralinin değeri sıfıra yaklaşır. Hückel yaklaşımlarına göre i ve j farklı atomlar olduklarından çakışma integrali sıfır olarak kabul edilir. İki komşu atom için çakışma integralinin değeri gerçekte 0.3 civarındadır (Lowe, 1993). Hückel'in bu yaklaşımı çok iyi bir yaklaşım olmamakla beraber kalitatif inceleme açısından çok büyük bir yanlışlığa neden olmamaktadır.

$i = j$ için;

$$H_{ij} = \int \chi_i H \chi_j d\tau \quad (3.34)$$

veya

$$H_{ji} = \int \chi_j H \chi_i d\tau \quad (3.35)$$

integralleri "Coulomb integralleri" olarak isimlendirilir. Coulomb integralleri, elektronların i veya j atomunun atomik orbitalindeki enerjisini gösterir. Molekülde bulunan diğer çekirdeklerin bu enerjiye etki etmediği kabul edilir. Coulomb integrali α ile sembolenir;

$$H_{ij} = \alpha \quad (3.36)$$

α çekirdeğin elektrik yüküne ve orbitalin cinsine bağlıdır.

i ve j farklı atomlar ise,

$$i \neq j, \quad H_{ij} = \int \chi_i H \chi_j d\tau = \beta \quad (3.37)$$

olarak gösterilen integraller "Rezonans integralleri" dir. Rezonans integralleri, elektronların i ve j atomlarının ikisinin birden etki alanı içindeki enerjilerini gösterirler. Rezonans integralinin değeri β , atomlar arasındaki uzaklığa bağlıdır. Atomlar arasında bir bağ yok ise, atomik orbitallerin etkileşimi çok küçüktür. Hückel yaklaşımlarında bu küçük etkileşim sıfır olarak kabul edilir;

$$H_{ij} = 0 \quad (3.38)$$

dır. Çok atomlu bir molekülde bulunan bütün bağların rezonans integralleri birbirinin aynı ise, bu bağların uzunlukları birbirine eşit, moleküldeki çekirdeklerin hepsi birbirinin aynı ve moleküldeki tüm bağlar ayrı cinsteki atomik orbitallerden meydana gelmiş demektir. α ve β elektronların enerjisini gösterdiğinden ikisi de negatif büyüklüklerdir.

3.2.2.4 Diferansiyel çakışmanın tümüyle ihmali (CNDO)

Yarı-ampirik yöntemlerin gelişimleri J.A. Pople ve M.J. Dewar'in (Atkins ve Friedman, 1997) çalışmaları sonucu büyük ilerleme kaydetmiştir. Geliştirilen yöntemlerde sadece π elektronları için hesap yapılmamış, valens elektronları da hesaba katılmıştır. Hesaplamaları zor olan 3 ve 4 merkezli integraller tamamen ihmal edilmiş 1 ve 2 merkezli integraller ise gelişim sırasında öncelikle sıfır olarak kabul edilmiş, daha sonraları ise atomik spektrumlara dayalı bazı yeni fonksiyonlar kullanılmıştır.

Bu yöntem literatürde CNDO yöntemi olarak geçer (Zerner, 1990). CNDO, ab initio hesaplamalarda kullanılan integrallerin büyük bir kısmını ihmal etmiştir. Geriye kalan integralleri ise basit ifadeler kullanarak yaklaştırmıştır.

En eski yöntem diferansiyel çakışmanın tümüyle ihmali yöntemidir. İki atomik orbital arasındaki diferansiyel çakışma dS iki atomik orbital dalga fonksiyonu χ_A ve χ_B 'nin küçük hacim elemanı dV içindeki çarpımlardır.

$$dS = \chi_A \chi_B dV \quad (3.39)$$

Diferansiyel çakışmanın sıfır olabilmesi için tek koşul atomik orbital dalga fonksiyonlarından birinin veya ikisinin birden dV hacim elemanı içinde sıfır olmasıdır. Sıfır diferansiyel çakışma (ZDO) iki fonksiyonun birbirlerine değmedikleri anlamına gelir. Bu durumda çakışma integrali S'de sıfıra eşittir. ZDO yaklaşımının en belirgin özelliği bütün 3 ve 4 merkezli integralleri sıfır yapmasıdır.

CNDO'da kullanılan yaklaşımlar aşağıda sıralanmıştır;

- 1) Değişik atomik orbitalleri içeren tüm çakışma integralleri sıfır olarak kabul edilir. Bu yaklaşım seküler eşitliği basite indirger.
- 2) Değişik atomik orbitallerinden kaynaklanan tüm yük bulutları ihmal edilir. Bu yaklaşım sonucunda çok merkezli iki elektron integrallerinin çoğu elimine edilmiş olur.
- 3) Bir çift atom arasındaki tüm iki merkez iki elektron integralleri birbirine eşit kabul edilir. Bu değer γ_{AB} ile gösterilir. γ_{AB} , A ve B atomlarına ve aralarındaki uzaklık R_{AB} 'ye bağlıdır.
- 4) Belirli bir atom çifti için tüm elektron çekirdek etkileşimleri eşit kabul edilir.
- 5) Rezonans integralleri, çakışma integralleri ile orantılı kabul edilir.

Genelde yarı-ampirik yöntemler atomik orbitallerin doğrusal kombinasyonundan oluşan moleküler orbitalleri kullanırlar.

CNDO yöntemi bu yaklaşımları kullanarak yapacağı hesaplama ile değişik atomları belirler, üç boyutlu geometrilerini verir, atomların elektrik yüklerini ve enerji düzeylerini belirtir. Kısa bir süre sonra CNDO yönteminin en önemli eksikliği ortaya çıkarıldı. Buna göre birkaç angstrom uzaklıkta bulunan iki nötral atom da birbirlerini çekebilirlerdi. Bunu düzeltmek için elektron-çekirdek etkileşimi aşağıdaki eşitlikte olduğu gibi değiştirilmiştir.

$$V_{AB}=Z_B \cdot \gamma_{AB} \quad (3.40)$$

Bu eşitlikte; V_{AB} , elektron-çekirdek etkileşimi, Z_B , B atomunun atom numarası, γ_{AB} , A ve B atomlarının ve aralarındaki uzaklık R_{AB} 'nin bir fonksiyonudur. Bu şekilde elde edilen yöntem CNDO/2 olarak isimlendirilir (Zerner, 1990). İki yöntemde de çekirdek-çekirdek etkileşiminin enerjisi,

$$E_{AB}=Z_A \cdot Z_B/R_{AB} \quad (3.41)$$

eşitliği ile verilmiştir. E_{AB} , çekirdek-çekirdek etkileşim enerjisini, Z_A , A atomunun atom numarasını, R_{AB} , AB atomları arasındaki uzaklığı göstermektedir.

Elektron-elektron etkileşimi ($+V_{AB}$), ve iki elektron-çekirdek etkileşimi terimlerinin her biri ($-V_{AB}$) olduğu zaman iki atom arasındaki toplam etkileşim,

$$E_{H_1H_2} = \frac{1}{R_{12}} - V_{AB} \quad (3.42)$$

dir. Burada; $E_{H_1H_2}$, iki atom arasındaki toplam etkileşim, R_{12} ise, iki atom arasındaki uzaklıktır.

V_{AB} tüm mesafelerde $1/R_{12}$ 'den daha küçük olduğu için tüm mesafeler iki hidrojen atomu için birbirini iter gibi mantıksız bir sonuç ortaya çıkar. Yetersiz olduğu bilinmekle birlikte bu değişiklik diğer avantajları nedeni ile yine de kabul edilmiştir.

Yöntemde yapılan ikinci değişiklik, bir elektron-bir merkez integralinin iyonizasyon potansiyeli yardımı ile bulunmasıdır.

Bu yöntemin kullanılması ile bir çalışmada (Lowe, 1993) sulu magnezyum porfin komplekslerinin yapıları belirlenmiştir. Hesaplamalar sonucunda metal iyonunun moleküler düzleminin üstünde veya dışında olduğu ve su molekülünün ne şekilde bağlandığı belirlenmiştir. Ayrıca metal iyonunun iyonizasyon potansiyellerine, orbital enerjilerine ve kompleksteki yük dağılımına etkileri belirlenmiştir.

3.2.2.5 Diferansiyel çakışmanın kısmi ihmali (INDO)

Yukarıda açıklandığı gibi diferansiyel çakışmanın tümüyle ihmal edilmesi radikallerdeki değişik spin durumları arasındaki farkı gösterememektedir. Bu eksikliği gidermek amacıyla diferansiyel çakışmanın tümüyle değil kısmen ihmal edilmesinin daha doğru olacağı öne sürülmüştür (Stewart, 1990a). Literatürde INDO adı ile bilinen diferansiyel çakışmanın kısmi ihmali yönteminde, CNDO yöntemindeki bir çift atoma ait tek merkezli iki elektron integrallerinin birbirine eşit olma koşulu ortadan kaldırılmıştır. Bu yöntemde ağır bir atom için 5 tane özel iki elektron bir merkez integrali bulunmaktadır. INDO yönteminde rezonans integrali, katkıda bulunan iki atomik orbitalin β terimlerinin bir ortalaması olarak alınır.

INDO yönteminin, CNDO yönteminden bir üstünlüğü moleküldeki bağ açılarını daha doğru olarak vermesidir. Bu özelliğinden başka, moleküllerin spektral özelliklerini iyi olarak hesaplamasıdır. Bu yöntem bütün bir merkez iki elektron integrallerini içeren bir yöntemdir (Zerner, 1990).

3.2.2.6 İki atomlu diferansiyel çakışmanın ihmali (NDDO)

Şimdiye kadar açıklanmış yöntemlerin hiçbiri paylaşılmamış iki elektron çifti arasındaki itmeyi gösteremez. İki atomlu diferansiyel çakışmanın ihmali, NDDO yönteminde, tüm iki elektron iki merkez integralleri aynen bırakılmıştır. Bu kabul Fock matrisini karmaşıkleştirmekle birlikte, paylaşılmamış elektron çiftleri arasındaki itmeyi gösterebilir hale getirmiştir. Bu işlem her bir çift ağır atom için 2 elektron, 2 merkez integralleri sayısını 100 katı kadar arttırmıştır. Her ağır atomda 4 tane valens atomik orbitali bulunur, bu da 10 ayrı çift demektir. Sonuç olarak her iki atom için 100 tane 4 atomik orbital serisi meydana gelir (Stewart, 1990b).

Bu yöntem ancak bilgisayar yardımı ile uygulanabilir. Fakat yöntemin iki önemli hatası vardır. Genel olarak geometri optimizasyonu için pratik bir yöntem değildir. Bu yöntem kullanılarak geometri optimizasyonu yapılabirse dahi elde edilen sonuçlar doğru olmaz. Bu da hesaplamının en başında dahi çok iyi bir geometri tahminine ihtiyaç olduğunu göstermektedir. Bundan başka parametreler belirli problemler için optimize edildiğinden yöntem sadece küçük molekül gruplarına uygulanabilir.

3.2.2.7 Geliştirilmiş diferansiyel çakışmanın kısmi ihmali (MINDO)

1975 yılında Dewar ve arkadaşları MINDO/3 yöntemini yayınlamışlardır (Clark, 1985). Bu yöntem daha önce kullanılan yöntemlere göre çok önemli bir gelişmeyi sağlamıştır. MINDO/3 yönteminin yaklaşımlarda kullandığı parametreler çok iyi optimize edilmiştir.

Dewar'ın MINDO/3'ü geliştirmesindeki amaç çok sayıda elemente uygulanabilecek genel bir yarı-ampirik yöntem elde etmektir. İlk olarak MINDO/3 ile bu hedefe ulaşılmıştır. Bu konuda yapılan çalışma çok yüksek bir maliyet gerektirmiş ve ancak 3. denemede uygulanabilir bir model elde edilmiştir. Daha önce geliştirilmiş olan MINDO, MINDO/2, MINDO/2' unutulmuşlardır.

MINDO/3'u açıklamanın en uygun yolu daha önceki yöntemlerle bir bağlantı kurmaktır. Kullanılan eşitliklerin genel şekli INDO yöntemindekilerle aynıdır. Sadece MINDO/3 yönteminde kullanılan parametrelerin kaynakları farklıdır. Örneğin bu yöntemde tek elektron integralini tanımlamak için atomik spektrumdan yararlanmak yerine bu integral ayarlanabilir bir parametre olarak bırakılmıştır. MINDO/3 yönteminde bu tür parametrelerden pek çok sayıda bulunmaktadır ve hepsi moleküllerle ilgili deneysel bilgiye en büyük uygunluğu gösterecek şekilde hesaplama sırasında bulunmaktadır.

Çekirdek-çekirdek etkileşimi bu yöntemde değiştirilmiştir. Daha önce açıklandığı gibi elektron-çekirdek çekmesi, elektron-elektron itmesine eşit kabul edildiğinde triplet hidrojendeki hidrojen atomları bütün mesafelerde birbirlerini itiyor gibi bir sonuç ortaya çıkmaktadır. Bu yanlışlığı düzeltmek için MINDO/3 yöntemindeki çekirdek-çekirdek itmesini gösteren terim elektron-elektron integralinin bir fonksiyonu olarak kabul edilmiştir (Zerner, 1990).

$$E_{AB} = (1 - a)Z_A Z_B \gamma_{AB} + a(Z_A Z_B / R_{AB}) \quad (3.43)$$

Bu eşitlikte E_{AB} çekirdek-çekirdek itmesini, a atomlar arası uzaklık R_{AB} 'nin ve iki atoma ait olan α_{AB} sabitinin bir fonksiyonudur. A aşağıdaki eşitlikte gösterildiği gibi yazılabilir.

$$a = \alpha_{AB} e^{-R_{AB}} \quad (3.44)$$

MINDO/3 yöntemine ait olan çekirdek-çekirdek itme fonksiyonu R_{AB} uzaklığının artması ile fonksiyonun klasik nokta yük haline geldiğini göstermektedir.

Sonuç olarak MINDO/3 çok büyük bir başarıdır. Araştırmacılar ilk olarak kimyasal sistemleri modellemek için kullanabilecekleri hızlı ve hassas olan genel, teorik bir yöntem bulmuşlardır. Bu yöntem ortaya çıkışına kadar hiçbir teorik yöntemle bu denli hassas çalışmak ve sonuç elde etmek mümkün olmamıştır. MINDO/3 yöntemi ile yapılan hesaplamalarda karbon, hidrojen, oksijen ve azot içeren bileşiklerin oluşum ısılarındaki ortalama hata 11.0 kcal/mol, bağ uzunluğundaki hata 0.022 Å ve iyonizasyon potansiyellerindeki ortalama hata ise 0.007 eV dur. Tüm başarısına karşın Dewar MINDO/3 yönteminde bazı kısıtlamalar olduğunu

görmüştür. Örneğin oluşum ısılarındaki hata oldukça büyüktür. Ayrıca yapılan hesaplama sonuçlarında trimetilamin gibi bazı aminlerin düzlemsel bir yapıda olduğu sonucu ortaya çıkmıştır. MINDO/3 yöntemi farklı sistemlere uygulandığında daha başka geometrik hataların varlığı da anlaşılmıştır. Örneğin, C_2F_4 molekülünün yapısı, hesaplama sonucunda iki CF_2 biriminin flor atomlarından bağlandığı sonucu elde edilmiştir. Bu nedenle MINDO/3 yönteminin yeni elementlere uygulanmasına geçilememiş, her element için atomik parametrelere ilave olarak ayrıca iki atomlu parametreler de optimize edilmiştir.

3.2.2.8 İki atomlu çakışmanın geliştirilmiş ihmali (MNDO)

Daha önce açıklandığı gibi MINDO/3 yöntemi INDO yaklaşımlarına dayanıyordu. Bunun sonucunda elektron çiftleri arasındaki etkileşimleri hesaba katamıyordu. Bu nedenle MINDO/3 yöntemi ortaklaşmamış elektron çifti içeren sistemlere uygulandığında çok büyük sorunlar çıkmıştır. Bunu düzeltmek için Dewar NDDO yaklaşımına dayanan yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntem MINDO/3 ortaya çıktıktan iki yıl sonra Dewar ve Thiel (Dewar ve Thiel 1977) tarafından tamamlanmıştır. 1977 yılında ortaya çıkmış olan bu yönetime iki atomlu çakışmanın geliştirilmiş ihmali kelimelerine dayanarak MNDO adı verilmiştir.

Aynen MINDO/3 yönteminde olduğu gibi bu yöntem de, çekirdek-çekirdek itme terimlerini ve elektron-elektron itme integrallerini, S_A ve S_B nin bir fonksiyonu olarak kabul etmiştir.

MNDO'da kullanılan parametreler 34 bileşiğin deneysel bilgilerinden elde edilmiştir. Parametreler; oluşum ısıları, dipol momentleri, iyonizasyon potansiyelleri ve moleküler geometrileri, deneysel sonuçlara uygun olacak biçimde optimize edilerek bulunmuştur. MNDO, MINDO/3'e kıyasla kesinlikle çok daha iyi bir yöntemdir. Rezonans integralinde ve çekirdek-çekirdek itmesinde iki atomlu parametreleri kullanmak yerine, MNDO tamamen tek atomlu parametreleri kullanmaktadır (Clark, 1985).

Lityum, berilyum, bor, flor, alüminyum, silisyum, fosfor, kükürt, klor, çinko, germanyum, brom, iyot, kalay, civa ve kurşun için gerekli olan parametreler optimize edilerek MNDO yöntemine ilave edilmiştir (Zerner, 1990).

1983 yılında ilk MOPAC paket programı yazılmıştır (Stewart, 1990b). İlk yazılan programda hem MINDO/3 hem de MNDO yöntemleri mevcuttur. Hesaplamalar sonucunda kısıtlanmış veya kısıtlanmamış, simetrik ya da simetrisiz geometri optimizasyonu yapılabilmekte uygun bir reaksiyon koordinatı kullanarak geçiş konumu belirlenmekte ve titreşim frekansları bulunabilmektedir. Aynı zamanda yük dağılımı, dipol moment, iyonizasyon potansiyeli ve bağ mertebeleri de programın kullanılması ile hesaplanabilmektedir. Kısa sürede çok popüler

olmasına rağmen MNDO yönteminin de hatalı tarafları olduğu fark edilmiştir. Bu yöntem iki atom arasında kimyasal bağ uzunlukları dışındaki tüm uzaklıklar için büyük bir itme olduğu sonucunu vermektedir. Bu nedenle MNDO yöntemi ve hidrojen bağları ile ilgili hesaplamaların yapılmasına olanak yoktur. Örneğin suyun dimerleşmesi, neopentanın oluşum ısısının gerçek değerine kıyasla çok büyük olması bu yöntemin hidrojen bağlarını hesaba katamamasından kaynaklanmaktadır (Lowe, 1993).

3.2.2.9 Austin modeli 1 (AM1)

MNDO yönteminin hidrojen bağlarını hesaplayamaması yöntemin biyolojik açıdan ilginç sistemlere uygulanmasını olanaksız kılar. Van der Walls uzaklıklarında ortaya çıkan gerçek dışı itmeleri düzeltebilecek bir parametrenin MNDO yönteminde bulunmaması nedeni ile yeni parametrelerin hesaplanarak yöntemin düzeltilmesi de uygun bir çözüm olmamıştır. Bu nedenle yeni parametreler bulmak yerine her atoma belirli sayıda küresel Gaussian integralleri verilmiştir (Dewar vd., 1985). Yeni geliştirilen AM1 yönteminde MNDO'daki çekirdek-çekirdek itme terimine, aşağıdaki ifade eklenmiştir.

$$\Delta E_{AB} = Z_A \cdot Z_B / R_{AB} \sum_i^4 \left[a_i(A) e^{-b_i(A)(R_{AB}-c_i(A))^2} + a_i(B) e^{-b_i(B)(R_{AB}-c_i(B))^2} \right] \quad (3.45)$$

Bu eşitlikte; a_i , b_i , c_i A ve B atomlarına ait olan parametrelerdir. Bu koşul, başlangıçta sayılan 7 olan parametre sayısını atom başına 13 ile 17'ye çıkarmıştır.

1985 yılına kadar dört element için uygun parametreler hesaplanmıştır. Bunlar C, H, N ve O'dir. Yeni yönteme önceleri A1 adı verilmiş daha sonraları M1 adı uygun bulunmuş, ancak bunun bir silah markası olması yüzünden halen kullanılan AM1 ismi kabul edilmiştir. AM1 yöntemi ile suyun dimerleşmesiyle meydana gelen hidrojen bağlarının enerjisinin 5.5 kcal/mol olduğu bulunmuştur. Daha sonra minimizasyon tekniği kullanılarak optimum geometrisi bulunmuştur.

3.2.2.10 Parametrik yöntem numara 3 (PM3)

CNDO yönteminden MINDO/3 ve MNDO yöntemine gelişim gerçekleştirilirken, her seferinde daha çok sayıda parametre atomik spektrumları değil, moleküler bilgilere dayandırılmıştır. MNDO ve AM1 yönteminde sadece, iki elektron bir merkez integralleri atomik spektrumlarına bağlı olarak bırakılmıştır. MINDO/3, MNDO ve AM1 yöntemlerinde parametreler elde edilirken belirli bir kimyasal bilginin kullanılmasına dikkat edilmiştir.

Parametreler elde edilirken artan hızlilik, optimizasyon işleminin otomatik hale getirilmesindedir.

Son yıllarda parametrelerin optimize edilmesi üzerinde çalışılmış ve yeni bir yöntem elde edilmiştir (Zerner, 1990). Yöntem tüm hesaplanan değerlerin birinci ve ikinci türevlerini kullanır. Bu yeni yöntemin ilk uygulamasında, MNDO yöntemindeki 7 parametre ve iki AM1 tipi Gaussian'a ilave olarak tüm, bir merkez iki elektron integralleri optimize edilmiştir. Elde edilen yönteme MNDO-PM3 adı verilmiştir. Bunun nedeni MNDO yönteminin AM1 yönteminden sonra üçüncü kez parametrize edilmiş olmasıdır. PM3 yönteminde parametreler çok büyük sayıda moleküler bilgi içeren bir referans serisine dayanılarak otomatik bir optimizasyon sonucu elde edilmişlerdir. Bunun sonucunda aynı anda on iki elementin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.11 Yarı ampirik yöntemlerin kıyaslanması

Her yöntemi kullanırken bu yöntemlerin birbirlerine göre zayıf ve kuvvetli oldukları yanları belirlemekte yarar vardır. İlk ortaya çıktığında MINDO/3 çok büyük bir başarı olarak kabul edilmiştir. Sonuçlarının hassaslığı o günlerde kullanılan yarı-ampirik yöntemlerin hiçbiri ile kıyaslanmayacak kadar iyiydi. Hızlı sonuç vermesi de hesaba katıldığında MINDO/3 popüler bir yöntem olmuştu. Ancak kısa bir süre sonra daha önce akla gelmeyen bazı kısıtlamalarının olduğu görülmüştü. Bugün MINDO/3 yöntemini daha önceki yöntemlerle değil kendisinden sonra ortaya çıkmış olan MNDO, AM1 ve PM3'le kıyaslamak daha doğru olacaktır (Stewart, 1990b).

MINDO/3 yönteminde bulunan elementlerin sayısı oldukça küçüktür. (Hidrojen, bor, karbon, azot, oksijen, flor, silisyum, fosfor, kükürt ve klor) Bu küçük sayıya karşın yine de tüm bağların hesaplanması mümkün değildir. Mesela P-O bağları parametrize edilmemiştir. Diğer taraftan oluşum ısıları tahmininde MINDO/3 diğer yöntemlere kıyasla çok iyi sonuçlar vermez. 138 bileşik için MINDO/3 sonuçlarındaki hata 11 kcal/mol'ken, MNDO yöntemiyle elde edilen sonuçların ortalama hatası 6.3 kcal/mol'dur (Zerner, 1990).

Bunların tam tersine MINDO/3 karbokasyonlar ve polinitro sistemleri için MNDO ve AM1'den daha iyi sonuçlar verir. 11 tane nitro ve polinitro bileşiği üzerinde yapılan incelemede MINDO/3 yöntemi kullanıldığında ortalama hata 3.5 kcal/mol, MNDO yöntemi kullanıldığında 34.5 kcal/mol ve AM1 yöntemi kullanıldığında 13.7 kcal/mol olmaktadır (Stewart, 1990b).

MNDO, AM1 ve PM3 yöntemlerinin üçü de Dewar ve arkadaşları tarafından geliştirilmiş olan NDDO teknikleridir. MNDO daha çok sayıdaki element için geliştirilmiş, AM1 ve PM3

ise ilk geliştirildiklerinde 11-12 element için optimize edilmişlerdir. Aşağıdaki farklı parametrelere göre değişik hesaplama yöntemleri kıyaslanmıştır.

3.2.2.12 Oluşum ısıları

Genel olarak üç yöntemde gerçeğe oldukça yakın oluşum ısıları vermektedirler.

Çizelge 3.1'deki değerlerden de görüldüğü gibi PM3, AM1 yönteminden, AM1 yöntemi de MNDO yönteminden daha iyi sonuçlar vermektedir. MNDO yapısal olarak, sterik açıdan büyük moleküllerin çok dayanıksız olduğu sonucuna varır. Bunun tam tersine dörtlü halkalar hesaplama sonuçlarında gereğinden fazla dayanıklı gibi çıkarlar.

Çizelge 3.1 ΔH_f değerlerindeki ortalama hatalar

| Madde Adı | MNDO | AM1 | PM3 |
|--|------|------|------|
| C, H, O ve N içeren organik bileşikler | 11.4 | 7.2 | 4.4 |
| Hidrokarbonlar | 5.2 | 5.1 | 3.6 |
| Siklik hidrokarbonlar | 3.5 | 3.2 | 2.4 |
| Çifte bağlı hidrokarbonlar | 4.1 | 4.4 | 2.8 |
| Üçlü bağlar hidrokarbonlar | 6.1 | 3.0 | 5.6 |
| Aromatik hidrokarbonlar | 2.7 | 4.2 | 4.1 |
| N ve O içeren organik bileşikler | 35.6 | 14.1 | 5.2 |
| Alkoller ve eterler | 6.4 | 7.4 | 4.0 |
| Organik katyonlar | 9.6 | 7.6 | 9.5 |
| F, Si, Cl, Br, I içeren organik bileşikler | 6.8 | 5.8 | 5.7 |
| S içeren bileşikler | 48.9 | - | 12.1 |
| Fosfor içeren bileşikler | 32.9 | 17.8 | 11.5 |
| Kapalı kabuklu anyonlar | 11.4 | 7.1 | 8.8 |
| Nötral radikaller | 9.3 | 8.0 | 7.4 |

Çizelge 3.1'deki değerlerden de görüldüğü gibi katyonların oluşum ısıları nötral moleküllerin oluşum ısılarından daha hatalı olarak bulunmaktadır. Çok az sayıda anyon, radikal ve katyonla çalışılmış olmakla birlikte nötral radikaller ve kapalı kabuklu anyonlardan daha büyük hatalar elde edilmektedir (Zerner, 1990).

3.2.2.13 Geometrik parametreler

Üç yöntemde moleküllerin normal haldeki geometrilerini oldukça hassas olarak hesaplamaktadır. Yöntemlerdeki ortalama hata Çizelge 3.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.2 Yarı ampirik yöntemlerin ortalama hatalarının karşılaştırılması

| Yöntem | Bağ Uzunlukları (Å) | Bağ Açıları (°) | Dihedral Açıları (°) |
|--------|---------------------|-----------------|----------------------|
| MNDO | 0.054 | 4.3 | 21.6 |
| AM1 | 0.050 | 3.3 | 12.5 |
| PM3 | 0.036 | 3.9 | 14.9 |

Genelde maddelerin çoğunun geometrik yapıları hassas olarak hesaplanmakta fakat bazı moleküllerde meydana gelen hata, ortalama hatadan çok daha büyük olmaktadır. Örneğin, MNDO ve AM1 yöntemlerinde hidrojen peroksitteki O-O bağ uzunluğu 0.18 Å daha küçük olarak bulunmaktadır. MNDO yöntemi ayrıca dimetil eterdeki C-O-C açısı gerçek değer olan 111.3 Å yerine 120° olarak bulmaktadır. MNDO yöntemlerinde ortaklaşmamış elektron çiftleri arasındaki itmeler gösterildiği halde üç MNDO yöntemi de hidrazinin geometrisini yanlış bulmaktadır. Ayrıca üç yöntem de tam olarak hidrojen bağının geometrisini vermemektedir. Sadece PM3 suyun dimerindeki doğrusal O-H-O bağını tam olarak hesaplayabilmektedir. Fakat O-O uzunluğu daha küçük olarak bulunmaktadır. MNDO ile hesaplanan oksijen bağının bağ enerjisi çok düşüktür ve O-O uzaklığı da oldukça büyük bir değerdedir. AM1 dimerleşme enerjisini doğru olarak bulmakta fakat geometride hatalı sonuçlar vermektedir. Ancak enerjideki hata miktarı oldukça düşük olduğundan yöntem belirli sistemleri incelemek için kullanılabilir (Zerner, 1990).

3.2.2.14 İyonizasyon potansiyelleri

İyonizasyon potansiyelleri üç yöntemde de Koopman teoremine göre hesaplanır.

Çizelge 3.3 İyonizasyon potansiyellerindeki ortalama hatalar

| Madde Adı | MNDO | AM1 | PM3 |
|--|------|------|------|
| C, H, O ve N içeren organik bileşikler | 0.69 | 0.52 | 0.58 |
| Hidrokarbonlar | 0.73 | 0.48 | 0.60 |
| Siklikhidrokarbonlar | 0.70 | 0.47 | 0.62 |
| Çifte bağlı hidrokarbonlar | 0.58 | 0.53 | 0.65 |
| Üçlü bağlı hidrokarbonlar | 0.45 | 0.33 | 0.47 |
| Aromatik hidrokarbonlar | 0.55 | 0.49 | 0.65 |
| Alkoller ve eterler | 0.70 | 0.62 | 0.71 |
| F, S, Cl, Br, I ve P içeren organik bileşikler | 0.80 | 0.60 | 0.44 |
| S içeren bileşikler | 0.62 | 0.39 | 0.29 |
| Fosfor içeren bileşikler | 1.15 | 0.92 | 0.56 |

Bu teoriye göre kapalı kabuklu sistemlerde iyonizasyon potansiyeli orbital enerjisinin ters işaretlisine eşittir. İyonizasyon potansiyellerindeki hata incelendiğinde belirli bir düzen gözlenememektedir. Çizelge 3.3'de iyonizasyon potansiyellerindeki ortalama hatalar kıyaslamalı olarak verilmiştir (Zerner, 1990). 256 bileşik için yapılan inceleme sonucunda ortalama hatalar MNDO yönteminde 0.78 eV, AM1 yönteminde 0.61 eV ve PM3 yönteminde 0.57 eV'luk ortalama hata 13.1 kcal/mol'e karşı gelir. İyonizasyon potansiyelleri nötral bir molekülden bir elektronun uzaklaştırılması için gerekli olan enerjiyi gösterir (Moore, 1983). Organik katyonlar için Çizelge 3.1'de gösterilen oluşum ısısındaki hata iyonizasyon potansiyelindeki hata ile aynı büyüklüktedir.

3.2.2.15 Dipol Momentler

İyi bir kuantum mekaniksel hesaplama moleküldeki elektron dağılımını verir. Bu dağılıma dayanılarak sistemin özellikleri uygun bir kuantum mekaniksel operatörünün kullanılması ile hesaplanabilir. Elektronik dağılımlar moleküldeki atomlara belirli yükler verilerek bulunur. Bu tümüyle yapay bir işlemdir, çünkü bir moleküldeki atomların sahip oldukları yükler doğrudan ölçülemez. Ancak molekülün diğer özelliklerini bulabilmek için böyle bir yük dağılımına gerek vardır.

Çizelge 3.4 Dipol momentlerdeki ortalama hatalar

| Madde Adı | MNDO | AM1 | PM3 |
|--|------|------|------|
| C, H, O ve N içeren organik bileşikler | 0.33 | 0.24 | 0.28 |
| Hidrokarbonlar | 0.24 | 0.15 | 0.15 |
| Siklikhidrokarbonlar | 0.19 | 0.13 | 0.12 |
| Çifte bağlı hidrokarbonlar | 0.20 | 0.11 | 0.10 |
| Aromatik hidrokarbonlar | 0.20 | 0.11 | 0.10 |
| Alkoller ve eterler | 0.19 | 0.15 | 0.23 |
| F, S, Cl, Br, I ve P içeren organik bileşikler | 0.38 | 0.34 | 0.29 |
| S içeren bileşikler | 0.18 | 0.29 | 0.42 |
| Fosfor içeren bileşikler | 0.61 | 0.72 | 0.08 |

Bir moleküldeki elektron yoğunluğu dağılımının ölçüsü dipoldür. Dipol momentler atomlarda elektron yoğunluklarına dayanılarak hesaplanır (Castellan, 1983). Nitro grupları içeren organik maddeler için MINDO/3 ile hesaplanan dipol momentler AM1 ile hesaplanandan çok daha doğrudur. Fakat genel olarak AM1 ile hesaplanmış olan dipol momentteki hatalar MNDO ve PM3 ile hesaplanandan daha küçüktür (Zerner, 1990). Çizelge 3.4'de yöntemler

arasındaki hatalar karşılaştırılmıştır.125 bileşik için hesaplanmış olan ortalama hatalar AM1 için 0.35 D, PM3 için 0.38 D ve MNDO için 0.45 D'dir.

3.2.3. Ab initio Yöntemler

3.2.3.1.Giriş

Ab initio yöntemlerde, seküler determinanttan çıkan tüm integrallerin çözümü denenmektedir. Ab initio yöntemler, moleküler mekanik ve yarı-ampirik yöntemlerin aksine deneysel parametrelerden hiçbir şekilde yararlanmazlar. Bunun yerine tamamen kuantum mekaniği ilkelerini kullanırlar. Ab initio kelime anlamı olarak, başlangıçtan gelen, başlangıçtan itibaren demektir. Ab initio yöntemler, yalnızca üç temel sabit kullanırlar. Bunlar ışık hızı, elektron ve çekirdeklerin kütleleri ve Planck sabitidir (Stewart, 1990).

Ab initio yöntemlerle Schrödinger denklemi çözülürken, sadece matematiksel yaklaşımlar kullanılır. Yöntemin güvenilirliği dalga fonksiyonu için seçilen temele bağlıdır.

Ab initio yöntemler sayesinde binlerce integral olabildiğince verimli bir şekilde hesaplanır. Bu şekilde, LCAO'larda kullanılan moleküler orbitaller, Gauss orbitallerinin doğrusal kombinasyonları olarak ifade edilir. Gauss Tipi Orbitallerin (GTO) gerçek orbitallere üstünlükleri, iki Gauss fonksiyonunun çarpımının, katkıda bulunan iki fonksiyonun merkezinin arasında yer alan başka bir Gauss fonksiyonu olmasıdır (Atkins,1998).

3.2.3.2 Fonksiyonel Yoğunluk Yöntemleri (DFT)

DFT teorisi kuantum mekaniğinde Slater'in çalışmalarına göre geliştirilmiş bir yöntemdir. Bu yöntem elektron yoğunluğuna ait genel bazı fonksiyoneller ile elektron korelasyonunu modellemektedir.

Bu yöntemler gelişimleri, 1964 yılında yayınlanan Hohenberg-Kohn Teoreminden kaynaklanmıştır. Hohenberg-Kohn Yöntemi temel haldeki enerji ve yoğunluğu tam olarak gösterebilecek tek bir fonksiyonelin olduğunu hesaplar. Fakat fonksiyonelin şekli hakkında tam bir bilgi vermez. Kohn-Sham'in çalışmalarını takiben DFT yöntemlerinde kullanılan yaklaşık fonksiyoneller, enerjiiyi bir takım değişik terimlere ayırırlar.

DFT, atom ve moleküllerin elektronik yapısını incelemek için geliştirilen bir yöntemdir. DFT yöntemleri çok elektronlu dalga fonksiyonu $\psi (r_1, r_2, \dots)$, yerine elektron yoğunluğunu $\rho (r)$ kullanır. DFT ile HF yöntemi birbirinden çok farklı olmakla birlikte bazı bakımlardan da benzerlik göstermektedir.

DFT'nin HF yöntemi ile benzerlikleri şunlardır:

- i) Çok elektronlu dalga fonksiyonu, tek elektron orbitallerinden meydana gelir.
- ii) Elektron yoğunluğu ve dalga fonksiyonu SCF yaklaşımı ile bulunur.

Hohenberg, Kohn ve Sham'in geliştirdiği DFT yöntemi, üniform bir elektron gazının "değişim" ve "korelasyon" enerjilerinin yoğunluğu ile hesaplanabileceği temeline dayanır (Foresman ve Frish, 1996).

HF teorisinde çok elektronlu bir dalga fonksiyonu bir Slater determinantı ile gösterilir. Bu determinant, moleküldeki elektron sayısına eşit sayıda, tek elektronlu dalga fonksiyonu ile kurulur. DFT tek elektronlu fonksiyonları düşünür. Fakat HF teorisi, n elektronlu dalga fonksiyonunu hesaplar, DFT sadece toplam elektronik enerji ve elektron yoğunluğu dağılımını hesaplamayı amaçlar. DFT'de temel prensip, molekülün toplam elektronik enerjisinin, toplam elektronik yoğunluğu ile bağlantılı oluşudur. Bu fikir 1964 yılında Hohenberg ve Kohn'un, bir sistemin temel hal ve enerjisini elektron yoğunluğu ile göstermeleri ile ortaya çıkmıştır.

Kohn-Sham formülüne göre temel halin elektronik enerjisi;

$$E = E_T + E_V + E_J + E_{XC} \quad (3.46)$$

Bu eşitlikte E_T kinetik enerji terimidir. E_V elektron-elektron etkileşimi ve çekirdekler arası itmeden kaynaklanan potansiyel enerjiyi tanımlar. E_J elektron-elektron itme terimidir. E_{XC} ise değişim-korelasyon terimidir. Çekirdek-çekirdek itme terimi dışında kalan bütün terimler, elektron yoğunluğu ρ 'nun bir fonksiyonudur. E_T, E_V, E_J yük dağılımından kaynaklanan klasik enerjiye karşılık gelir. E_{XC} ise aşağıdaki diğer enerji terimlerini içerir.

- i) Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun anti simetrik oluşundan kaynaklanan değişim enerjisi
- ii) Elektronların hareketlerinden kaynaklanan dinamik korelasyon

Hohenberg ve Kohn E_{XC} 'nin elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak bulunabileceğini saptamışlardır. E_{XC} genellikle sadece spin yoğunluklarını içeren bir integral ile tanımlanır. Elektron yoğunluğu,

$$\rho(r) = 2 \sum^{orb.} |\psi_i(r)|^2 \quad (3.47)$$

şeklinde yazılır. Bu eşitlikte ψ_i Kohn-Sham orbitali'ni göstermektedir. Enerji terimlerini veren eşitlikler

$$E_T = \sum_{\mu}^{Temel\ setler} \sum_{\gamma} \int \varphi_{\mu}(r) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \right] \varphi_{\mu}(r) . dr \quad (3.48)$$

$$E_V = \sum_{\mu}^{Temel\ setler} \sum_{\gamma} \rho_{\mu\gamma} \sum_A^{\epsilon} \int \varphi_{\mu}(r) \left| \frac{Z_A}{r - R_A} \right| \varphi_{\mu}(r) . dr \quad (3.49)$$

$$E_J = \frac{1}{2} \sum_{\mu}^{Temel\ setler} \sum_{\gamma} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} \rho_{\mu\gamma} \cdot \rho_{\lambda\sigma} (\mu\gamma / \lambda\sigma) \quad (3.50)$$

$$E_{XC} = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r), \dots) dr \quad (3.51)$$

dır. Bu eşitliklerde; Z , çekirdeğin yükü; $R-r$: çekirdek-elektron uzaklığı; ρ , yoğunluk matrisi; $\mu\gamma / \lambda\sigma$, iki-elektron integralleri; f , değişim-korelasyon fonksiyoneli göstermektedir.

Orbital katsayılarına göre E minimize edilirse, bir seri eşitlik elde edilir. Bunlara Kohn-Sham eşitlikleri denir. Bu eşitlikler Roothan-Hall eşitliklerine benzer. Ancak Fock matrisi;

$$F_{\mu\gamma} = H_{\mu\gamma}^{\epsilon} + J_{\mu\gamma} - F_{\mu\gamma}^{XC} \quad (3.52)$$

şeklinindedir. DFT hesaplamalarında 3 çeşit değişim/korelasyon fonksiyoneli kullanılır.

- i) Lokal spin yoğunluğuna dayananlar
- ii) Genel gradyen'e dayananlar
- iii) HF değişimini kullananlar

Birinci fonksiyoneli kullanan yöntemlere “lokal yoğunluk yöntemleri”, diğer iki fonksiyoneli kullanan yöntemlere ise “gradyen düzeltmeli yöntemler” adı verilir. Genellikle DFT hesapları iki aşamada yapılır:

i) Değişim/korelasyon fonksiyoneli dışında her şey HF yönteminde olduğu gibi yapılır. Bu hesaplamalarda sadece Coulomb terimine gereksinim duyulur ($J_{\mu\gamma}$), $K_{\mu\gamma}$ gerekmez. Lokal yoğunluk yöntemleri, lokal-olmayan BP, BLYP, EDF1 yöntemleri bu şekildedir. Hibrid fonksiyoneller B3LYP ile hesap yapan yöntemler ise HF değişim terimini de kullanırlar.

ii) Değişim/korelasyon fonksiyoneli kullanılır.

DFT enerji fonksiyoneli bu durumda iki terimin toplamı olarak yazılır.

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \quad (3.53)$$

Birinci terim, elektronların çekirdeklerin varlığından kaynaklanan bir dış potansiyeli, ikinci terim ise elektronların kinetik enerjisi ve elektronlar arası etkileşimlerin toplamıdır. Enerjinin minimum değeri elektron yoğunluğunun temel haldeki değerine karşılık gelir. Elektron sayısı sabit olduğundan elektron yoğunluğunda da bir kısıtlama vardır.

$$N = \int \rho(r)dr \quad (3.54)$$

Enerjiyi minimize edebilmek için bu kısıtlama bir Lagrange çarpanı olarak düşünülebilir.

$$\frac{\delta}{\delta\rho(r)} [E[\rho(r)] - \mu \int \rho(r)dr] = 0 \quad (3.55)$$

$$\left(\frac{\rho E[\rho(r)]}{\rho(r)} \right)_{V_d} = \mu \quad (3.56)$$

Eşitlik (3.50) Schrödinger denkleminin DFT eşdeğeridir. V_d bu denklemin sabit bir dış potansiyel için yazıldığını gösterir. Lagrange çarpanı μ , bir elektronun kimyasal potansiyeli olarak tanımlanabilir. Sonuçta bu değer elektronegativiteye bağlıdır.

$$-\chi = \mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V_d} \quad (3.57)$$

DFT teorisinin gelişiminde ikinci büyük aşama Kohn ve Sham tarafından geliştirilmiştir. Eşitlik (3.57)'nin çözümündeki güçlük $F[\rho(r)]$ fonksiyonunun bilinmemesidir. Kohn ve Sham ise bu fonksiyonunun üç terimin toplamı olarak yazılabileceğini öne sürmüşlerdir.

$$F[\rho(r)] = E_{KE}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (3.58)$$

Birinci terim kinetik enerji, ikinci terim elektron-elektron Coulomb enerjisi ve üçüncü terim ise elektronik etkileşimlerden kaynaklanan etkiyi göstermektedir. Burada vurgulanması gereken önemli nokta, birinci terimin gerçek sistemle aynı yoğunluğa sahip fakat birbirleriyle etkileşmeyen elektronlardan oluşmuş bir sistemin kinetik enerjisini tanımladığıdır.

$$E_{KE}[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \int \psi_i(r) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i(r) dr \quad (3.59)$$

İkinci terim ise yine Hartree elektrostatik enerjisi olarak bilinen terimdir. Her çift için toplam alındığında bu enerji eşitlik (3.54)'deki gibi elde edilir.

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (3.60)$$

Bu iki terimin toplamına elektron-çekirdek etkileşimi eklenirse, n elektronlu bir sistemin enerjisini veren Kohn-Sham eşitliği elde edilir.

$$E[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \int \psi_i(r) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho(r)] - \sum_{A=1}^M \int \frac{Z_A}{|r - R_A|} \rho(r) dr \quad (3.61)$$

Kohn ve Sham sistemin elektron yoğunluğunu tek elektronlu orbitaller cinsinden vermişlerdir. Elektron yoğunluğu yerine bu terim konulduğunda Kohn-Sham eşitliğine ulaşılır. Bu eşitlikte, ϵ_i orbital enerjilerini, v_{xc} yerdeğişim korelasyon fonksiyoneli aşağıdaki ifadede olduğu gibi göstermektedir.

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (3.62)$$

$$\left\{ -\frac{\nabla_i^2}{2} - \left(\sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{xc}[r_1] \right\} \psi_i(r_1) = \epsilon_i \psi_i(r_1) \quad (3.63)$$

$$V_{xc}[r] = \left(\frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right) \quad (3.64)$$

Toplam elektronik enerji eşitlik (3.55)'in kullanılması ile bulunur. Kohn-Sham denklemleri çözmek için yine kendince yeterli alan yaklaşımını kullanılmalıdır. Elektronik yoğunluk için bir başlangıç tahmini yapılır ve eşitlik (3.57)'de yerine konularak bir seri orbital bulunur. Bu orbitaller kullanılarak, yoğunluk daha doğru hale getirilir. İkinci iterasyonda yeni yoğunluk kullanılarak hesaplamaya devam edilir. Tüm bu olaylar kendince yeterli noktaya erişinceye kadar devam eder.

3.2.3.3 Spin Polarize DFT

Kısıtlanmamış HF yöntemi, HF teorisinin tek elektronlu sistemler için gelişmiş hali olduğu gibi; bölgesel spin yoğunluğu fonksiyoneli de normal DFT teorisinin geliştirilmiş halidir. Bu teoride hem elektron yoğunluğu hem de spin yoğunluğu kullanılır. Net spin yoğunluğu iki farklı spine sahip elektron yoğunlukları arasındaki farka eşittir.

$$\sigma(r) = \rho_{\uparrow}(r) - \rho_{\downarrow}(r) \quad (3.65)$$

Toplam elektron yoğunluğu iki tip elektron yoğunluklarının toplamıdır. Yer değişim korelasyon fonksiyoneli, iki spin için farklı bir şekilde sahiptir. Sonuçta bir seri spin polarize Kohn-Sham eşitliği meydana gelir.

$$\left\{ -\frac{\nabla_1^2}{2} - \left(\sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{xc}[r_1, \sigma] \right\} \psi_i^\sigma(r_1) = \varepsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(r_1) \quad \sigma = \alpha, \beta \quad (3.66)$$

Böylece her spin için farklı olan iki seri dalga fonksiyonu elde edilir.

3.2.3.4 Değişim Korelasyon Fonksiyoneli

Yoğunluk fonksiyonel yaklaşımının başarısını sağlayan anahtar değişim korelasyon fonksiyoneli DFT'nin kabul görmesinin en büyük nedeni, değişim korelasyon fonksiyoneli için çok basit yaklaşımın dahi güvenilir sonuçlar vermesinden kaynaklanmaktadır. Bu katkıyı bulmanın en basit yolu bölgesel yoğunluk yaklaşımı yöntemini kullanmaktır. Bu yaklaşım uniform elektron gaz modeli denilen, elektron yoğunluğunun her noktada sabit olduğu bir modele dayanır. Toplam değişim korelasyon enerjisi E_{xc} tüm kainat için integral alınarak eşitlik (3.61)'de olduğu gibi hesaplanır.

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (3.67)$$

Bu eşitlikte $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ uniform elektron gazındaki bir elektronun, yoğunluğa bağlı olan değişim korelasyon enerjisidir. Değişim korelasyon fonksiyoneli aşağıdaki ifadenin türevi alınarak elde edilebilir.

$$V_{xc}[r] = \rho(r) \frac{d\varepsilon_{xc}(\rho(r))}{d\rho(r)} + \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \quad (3.68)$$

Bölgesel yoğunluk yaklaşımında homojen olmayan elektron dağılımındaki yoğunluğu $\rho(r)$ olan her r noktasında $V_{xc}\rho(r)$ ve $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ 'ın homojen elektron gazındaki değerlerle aynı olduğu kabul edilebilir. Diğer bir deyişle r noktasındaki bir hacim elemanındaki gerçek elektron yoğunluğu r 'deki sabit elektron yoğunluğu ile değiştirilir. Fakat bu sabit elektron yoğunluğu, uzaydaki her nokta için farklıdır.

Kohn-Sham eşitliklerinin çözümü için bir seri yaklaşım geliştirilmiştir. Bunlar arasındaki en önemli farklılık yaklaşımlar sırasındaki temel setin seçimidir. Yoğunluk Fonksiyonel Yöntemi programlarının çoğunda Kohn-Sham orbitalleri atomik orbital temel fonksiyonlarının doğrusal kombinasyonu olarak kabul edilir.

$$\psi_i(r) = \sum_{v=1}^K c_{vi} \phi_v \quad (3.69)$$

ϕ_v (atomik orbital dalga fonksiyonu)'ları için değişik fonksiyonel terimler kullanılmıştır. Genelde bunlar için Hartree-Fock Yönteminde olduğu gibi Gauss Fonksiyonları kullanılmıştır. Fakat sadece kullanılan fonksiyonlar bunlar değildir. Aynı zamanda Slater orbitalleri ve nümerik temel fonksiyonlar da kullanılmıştır. Nümerik temel fonksiyon, atomlar için Khon-Sham eşitliklerinin çözümü ile elde edilir. Bunun sonucunda her atoma odaklanmış polar ve küresel bir bulut için bir seri değer elde edilir. Her noktadaki değişim kübik bir fonksiyon olarak depolanır ve böylece Gradyenler hesaplanmış olur.

Temel set eşitlik (3.67)'deki Khon-Sham orbitalleri için kullanıldığında bu orbitaller aynen Roothaan-Hall eşitliğinde olduğu gibi bir matris şeklinde tanımlanabilir (Eşitlik (3.68)).

$$HC = SCE \quad (3.70)$$

3.2.3.5 Gradyen düzeltmeli fonksiyoneller/Bölgesel yoğunluk yaklaşımı:

Yoğunluk Fonksiyonel Yöntemi teorisinin en önemli özelliği doğrudan değişim ve korelasyon etkilerini hesaplayabilmesidir. Çok basit olmasına karşın bölgesel yoğunluk yaklaşımı çok doğru sonuçlar vermektedir, fakat yine de bu yöntemin bazı problemlerin çözümünde yetersiz kaldığı görülmüştür. Bu yöntemi düzeltmek için Gradyen düzeltmeli bölgesel olmayan fonksiyoneller kullanılmıştır. Bu fonksiyoneller kainatın her noktasındaki yoğunluğun gradyenine bağlıdır. Gradyen düzeltmeli fonksiyoneller, değişim ve korelasyondan oluşan iki ayrı katkıya bölünebilir. Değişim fonksiyonu için Beck'in öne sürdüğü gradyen düzeltmesi en çok kabul görenidir.

$$E_X[\rho(r)] = E_X^{LSDA}[\rho(r)] - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \rho_\sigma^{\frac{4}{3}} \frac{x_\sigma^2}{(1 + 6bx_\sigma \sinh^{-1} x_\sigma)} dr; \quad x_\sigma = \frac{|\nabla \rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}} \quad (3.71)$$

Lee-Young-Parr'ın korelasyon fonksiyonu çok geniş olarak kullanılmaktadır. Bölgesel spin yoğunluk yaklaşımını Beck'in gradyen değişim düzeltmesi ve Lee-Young-Parr korelasyon fonksiyonu ile birlikte kullanmak en iyi çözümdür.

3.2.3.6 Hibridize Hartree-Fock

Yoğunluk Fonksiyonel Yöntemi'nin en önemli noktası korelasyon faktörlerini devreye katmasıdır. Hartree-Fock' dan farklı olarak, korelasyon faktörünü eklemek çok büyük bir hesabı gerektirir. Fakat bu değişim katkısını tam olarak hesaplamak için bu teoriye ihtiyaç

vardır. Bu durumda en uygun tercih Yoğunluk Fonksiyonel Yöntemi ile bölgesel yoğunluk yaklaşımı yöntemini kullanarak korelasyon faktörünü hesaplamak ve bu enerjiyi Hartree-Fock enerjisine eklemektir.

Bu yaklaşımda değişim korelasyon enerjisi tam değişim terimi ile bölgesel yoğunluk yaklaşımından elde edilen korelasyon enerjisi bileşenlerinden oluşur. Değişim enerjisi de Kohn-Sham orbitallerinden oluşan Slater determinantından elde edilir. Ne yazık ki bu basit yaklaşım çok iyi sonuçlar vermemektedir. Fakat Beck bir strateji ile sonuçların daha iyi olmasını sağlamıştır. Beck'in önerisine göre, korelasyon enerjisi aşağıdaki şekilde yazılır.

$$E_{XC} = \int_0^1 U_{XC}^\lambda d\lambda \quad (3.72)$$

Bu eşitlikte değeri 0 dan 1'e kadar olabilen bir λ parametresi bulunmaktadır. $\lambda = 0$; hiçbir Coulomb itmesinin olmadığı sisteme karşı gelir. $\lambda = 1$ 'e doğru arttıkça elektronlar arası Coulomb itmesi giderek büyür. $\lambda = 1$ olduğunda ise tüm elektronik etkileşimlerin hesaba katıldığında gerçek sisteme ulaşılır. λ 'nın tüm değerleri için elektron yoğunluğu aynıdır ve gerçek sistemin elektron yoğunluğuna eşittir. Bu integralin analitik hesabı pratik değildir. Bu nedenle yaklaşık bir değerinin bulunması daha uygundur. En basit yaklaşım doğrusal bir enterpolasyondur.

$$E_{XC} = \frac{1}{2}(U_{XC}^0 + U_{XC}^1) \quad (3.73)$$

Bu U_{XC}^0 $\lambda = 0$ içindir ve hiçbir etkileşimi olmayan referans sistemin değişim korelasyon enerjisini göstermektedir. Bu sistemde hiçbir elektronik etkileşim olmadığından hiçbir korelasyon terimi de yoktur. U_{XC}^0 , Kohn-Sham determinantının sadece değişim enerjisine karşılık gelir. U_{XC}^1 ise değişim korelasyon potansiyel enerjisidir. Ve tüm etkileşimlerin olduğu gerçek sisteme aittir. Beck bu terimin hesaplanması için Bölgesel spin yoğunluk yaklaşımını önermiştir. Bu potansiyel enerji eşitlik (3.73)'den elde edilir.

$$U_{XC}^1 \approx U_{XC}^{LSDA} = \int u_{XC} [\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)] dr \quad (3.74)$$

Yarı-Yarı Teori (Half and Half) tam değişim ve üstüne de korelasyon enerjisini ilave eder. Bu tabloyu düzeltmek için Beck $\lambda = 0$ 'da modelle ilgili bazı problemlerin ortaya çıktığını öne sürmüştür. Bu problemler elektron-gaz modelinin moleküler bağlar için yeterli olmamasından kaynaklanır. Bu nedenle Beck modelindeki en önemli özellik U_{XC}^0 terimini yok etmektedir. Ve değişim korelasyon enerjisini doğrusal bir toplam olarak yazmaktadır.

$$E_{XC} = E_{XC}^{LSDA} + a_0(E_X^{tam} - E_X^{LSDA}) + a_X \Delta E_X^{GC} + a_C \Delta E_C^{GC} \quad (3.75)$$

Bu eşitlikte E_X^{tam} Kohn-Sham eşitliklerinden oluşan Slater determinantından elde edilen tam ve doğru değişim enerjisidir. E_X^{LSDA} Bölgesel Spin Yoğunluk Yaklaşımı ile elde edilen değişim enerjisidir. ΔE_X^{GC} değişim için gradyen düzeltmesidir. ΔE_C^{GC} korelasyon için gradyen düzeltmesidir. a_0 , a_X ve a_C en küçük kareler yöntemi ile deneysel data için regresyon sonucunda elde edilen katsayıları göstermektedir ($a_0 = 0.20$, $a_X = 0.72$ ve $a_C = 0.81$).

Beck'in değişim için önerdiği gradyen düzeltmesi ve korelasyon düzeltmesi; korelasyon için önerilen bir gradyen düzeltmesi ile birlikte kullanılmıştır. Bu yöntem Perdew ve Wang tarafından iyi bir yöntem olarak öne sürülmüştür. Bu yönteme alternatif olarak, Lee-Young-Parr korelasyon fonksiyonelinin ve bölgesel korelasyon fonksiyonelinin birarada kullanılması Vosko, Wilk ve Nusair (VWN) tarafından öne sürülmüştür ve bu yönteme B3LYP yoğunluk fonksiyoneli denir.

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0)E_X^{LSDA} + a_0 E_X^{HF} + a_X \Delta E_X^{B88} + a_C E_C^{LYP} + (1 - a_C)E_C^{VWN} \quad (3.76)$$

DFT yöntemi, ileri Hartree-Fock'a kıyasla çok büyük bilgisayar gücüne ihtiyaç duymaz. Buna karşın Möller-Plesset Pertürbasyon Teorisi'ne kıyasla çok daha doğru sonuçlar verir. Fakat henüz Hartree-Fock kadar literatürde adı geçen bir yöntem değildir, henüz gelişme aşamasındadır.

3.2.3.7 Temel Setler

Ab initio hesaplamalarda Slater tipi orbitaller Gauss tipi fonksiyonlarla değiştirilir. Bir Gauss tipi fonksiyon $e^{-\alpha r^2}$ şeklindedir. ab initio hesaplamalarda ise kullanılan temel setler; x, y ve z koordinatlarının belli üstleri ile $e^{-\alpha r^2}$ çarpılmasından oluşurlar.

$$x^a y^b z^c \exp(-\alpha r^2) \quad (3.77)$$

α Gauss fonksiyonunun yayılımını gösterir. α büyük ise yayılım çok fazla değildir. Küçük bir α değeri ise fonksiyonun büyük ölçüde yayıldığını gösterir. Gauss tipi fonksiyonlarının mertebeleri kartezyen koordinatlarının üstlerine göre belirlenir. $a + b + c = 0$ ise sıfıncı mertebededir. $a + b + c = 1$ ise birinci mertebededir vb. Bir tane sıfıncı mertebeden üç tane birinci mertebeden ve altı tane de ikinci mertebeden fonksiyon bulunmaktadır.

Kuantum mekaniğinde Gauss fonksiyonlarının kullanılma nedeni iki Gauss fonksiyonu çarpımı yerine iki fonksiyonun merkezlerini birleştiren doğru üzerinde bulunan bir tane Gauss fonksiyonu ile gösterilmesindedir.

Bir minimum temel set, her atomdaki dolu olan tüm orbitalleri göstermek için gerekli olan sayıda fonksiyonu içeren bir settir. Genelde minimum temel set, kabuktaki tüm atomik orbitalleri içerir. Örneğin H ve He için bir tane s tipi fonksiyon yeterlidir. Li'dan Ne'a kadar 1s, 2s ve 2p fonksiyonlarının kullanılması gerekir.

STO-3G minimum bir temel settir ve her orbital n tane Gauss fonksiyonu içerir. Her Slater orbitalini göstermek için en az 3 Gauss fonksiyonuna ihtiyaç olduğu bulunmuştur. STO-3G temel seti mutlak minimumdur. Gerçekte STO-3G temel seti ile daha yüksek minimum setler kullanılarak yapılan hesap sonuçları arasında daha küçük farklar vardır. Fakat H bağı içeren moleküllerde STO-3G'nin kullanılması çok daha iyi sonuçlar verir.

Minimum temel set kullanmanın doğuracağı ilk eksiklik, bir periyodun sonunda bulunan atomlar için problemlidir. Bu atomlar periyodun başında bulunan atomlar ile aynı sayıda temel fonksiyon içerirler. Halbuki, periyodun sonunda bulunan atomların çok daha fazla sayıda elektronları vardır.

İkinci problem; her atomik orbital için tek bir temel setin kullanılmasıdır. Bundan dolayı tüm hesaplama boyunca radyal üstler değişmeden aynı kalır. Bu da moleküler çevreye bağlı olarak molekülün genişlemesi veya küçülmesine engel olur. Molekülün çevre ile etkileşimi belirsizdir.

Üçüncü eksiklik ise; minimum temel setin elektronik dağılımın küresel olmayışını tanımlayamayışıdır.

Minimum temel setlerin kullanımında ortaya çıkan bu problemler, valens elektronlarını tanımlayan fonksiyon sayısının iki katını almakla ortadan kaldırılabilir. İç kabuklar için tek bir fonksiyon tanımlanır. Bunun ardındaki gerçek çekirdek orbitallerinin valens orbitallerinden farklı olarak kimyasal özellikleri etkilememesidir. Bu tür temel setler için kullanılan sembol 3-21G'dir ve ayrılmış (split) valens çift zeta temel seti olarak adlandırılır. Bu temel sette çekirdek orbitalleri üç Gauss orbitali ile tanımlanır. Valens elektronları için de yine üç Gauss fonksiyonu kullanılır. Bunlardan bir tanesi yayılmış (difüz) kısım için, iki tanesi de geriye kalan kısım içindir. Temel fonksiyonların sayısını arttırmak bu modeli çok fazla geliştirmemiştir. Şimdiye kadar kullanılan temel setlerin tamamında, atom çekirdek merkezlerinin etrafında olan fonksiyonlar kullanılmıştır. Ayrılmış valens temel setlerinin kullanımı ise yük dağılımlarını büyük ölçüde düzeltmiştir. Molekülde bulunan bir atomun yük

dağılım izole atomdan farklıdır. Örneğin izole bir H atomundaki elektron bulutu simetriktir. Fakat H başka bir molekülde bulunduğunda elektronlar diğer çekirdekler tarafından çekilirler. Bu bozulma p tipi karakterin izole atomun 1s tipi orbitali ile karışması şeklinde düşünülür. Bunun sonucunda da sp hibridi meydana gelir. Aynı şekilde boş olan d orbitalleri de p orbitallerinin simetrisini bozar. Bu problemi çözmek için temel setlere polarizasyon fonksiyonları eklenir. Polarizasyon fonksiyonları yüksek açısız kuantum sayılarına sahiptir. Bu nedenle bunlar H için p orbitallerine birinci ve ikinci satır elementleri için de d orbitallerine karşılık gelirler. Polarizasyon temel fonksiyonları * ile gösterilir. 6-31 G*, 6-31 G temel setinin ağır atomlara ait polarizasyon fonksiyonları için kullanılacağını gösterir. İki yıldız (G**)’ın kullanılması H ve He için de p fonksiyonlarının kullanılacağını gösterir. 6-31 G** Hidrojenin köprü vazifesi yaptığı durumlar için çok gereklidir. Ayrıca kısmi polarizasyonu olan temel setler de geliştirilmiştir. 3-21G* temel seti, 3-21 G temel setindeki Gauss fonksiyonları ile aynı fonksiyonlara sahiptir (iç kabuk üç fonksiyon, valens elektronları için iki tane sıkıştırılmış fonksiyon ve bir tane de yayılmış sıkıştırılmış fonksiyon). Bu temel set bu nedenle ikinci satır elementlerini içeren moleküllerdeki d orbital etkilerini hesaba katar. Birinci satır elementleri için belirli bir polarizasyon fonksiyonu yoktur. Şu ana kadar kullanılmakta olan temel setlerin en büyük problemi anyon gibi veya ortaklanmamış elektron çifti içeren moleküllerde görülmektedir. Bu taneciklerde çekirdeklerden uzakta, oldukça yüksek bir elektron yoğunluğu vardır. Bu eksikliği gidermek için oldukça yüksek yayılmış fonksiyonlar temel sete eklenebilir. Bunlarda bir + işaretinin konulması ile belirlenir. Bu durumda 3-21 + G temel seti ilave bir tek yayılmış s ve p tipi Gauss fonksiyonu içerdiğini göstermektedir. İki tane ++ ağır atomlar için olduğu gibi H için de yayılmış fonksiyonların hesaba katılmasını sağlar. 6-311 + G (3df, 3pd) temel seti tek bir çekirdek ve üç tane de valens elektronları için fonksiyon kullanır. Ayrıca tüm atomlar için yayılmış fonksiyonlara sahiptir. 3df ve 3pd üç seri d fonksiyonu ve bir seri f fonksiyonunu göstermektedir. Sonra gelen sembol 3 seri p fonksiyonu ve bir seri H için d fonksiyonu demektir.

4. KURAMSAL ÇALIŞMA

4.1 Giriş

Bu çalışmada siyano grubu içeren 5 ayrı sıvı kristal molekülü serisi değişik yöntem ve temel setler ile incelenmiştir. En uygun ve güvenilir sonuç veren yöntemi belirlemek amacı ile benzonitril molekülü için hesaplamalar yapılmış ve literatürdeki deneysel bulgular ile karşılaştırılmıştır. İncelenen her seri için önce çekirdek yapı modellenmiş ve daha sonra trans konuma 1'den 10'a kadar $-CH_3$ grubu aşamalı olarak eklenerek moleküler yapı optimize edilmiş ve özellikleri bulunmuştur. Çalışmanın son kısmında seriler birbiri ile karşılaştırılmış, en uygun çekirdek yapı ve alkil zincir uzunluğu belirlenmiştir.

4.2 Kuramsal Yöntemler

4.2.1 Moleküler Mekanik Hesaplamaları

Bu çalışmada incelenmiş olan her molekül daha önce Bölüm 3.1'de açıklanmış olan moleküler mekanik MMFF Yöntemi ile konformasyon analizi yapılmış ve en dayanıklı konformer belirlenmiştir. Hesaplamalar için SPARTAN PRO (Wavefunction, Inc., CA, USA, 1999) paket programı kullanılmış ve tüm hesaplamalar Pentium IV 2.60 GHz işlemcili bilgisayarda gerçekleştirilmiştir.

4.2.2 Moleküler Orbital Hesaplamaları

Moleküler mekanik yöntemi sonucu bulunmuş olan her dayanıklı konformerin moleküler orbital hesaplamaları kuantum mekaniksel yarı-ampirik AM1 ve PM3, ab initio HF/3-21G ve HF/6-31G* Yöntemleri ile yapılmıştır. Daha sonra en dayanıklı konformere 6-31G* temel seti ile DFT/B3YLP Yöntemi de uygulanmıştır. Tüm moleküler orbital hesaplamalarında Gaussian 98W (Revision 6.0, Pittsburgh, USA, 1998) paket programı kullanılmış ve tüm hesaplamalar Pentium IV 2.60 GHz işlemcili bilgisayarda gerçekleştirilmiştir.

4.2.2.1 Programların Çalışma Esası

AM1 ve PM3 yarı-ampirik kuantum mekaniksel yöntemlerdir. Moleküllerin bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açıları gibi optimum geometrik parametrelerini, moleküler yük dağılımını, dipol momentini, ve termodinamik özelliklerini hesaplamak amacı ile kullanılır. Yarı-ampirik birer yöntem olduklarından hesaplamalarda moleküldeki her atom için, deneysel

verilerden elde edilen bazı parametreler kullanılmaktadır (Dewar ve Thiel 1977). Ekonomik olmaları açısından halen günümüzde yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir.

Yarı-ampirik ve ab initio yöntemlere göre hesap yapan programlar özel anahtar kelimeler ile kontrol edilirler. Bu anahtar kelimeler yapılan hesaplamanın türüne göre değişir. İlk adımda anahtar kelimeler iç parametrelere dönüştürülür. Daha sonraki adımda başlık ve moleküler geometri okunur. Moleküler geometri genel olarak “Z-matrisi” şeklindedir (Clark 1985). Fakat Gaussian programında giriş bilgileri kartezyen koordinatları cinsinden de yazılabilmektedir. Z-matrisi atomların geometrik konumlarını belirleyen bir matristir. Z-matrisindeki bilgiler atomların koordinatlarını hesaplamak için kullanılır. Atomik orbitaller farklı tipteki atomlar için ayrı ayrı belirlenir. Yarı-ampirik yöntemler önceden belirlenmiş parametreleri kullanarak hesaplama yaparlar. Ab initio yöntemler hiçbir deneysel veri kullanmazlar. Kullanılan tüm yöntemlerde giriş geometrisinden başlanarak SCF iterasyonu yapılır ve enerji minimize edilerek durağan bir nokta ve gerçek bir minimum elde edilmeye çalışılır. Durağan bir nokta için enerjinin geometrik parametrelerden birine göre birinci türev sıfırdır. Gerçek bir minimum için ise enerjinin ikinci türevlerinin pozitif olması gerekir. Bu nedenle optimizasyon tamamlandıktan sonra her minimum enerjili yapı için frekans hesapları gerçekleştirilmiştir.

Daha sonraki adım yapılacak olan hesaplamaların cinsine bağlıdır. Atomik yük, dipol moment gibi parametreleri hesaplamak üzere program doğrudan popülasyon analizi yapar ve SCF korelasyon enerjisini hesaplar. Geometri optimizasyonu için, atomik kuvvetler analitik olarak belirlenir ve minimum enerjili geometriyi hesaplamak için kullanılır. Bu işlem toplam enerji değişmeyinceye kadar kullanılır. Bu adımın sonunda optimizasyon tamamlanır ve optimize edilmiş parametreler kullanılarak özelliklerin hesaplanmasına geçilir (Stewart 1990 a).

4.2.3. Z-Matrisinin yazılışı

Tüm moleküler orbital hesaplamaları yapan programlarda, giriş bilgileri Z-matrisi şeklinde bilgisayara yüklenir. Ancak programlara göre; Z-matrislerinin yazılışlarında küçük farklılıklar bulunmaktadır. Z-matrisi; bir moleküldeki atomların uzaydaki konumlarını, bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılar cinsinden tanımlayan bir matristir.

Çizelge 4.1’de Gaussian programına göre Z matrisinin nasıl yazıldığı gösterilmiştir. Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi birinci satırda; programa hangi yönteme göre çalışacağı ve neyin hesaplanması gerektiğini anlatan anahtar kelimeler yazılır. İkinci satıra Program kullanıcısı tarafından istenilen isim ve numaralar yazılabilir. Üçüncü satırda ise yük ve çoğaltılabilirlik

yazılır. Dördüncü ve bundan sonraki satırlar moleküldeki atomların konumlarını anlatan satırlardır.

Çizelge 4-1 Benzonitril molekülünün Z-matrisi

| | | | | | | |
|---|----|------|---|-------|---|--------|
| C | 0 | 0.0 | 0 | 0.0 | 0 | 0.0 |
| C | 1 | 1.39 | 0 | 0.0 | 0 | 0.0 |
| C | 2 | 1.39 | 1 | 120.0 | 0 | 0.0 |
| C | 3 | 1.39 | 2 | 120.0 | 1 | 0.0 |
| C | 4 | 1.39 | 3 | 120.0 | 2 | 0.0 |
| C | 1 | 1.39 | 2 | 120.0 | 3 | 0.0 |
| H | 1 | 1.09 | 2 | 120.0 | 3 | -180.0 |
| H | 2 | 1.09 | 1 | 120.0 | 6 | 180.0 |
| H | 4 | 1.09 | 3 | 120.0 | 2 | -180.0 |
| H | 5 | 1.09 | 4 | 120.0 | 3 | -180.0 |
| H | 6 | 1.09 | 1 | 120.0 | 2 | 180.0 |
| C | 3 | 1.54 | 2 | 120.0 | 1 | 180.0 |
| N | 12 | 1.16 | 2 | 150.0 | 1 | 180.0 |

Dördüncü satırdan başlayarak atomlara ait geometrik bilgiler belirli bir kurala göre yazılır. Birinci sütuna atomların sembolleri, ikinci sütuna bağlı olduğu atomun numarası, üçüncü sütuna bağ uzunlukları, dördüncü sütuna açı yaptığı atomun numarası, beşinci sütuna bağ açıları, altıncı sütuna dihedral açı yaptıkları atomların numaraları, yedinci sütuna ise dihedral açıları yazılır. Aşağıda benzonitril için Z-matrisinin yazılışı ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

1. Atom: Molekülde tanımlanan ilk atom birinci C atomudur ve tüm geometrik parametreleri sıfırdır. Program birinci C atomunu orijin olarak kabul eder.

2. Atom: C atomudur birinci atoma bağlıdır ve aralarındaki uzaklık 1,39 Å'dur.

3. Atom: C atomudur ikinci atoma bağlıdır ve aralarındaki uzaklık 1,39 Å'dur. Birinci atom ile yaptığı açı 120°'dir.

4. Atom: C atomudur üçüncü atoma bağlıdır ve aralarındaki uzaklık 1,39 Å'dur. İkinci atom ile yaptığı açı 120°'dir. 4. atomun konumunu tam olarak belirleyebilmek için 3. bir parametreye gerek vardır ve bu parametre dihedral açıdır. Bu açı C (1) – C (3) doğrultusunda bakılarak çizilen Newman izdüşümünde C (1)'e göre yapmış olduğu açı 0°'lik açıdır.

5. Atom: C atomudur sembolü 5. satır 1. sütunda yazılıdır. Dördüncü atoma bağlıdır ve aralarındaki uzaklık 1,39 Å'dur. Üçüncü atom ile yaptığı açı 120°'dir. 2. atom ile dihedral açı 0°'dir.

6. Atom: C atomudur sembolü 6. satır 1. sütunda yer almaktadır. Birinci atoma bağlıdır ve aralarındaki uzaklık 1,39 Å'dur. İkinci atom ile 120°'lik açı yapmaktadır ve üçüncü karbon atomuna göre dihedral açısı 0°'dir.

7. Atom: H atomudur C (1)'e bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1,09 Å'dur. İkinci atom ile yaptığı açı 120°'dir. Üçüncü karbon atomuna göre -180°'lik bir dihedral açı yapar.

8. Atom: H atomudur C (2)'ye bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1,09 Å'dur. Birinci atoma göre 120°'lik açı yapar. C (6)'ya göre 180°'lik bir dihedral açı yapar.

9. Atom: H atomudur C (4)'e bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1,09 Å'dur. Üçüncü atoma göre 120°'lik açı yapar. C (2)'ye göre -180°'lik bir dihedral açı yapar.

10. Atom: H atomudur C (5)'e bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1,09 Å'dur. Dördüncü atoma göre 120°'lik açı yapar. C (3)'ye göre -180°'lik bir dihedral açı yapar.

11. Atom: H atomudur C (6)'e bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1,09 Å'dur. Birinci atoma göre 120°'lik açı yapar. C (2)'ye göre 180°'lik bir dihedral açı yapar.

12. Atom: C atomudur C (3)'e bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1,54 Å'dur. İkinci atoma göre 120°'lik açı yapar. Birinci karbon atomuna göre 180°'lik bir dihedral açı yapar.

13. Atom: N atomudur C (12)'ye bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1,16 Å'dur. İkinci atoma göre 150°'lik açı yapar. Birinci karbon atomuna göre 180°'lik bir dihedral açı yapar.

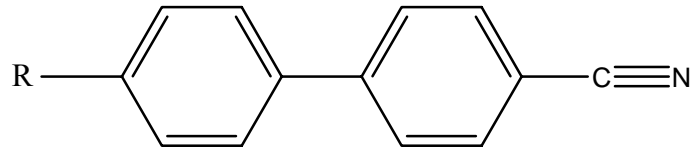
4.3 Hesaplamalar

Bu çalışmada toplam 55 adet sıvı kristal molekülünün geometrik yapıları optimize edilmiş optimum moleküler özellikler hesaplanmıştır. Bu amaçla aynen deneysel bir sentez işleminde olduğu gibi her molekül, çekirdek yapıdan başlayarak modellenmiş ve yapıları optimize edilmiştir. Bu hazırlık aşaması deneysel çalışmalarda bir saflaştırma işlemidir. Teorik çalışmalarda ise moleküllerin kuantum mekaniksel hesaplamalar yapılarak en düşük enerjili konumlarının bulunması işlemidir. Çalışma sırasında kuyruk gruplarının sayısı arttırılarak moleküler özellikler geliştirilmeye çalışılmıştır. Tüm hesaplamalar incelenen her molekül için Bölüm 4.2.3'de açıklandığı gibi Z matrisleri yazılarak Gaussian 98 W paket programı kullanılarak yapılmıştır.

4.3.1 İncelenen Sıvı Kristal Molekülleri

Bu çalışmada polar grup olarak siyano grubu içeren, kuyruk grubu olarak da nötral birer alkil zinciri içeren fakat çekirdek yapıları birbirlerinden farklı 5 ayrı molekül serisi incelenmiştir. Her seride kuyruk grubu aşamalı olarak uzatılmış ve zincir uzunluğunun moleküler özelliklere etkisi incelenmiştir.

4.3.1.1 4-n-Alkil-4'-siyanobifenil (nCSB)



Şekil 4.1 4-n-Alkil-4'-siyanobifenil (nCSB)

Bu serinin çekirdek yapısı birbirine doğrudan bağlı iki fenil halkasıdır. Tüm bağlantıların trans konumda olduğu bir siyano grubu polar grup olarak konulmuş, diğer fenil halkasına ise yine trans konumunda nötral bir alkil zinciri H'den başlayarak aşamalı olarak $-CH_3$ grubu ilave edilmiş ve bu grupların sayısı 1'den 10'a kadar arttırılarak kuyruk grup olarak takılmıştır. Bu yapıda siyano grubu ile fenil halkaları arasında bir konjugasyon bulunmaktadır. Alkil zinciri uzadıkça oluşan çubuksu molekül yapısı birbirine paralel olmayan bir düzenleme oluşturabilir. Sonuçta büyük bir nematik faz dayanıklılığı oluşur. Ayrıca siyano grubu nötral alkil zincirini çekerek moleküllerin daha da uzamasına neden olur.

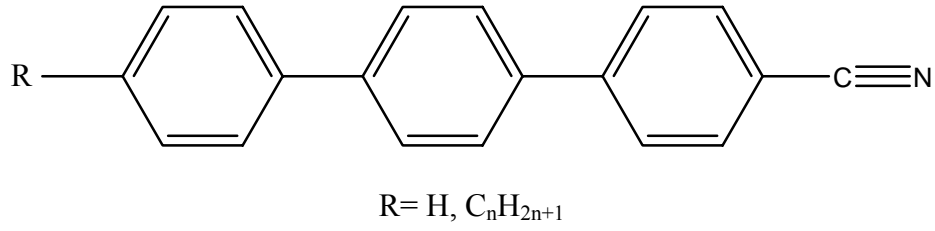
Çizelge 4.2 4-n-Alkil-4'-siyanobifenil (nCSB) moleküllerinin faz geçiş sıcaklıkları

| n | K | S | N | I |
|-----|--------|--------|----------|---|
| 1 | . 109 | - | (. 45) | . |
| 2 | . 75 | - | (. 22) | . |
| 3 | . 68 | - | (. 25) | . |
| 4 | . 48 | - | (. 16.5) | . |
| 5 | . 22.5 | - | . 35 | . |
| 6 | . 13.5 | - | . 28 | . |
| 7 | . 28.5 | - | . 42 | . |
| 8 | . 21 | . 32.5 | . 40 | . |
| 9 | . 40.5 | . 44.5 | . 47.5 | . |
| 10 | . 44 | - | . 51.5 | . |

Faz Geçiş Sıcaklıkları °C olarak verilmiştir.

K: Kristal, S: Simektik Faz, N: Nematik Faz, I: İsootropik Faz

4.3.1.2 4-Alkil-4''-siyano-p-terfenil (nCST)



Şekil 4.2 4-n-Alkil-4''-siyano-p-terfenil (nCST)

Bu serinin bir önceki seriden farkı çekirdek yapısının 3 adet fenil halkası içermesidir. Böylece birinci seriye kıyasla çekirdek yapı da uzatılmış ve sonuçta nematik faz dayanıklılığı daha da arttırılmıştır. Çekirdeğin de doğrusal olarak uzaması molekülün daha da uzamasına ve sonuçta daha da kolay düzenlenmesine neden olur. Literatürden elde edilen nematik faz dayanıklılıkları Çizelde 4.3'de gösterilmiştir. Birinci seriye ait Çizelge 4.2 ile karşılaştırıldığında çekirdek yapının uzatılmasının nematik faz dayanıklılığını arttırdığı açıkça görülmektedir.

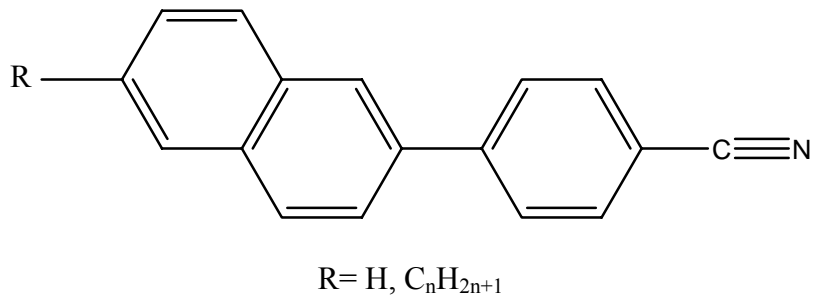
Çizelge 4.3 4-n-Alkil-4''-siyano-p-terfenil (nCST) serisine ait faz geçiş sıcaklıkları

| <i>n</i> | K | S _E | S _B | S _A | N | I | | | | | |
|----------|---|----------------|----------------|----------------|----|--------|-------|-----|---|-----|---|
| 3 | . | 182 | - | - | - | . | 257.5 | . | | | |
| 4 | . | 154 | - | - | - | . | 242 | . | | | |
| 5 | . | 130 | - | - | - | . | 239 | . | | | |
| 6 | . | 125 | - | - | - | . | 228 | . | | | |
| 7 | . | 134 | - | - | (. | 125.5) | . | 222 | . | | |
| 8 | . | 127 | . | 128 | . | 133 | . | 197 | . | 216 | . |

Faz Geçiş Sıcaklıkları °C olarak verilmiştir.

K: Kristal, S: Simektik Faz, N: Nematik Faz, I: İotropik Faz

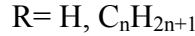
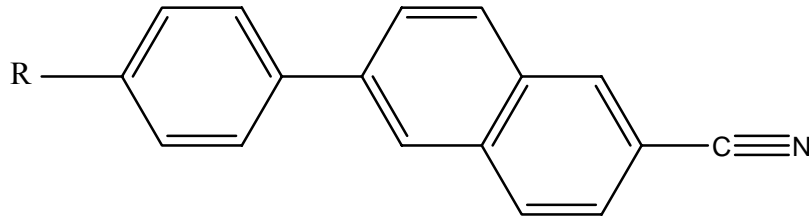
4.3.1.3 6-n-Alkil-2-(4-siyanofenil)naftalin (nCSN)



Şekil 4.3 6-n-Alkil-2-(4-siyanofenil)naftalin (nCSN)

Bu seride iki süstitüentli bir naftalin birimi fenil halkasına ek olarak takılmıştır. Alkil zinciri naftalin ünitesine siyano grubu ise fenil halkasına takılmıştır. Bu yapıda naftalin ünitesinin kullanımı ile çekirdek yine uzatılmış, fakat aynı zamanda basamaklı bir yapı olduğundan molekül genişlemiştir. Bu nedenle nematik dayanıklılığının birinci ve ikinci seri arasında olması gerektiği düşünülmektedir.

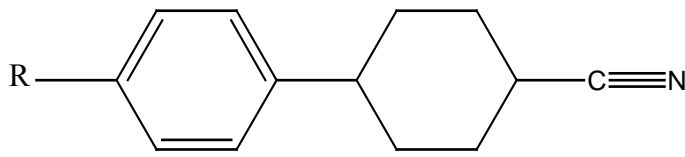
4.3.1.4 4-n-Alkilfenil-6-siyanonaftalin (nCFSN)



Şekil 4.4 4-n-Alkilfenil-6-siyanonaftalin (nCFSN)

Bu seride çekirdek yapı bölüm 4.3.1.3 de açıklanmış olan seri nCSN ile aynıdır. Siyano grubu naftalin ünitesine alkil zinciri ise fenil halkasına takılmıştır. Konjugasyon nedeni ile bu yapının nCSN serisinden daha iyi bir düzenlenme meydana getirmesi gerekir.

4.3.1.5 1-(4-n-Alkilfenil)-4-siyanosikloheksan (nCFSH)



Şekil 4.5 1-(4-n-Alkilfenil)-4-siyanosikloheksan (nCFSH)

Bu çalışmada incelenmiş olan son seride birinci serideki fenil halkalarından bir tanesi doymuş ve sikloheksan halkası ile değiştirilmiştir. Sikloheksan biriminin zikzak şeklinde bir yapısı vardır. Bu nedenle bu tür moleküller çok daha kolaylıkla yönelimsel düzenlenme meydana getirirler ve dolayısı ile nematik dayanıklılığın artması beklenir.

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

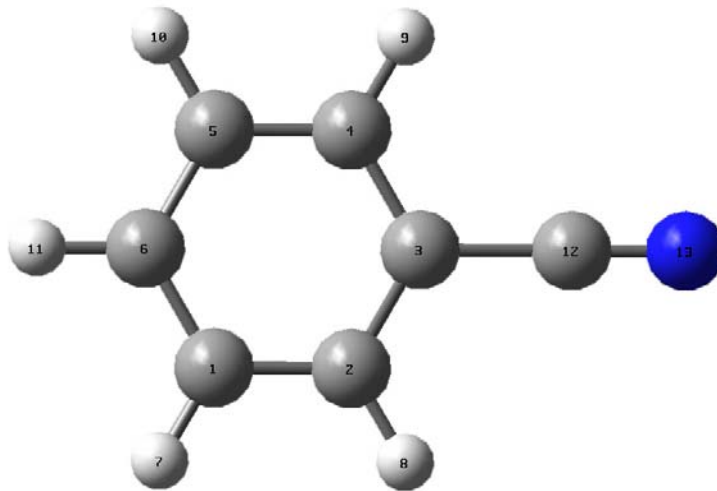
5.1 Giriş

Bu çalışmada endüstriyel açıdan büyük önemi olan kalamitik sıvı kristallerden 4-n-alkil-4'-siyanobifenil, 4-n-alkil-4''-siyano-p-terfenil, 6-n-alkil-2-(4-siyanofenil)naftalin, 4-n-alkilfenil-6-siyanonaftalin ve 1-(4-n-alkilfenil)-4-siyanosikloheksan olmak üzere 5 ayrı grubun moleküler yapıları ve özellikleri incelenmiştir. Hesaplamalarda yarı-ampirik, ab initio ve DFT yöntemleri ile 3-21G ve 6-31G* temel setleri kullanılmıştır. Sonuç olarak, bu tür moleküller için en uygun hesapsal yöntem belirlenmiş, çekirdek yapıdaki farklılığın ve alkil zincir uzunluğunun moleküler özelliklere etkisi belirlenmiştir.

5.2 Geometrik Parametreler

5.2.1 Prototip Yapı

Bu çalışmada incelenmiş olan 5 ayrı seri için prototip olarak benzonitril molekülü seçilmiştir. Bu molekül için hazırlanmış olan model ve Z matrisi kullanılarak yukarıda açıklanan yöntemler ile geometrik yapısı optimize edilmiştir. Hesaplamanın başlangıcında moleküler mekanik yöntemi ile en dayanıklı konformasyon belirlenmiştir. Geometrik yapı ise moleküldeki her atomun optimum konumuna ait kartezyen koordinatları kullanılarak GaussView98 paket programı ile çizilmiş ve Şekil 5.1'de gösterilmiştir. Elde edilen optimum geometrik parametreler Çizelge 5.1'de listelenmiştir.



Şekil 5.1 Benzonitrilin geometrik yapısı

Çizelge 5.1 Benzonitrile ilişkin geometrik parametreler

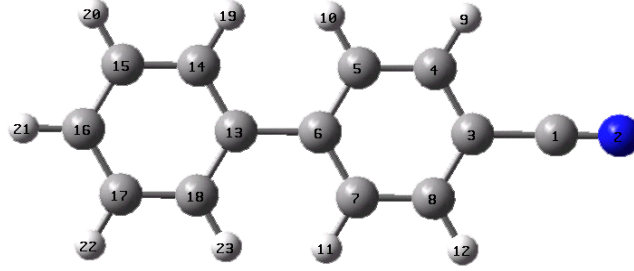
| YÖNTEM | r_{CN} (Å ^o) | r_{CC} (Å ^o) | r^{benz}_{CC} (Å ^o) | CCC (°) |
|--------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------------|---------|
| Deneysel * | 1.159 | 1.445 | 1.391 | 118.75 |
| PM3 | 1.160 | 1.425 | 1.398 | 120.62 |
| AM1 | 1.164 | 1.422 | 1.402 | 120.08 |
| HF/3-21G | 1.140 | 1.420 | 1.380 | 120.01 |
| HF/6-31G* | 1.136 | 1.440 | 1.390 | 120.48 |
| DFT/ B3LYP/6-31G* | 1.163 | 1.430 | 1.400 | 120.08 |

(*) Eikelschulte vd., 2000

Geometrik parametreler Çizelge 5.1’de aynı zamanda literatürde bulunan deneysel değerler ile karşılaştırılmıştır. Çizelge değerlerinden görüldüğü gibi tüm yöntemler deneysel değerlere oldukça yakın sonuçlar vermiştir. C-N ve C-CN bağ uzunlukları r_{CN} , r_{CC} için bağıl hata [(-2,5)-(0,5) pm] fenil halkasına ait C-C bağ uzunlukları (r_{CC}) ise ortalama bağıl hata $\pm 1,0$ pm olmaktadır. Açılarda CCC ise 1,87°-1,26°’lik bir sapma olduğu görülmüştür. Yöntemler birbirleri ile karşılaştırıldığında PM3 ve DFT yöntemlerinin deneysel değere çok daha yakın sonuçlar verdiği, özellikle C-CN uzunluğunda kullanılan temel set büyüdükçe hata miktarının daha da arttığı görülmüştür. Temel seti büyütme yerine DFT yöntemini kullanarak elektron korelasyonunu hesaba katmak bu molekül için çok daha iyi sonuçlar vermektedir. Fakat yarı-empirik PM3 yönteminin de oldukça doğru sonuçlar vermesi bu tür büyük sıvı kristal molekülleri için rahatlıkla kullanılabilceğini göstermektedir.

5.2.2 4-n-Alkil-4’-siyanobifenil (nCSB)

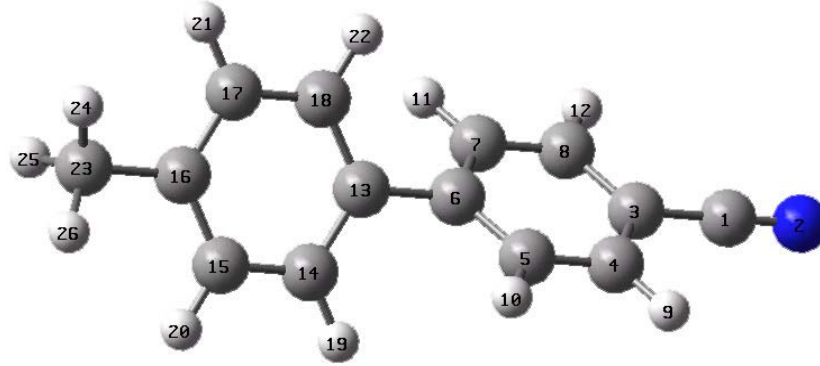
Bu seriye ait olan 11 molekülün yapısı optimize edilmiş , optimum geometrik yapılar Şekil 5.2-12’de, ortalama optimum geometrik parametreler ise Çizelge 5.2’de gösterilmiştir.



Şekil 5.2. 0CSB'in geometrik yapısı

Çizelge 5.2 0CSB molekülüne ait geometrik parametreler

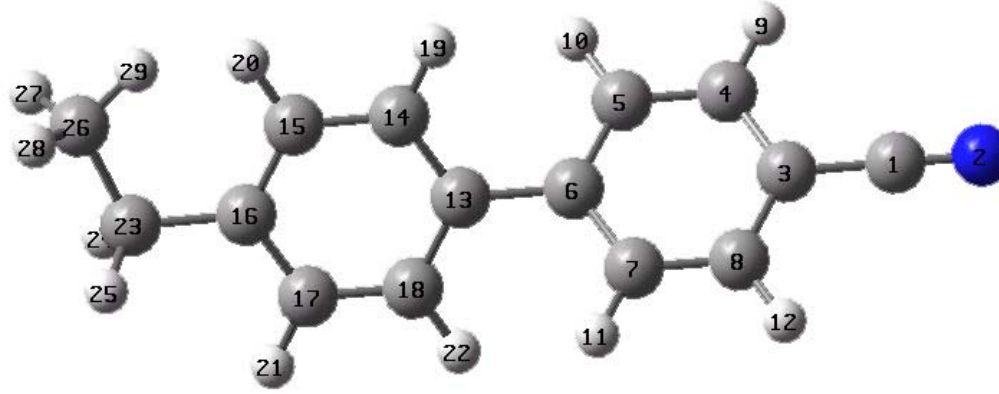
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)} (Å^0)$ | $r_{C(1)C(3)} (Å^0)$ | $r^{benz}_{C(3)C(4)} (Å^0)$ | CCC (0) | Fenil Halkalarının Pozisyonları (0) | Fenil Halkaları arasındaki uzaklık ($Å^0$) |
|------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------|-----------------|---|---|
| PM3 | 1.160 | 1.424 | 1.398 | 120.52 | 139.78 | 1.470 |
| AM1 | 1.164 | 1.421 | 1.402 | 119.85 | -40.55 | 1.462 |
| HF/3-21G | 1.140 | 1.420 | 1.380 | 119.65 | -49.56 | 1.480 |
| HF/6-31G* | 1.137 | 1.440 | 1.380 | 120.05 | -44.98 | 1.480 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.164 | 1.430 | 1.400 | 119.41 | -37.68 | 1.480 |



Şekil 5.3. 1CSB'in geometrik yapısı

Çizelge 5.3 1CSB molekülüne ait geometrik parametreler

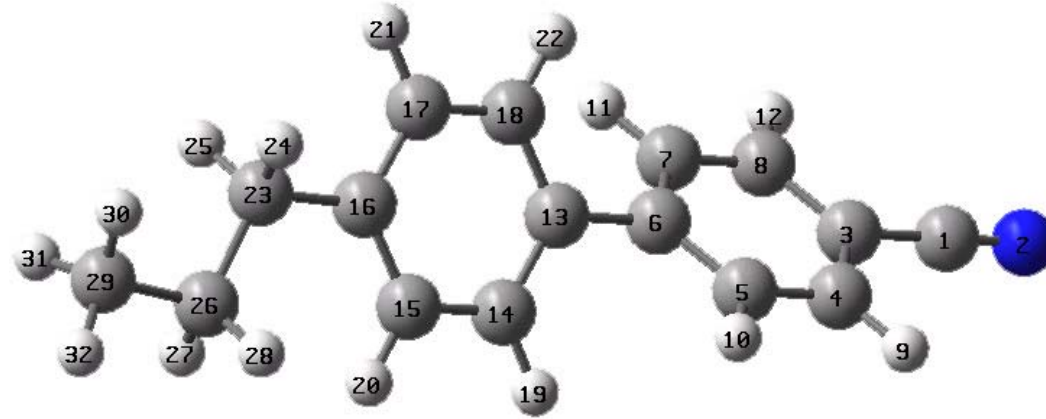
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å ^o) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å ^o) | $r^{benz}_{C(3)C(4)}$ (Å ^o) | CCC (^o) | Fenil Halkalarının Pozisyonları (^o) | Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å ^o) | Alkil zincirinin 2.Fenil halkasına göre pozisyonu (^o) |
|-------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---|-------------------------|--|--|--|
| PM3 | 1.160 | 1.425 | 1.398 | 120.50 | 67.08 | 1.469 | 0.87 |
| AM1 | 1.164 | 1.421 | 1.402 | 119.85 | 40.22 | 1.461 | 0.81 |
| HF/3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.65 | -49.56 | 1.480 | -179.91 |
| HF/6-31G* | 1.130 | 1.440 | 1.380 | 119.85 | -44.16 | 1.480 | -179.89 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.164 | 1.430 | 1.400 | 119.41 | -37.68 | 1.480 | 0.47 |



Şekil 5.4. 2CSB'in geometrik yapısı

Çizelge 5.4 2CSB molekülüne ait geometrik parametreler

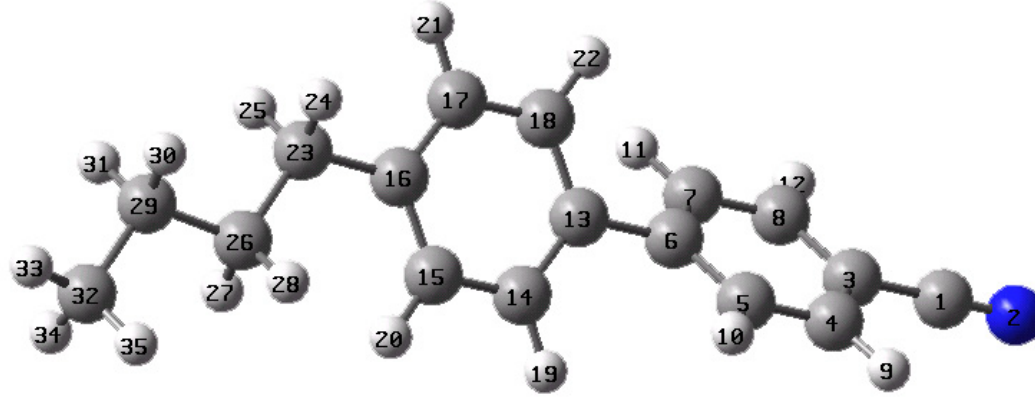
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å ^o) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å ^o) | $r^{benz}_{C(3)C(4)}$ (Å ^o) | CCC (°) | Fenil Halkalarının Pozisyonları (°) | Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å ^o) | Alkil zincirinin 2.Fenil halkasına göre pozisyonu (°) |
|------------------|----------------------------------|----------------------------------|---|---------|-------------------------------------|--|---|
| PM3 | 1.160 | 1.424 | 1.389 | 120.50 | 47.17 | 1.269 | 0.10 |
| AM1 | 1.164 | 1.421 | 1.402 | 119.84 | -145.98 | 1.461 | 179.53 |
| HF/3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.64 | -49.40 | 1.480 | -179.66 |
| HF/6-31G* | 1.130 | 1.440 | 1.380 | 119.85 | -44.07 | 1.480 | -179.63 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.164 | 1.430 | 1.401 | 119.44 | -48.61 | 1.480 | 0.56 |



Şekil 5.5. 3CSB'in geometrik yapısı

Çizelge 5.5 3CSB molekülüne ait geometrik parametreler

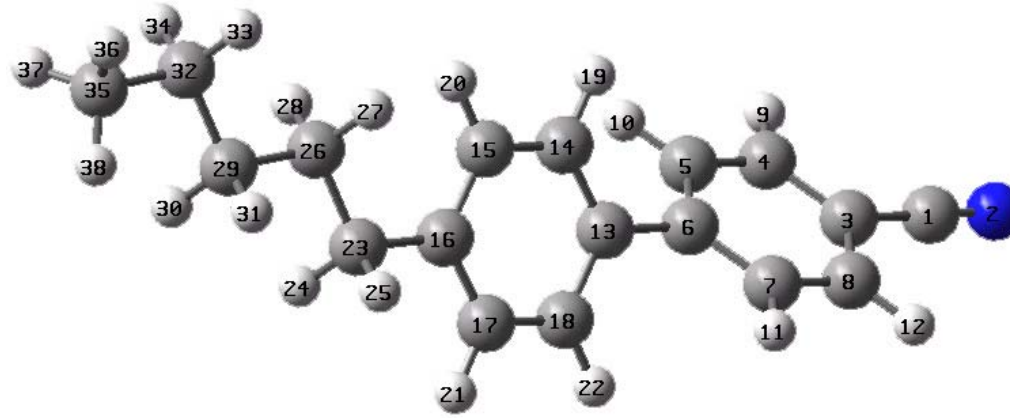
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å ⁰) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å ⁰) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å ⁰) | CCC (⁰) | Fenil Halkalarının Pozisyonları (⁰) | Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å ⁰) | Alkil zincirinin 2.Fenil halkasına göre pozisyonu (⁰) |
|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------|--|--|--|
| PM3 | 1.164 | 1.421 | 1.402 | 119.84 | 40.22 | 1.469 | 0.03 |
| AM1 | 1.164 | 1.421 | 1.402 | 119.84 | 40.19 | 1.461 | 179.23 |
| HF/3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.80 | -49.38 | 1.480 | -179.96 |
| HF/6-31G* | 1.130 | 1.440 | 1.380 | 119.84 | -43.99 | 1.480 | -179.93 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.64 | -49.40 | 1.480 | -179.42 |



Şekil 5.6. 4CSB'in geometrik yapısı

Çizelge 5.6 4CSB molekülüne ait geometrik parametreler

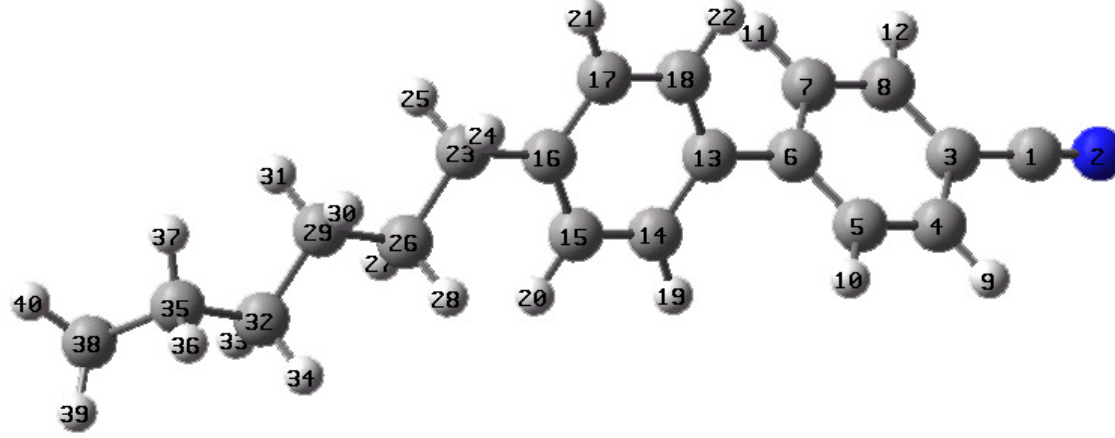
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å°) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å°) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å°) | CCC (°) | Fenil Halkalarının Pozisyonları (°) | Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å°) | Alkil zincirinin 2.Fenil Halkasına göre pozisyonu (°) |
|------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------|------------|---|---|---|
| PM3 | 1.160 | 1.424 | 1.398 | 120.51 | -47.30 | 1.468 | 179.98 |
| AM1 | 1.160 | 1.424 | 1.402 | 119.84 | -40.25 | 1.461 | 179.98 |
| HF/3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.480 | 119.64 | -49.37 | 1.480 | -179.95 |
| HF/6-31G* | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.80 | -49.37 | 1.480 | -179.95 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.164 | 1.430 | 1.400 | 119.37 | -36.51 | 1.480 | 179.93 |



Şekil 5.7. 5CSB'in geometrik yapısı

Çizelge 5.7 5CSB molekülüne ait geometrik parametreler

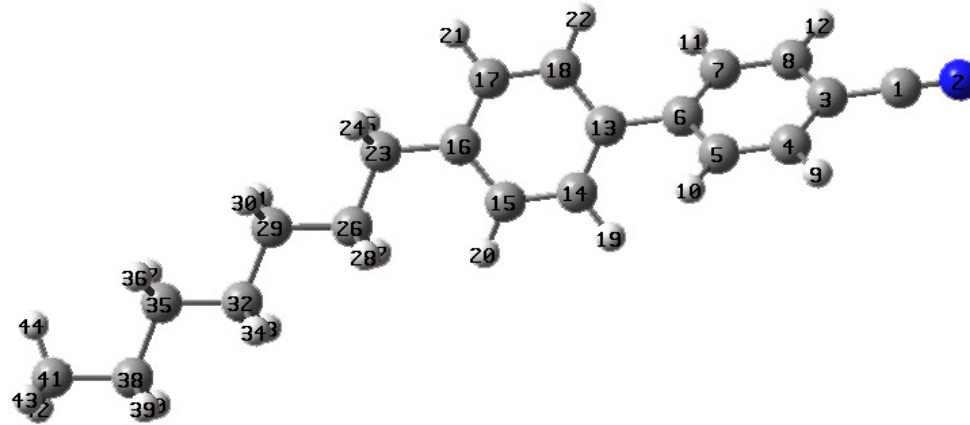
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å ^o) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å ^o) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å ^o) | CCC (^o) | Fenil Halkalarının Pozisyonları (^o) | Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å ^o) | Alkil zincirinin 2.Fenil halkasına göre pozisyonu (^o) | Alkil zincirinin zik zak yapısı (^o) |
|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------|--|--|--|--|
| PM3 | 1.160 | 1.424 | 1.398 | 120.50 | -47.23 | 1.468 | -179.69 | 179.99 |
| AM1 | 1.160 | 1.424 | 1.402 | 119.84 | -40.10 | 1.461 | 179.85 | -179.87 |
| HF/3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.80 | -49.36 | 1.480 | -179.94 | 180.00 |
| HF/6-31G* | 1.137 | 1.440 | 1.380 | 120.01 | -44.07 | 1.480 | 178.53 | 180.00 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.64 | -48.40 | 1.480 | -179.56 | 1.342 |



Şekil 5.8. 6CSB'in geometrik yapısı

Çizelge 5.8 6CSB molekülüne ait geometrik parametreler

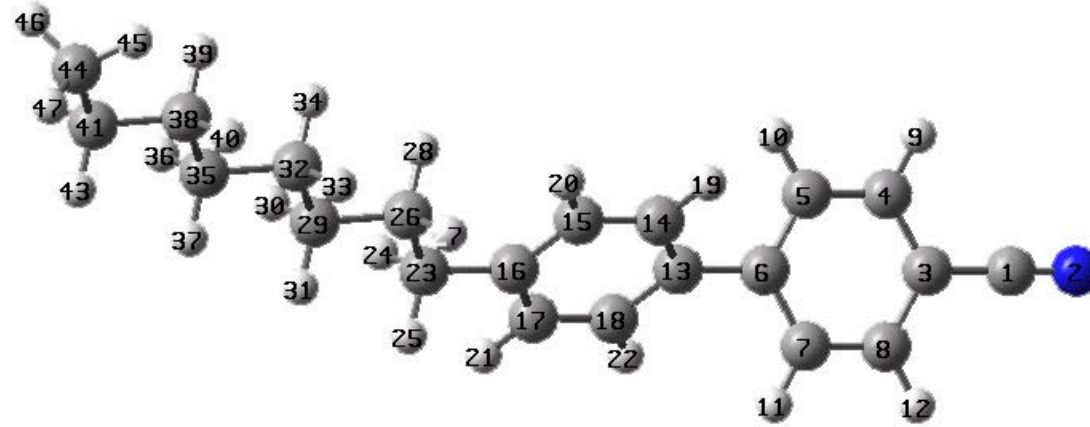
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å ^o) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å ^o) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å ^o) | CCC (^o) | Fenil Halkalarının Pozisyonları (^o) | Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å ^o) | Alkil zincirinin 2.Fenil halkasına göre pozisyonu (^o) |
|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------|---|--|--|
| PM3 | 1.160 | 1.424 | 1.398 | 120.50 | -47.14 | 1.468 | -179.69 |
| AM1 | 1.164 | 1.421 | 1.402 | 119.85 | 40.11 | 1.461 | -179.57 |
| HF/3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.64 | -49.36 | 1.480 | -179.94 |
| HF/6-31G* | 1.137 | 1.440 | 1.380 | 120.01 | -44.25 | 1.480 | -178.37 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.164 | 1.430 | 1.400 | 119.47 | -36.72 | 1.480 | -178.14 |



Şekil 5.9. 7CSB'in geometrik yapısı

Çizelge 5.9 7CSB molekülüne ait geometrik parametreler

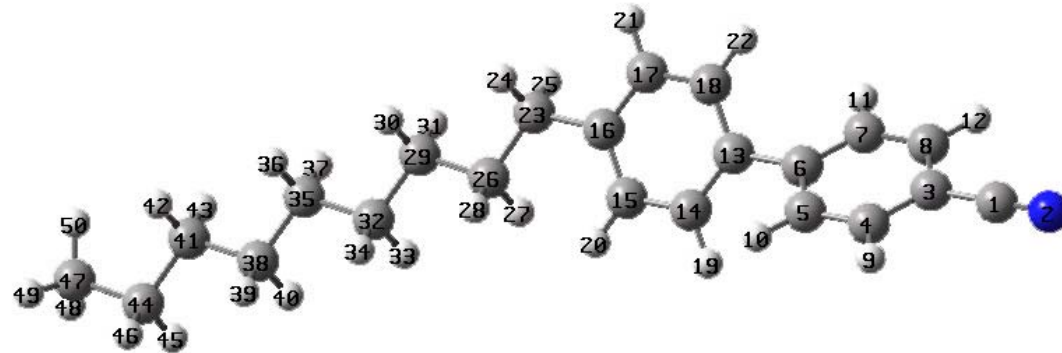
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å ^o) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å ^o) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å ^o) | CCC (^o) | Fenil Halkalarının Pozisyonları (^o) | Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å ^o) | Alkil zincirinin 2.Fenil halkasına göre pozisyonu (^o) |
|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------|---|---|--|
| PM3 | 1.160 | 1.424 | 1.398 | 120.50 | -47.16 | 1.468 | -179.69 |
| AM1 | 1.164 | 1.421 | 1.402 | 119.84 | -40.10 | 1.461 | 179.85 |
| HF/3-21G | 1.414 | 1.420 | 1.380 | 119.80 | -49.36 | 1.480 | -179.92 |
| HF/6-31G* | 1.130 | 1.440 | 1.380 | 119.83 | -44.26 | 1.480 | -178.37 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.140 | 1.423 | 1.380 | 119.45 | -49.25 | 1.480 | -179.57 |



Şekil 5.10. 8CSB'in geometrik yapısı

Çizelge 5.10 8CSB molekülüne ait geometrik parametreler

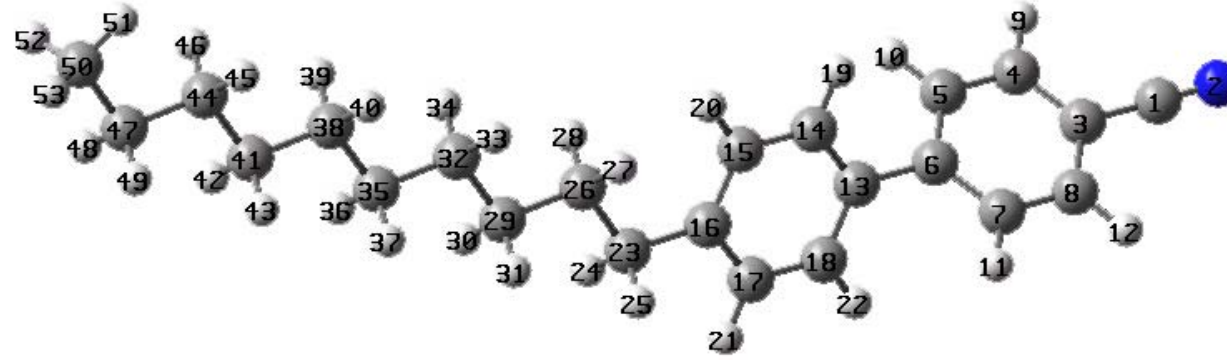
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å ^o) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å ^o) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å ^o) | CCC (^o) | Fenil Halkalarının Pozisyonları (^o) | Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å ^o) | Alkil zincirinin 2.Fenil halkasına göre pozisyonu (^o) |
|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------|---|--|--|
| PM3 | 1.160 | 1.424 | 1.398 | 120.50 | 47.10 | 1.468 | 179.96 |
| AM1 | 1.164 | 1.421 | 1.402 | 119.85 | 40.29 | 1.461 | 179.47 |
| HF/3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.64 | -49.36 | 1.480 | -179.91 |
| HF/6-31G* | 1.137 | 1.440 | 1.380 | 119.83 | -44.26 | 1.480 | 178.52 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.76 | -49.40 | 1.480 | -179.92 |



Şekil 5.11. 9CSB'in geometrik yapısı

Çizelge 5.11 9CSB molekülüne ait geometrik parametreler

| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å ^o) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å ^o) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å ^o) | CCC (^o) | Fenil Halkalarının Pozisyonları (^o) | Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å ^o) | Alkil zincirinin 2.Fenil halkasına göre pozisyonu (^o) |
|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------|---|--|--|
| PM3 | 1.160 | 1.424 | 1.398 | 120.50 | 47.20 | 1.468 | -179.99 |
| AM1 | 1.164 | 1.421 | 1.402 | 119.83 | 39.84 | 1.461 | 179.86 |
| HF/3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.80 | -49.36 | 1.480 | -179.90 |
| HF/6-31G* | 1.137 | 1.440 | 1.380 | 120.01 | -44.26 | 1.480 | -178.37 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.140 | 1.420 | 1.380 | 119.35 | -49.69 | 1.480 | -179.64 |



Şekil 5.12. 10CSB'in geometrik yapısı

Çizelge 5.12 10CSB molekülüne ait geometrik parametreler

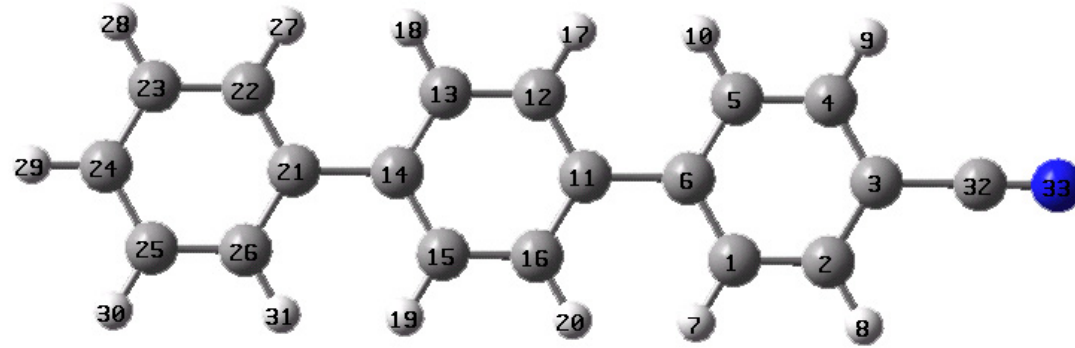
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å°) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å°) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å°) | CCC (°) | Fenil Halkalarının Pozisyonları (°) | Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å°) | Alkil zincirinin 2.Fenil halkasına göre pozisyonu (°) | Alkil zincirinin zik zak yapısı (°) |
|------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------|---------|--|--|---|---|
| PM3 | 1.160 | 1.424 | 1.398 | 120.50 | -47.28 | 1.468 | -179.78 | -179.73 |
| AM1 | 1.164 | 1.421 | 1.402 | 119.84 | -40.24 | 1.461 | 179.64 | -179.53 |
| HF/3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.64 | -49.360 | 1.480 | -179.89 | 180.00 |
| HF/6-31G* | 1.130 | 1.440 | 1.380 | 119.83 | -44.26 | 1.480 | -178.37 | 179.99 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.67 | -49.12 | 1.480 | -179.43 | 179.65 |

Bu seride CN bağı benzonitril 'deki değeri ile aynıdır. Alkil zincir uzunluğu karbon sayısı üç çıktığında CN bağı 0,004 Å° uzatmış diğer bağ uzunluklarında hiçbir değişiklik olmamıştır. Aynı şekilde siyano grubu ile fenil halkası arasındaki bağ uzunluğu 3CSB molekülüne kadar benzonitrildeki değerini korumuş; 3CSB molekülde ise 0,003 Å° kısalmıştır. Bu da C-N bağının uzamasının doğal bir sonucudur. Bunun nedeni ise fenil halkalarının birbirleri ile 40-47°'lik bir açı yapmasıdır. Bu açı 3CSB molekülünde en küçük değerine ulaşmakta ve sonuç olarak siyano grubu ile fenil halkası arasındaki konjugasyonu azaltmaktadır. Bu arada 2 fenil halkası arasındaki uzaklık aynı kalmıştır. Alkil zincirindeki dihedral açılar incelendiğinde birinci fenil halkasına göre zikzak yapısını -CH₃ den -C₁₀H₂₁'e kadar hiç bozmadan koruduğu görülmektedir.

5.2.3 4-Alkil-4"-siyano-p-terfenil (nCST)

Bu seriye ait olan 11 molekülün geometrik yapısı optimize edilmiş, optimum geometrik parametreler Şekil 5.13-24 'de gösterilmiştir.

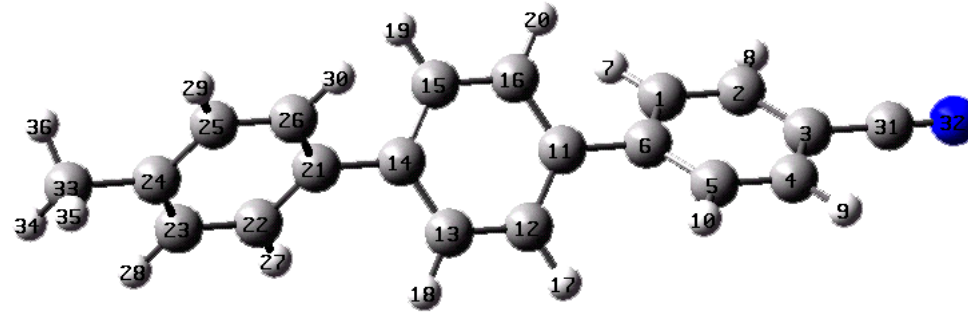
Çizelge 5.13-24 de gösterildiği gibi bu seride alkil zincir uzunluğunun C-N ve C-C bağlarına hiçbir etkisi yoktur. Birinci ve üçüncü fenil halkalarının birbirlerine paralel düzlemlerde yer aldıkları ve ortadaki fenil halkasının ise bu düzleme göre yaklaşık 47° lik bir açı yaptığı görülmektedir. Bu durumda siyano grubu sadece bağlı olduğu fenil halkası ile konjugasyona girer ve sonuç olarak C-N ve C-C bağ uzunlukları değişmez. Alkil zinciri -C₁₀H₂₁ oluncaya kadar zikzak yapısını korumakta fakat CST10 molekülünde zincir -C5-C4-C3-C2 dihedralinde -65,09 ° olacak biçimde zikzak yapıdan sapmaktadır.



Şekil 5.13 OCST molekülünün geometrik yapısı

Çizelge 5.13 OCST molekülüne ait geometrik parametreler

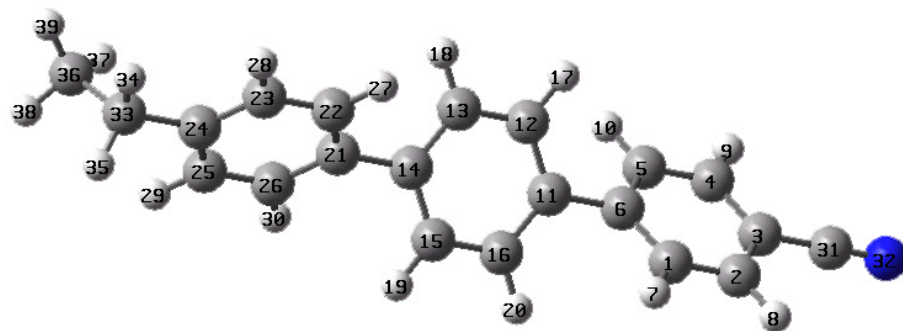
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å°) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å°) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å°) | CCC (°) | 1. ve 2. Fenil Halkalarının Pozisyonları (°) | 2. ve 3. Fenil Halkalarının Pozisyonları (°) | 1. ve 2. Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å°) | 2. ve 3. Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å°) |
|------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------|------------|---|--|---|---|
| PM3 | 1.160 | 1.424 | 1.398 | 120.51 | -47.20 | -47.32 | 1.468 | 1.469 |
| AM1 | 1.160 | 1.421 | 1.402 | 119.85 | -40.50 | -40.36 | 1.461 | 1.461 |
| HF/3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.66 | -49.82 | -50.51 | 1.480 | 1.480 |
| HF/6-31G* | 1.137 | 1.440 | 1.380 | 119.86 | -44.28 | -44.95 | 1.480 | 1.490 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.67 | -49.36 | -49.63 | -1.480 | 1.141 |



Şekil 5.14 1CST molekülünün geometrik yapısı

Çizelge 5.14 1CST molekülüne ait geometrik parametreler

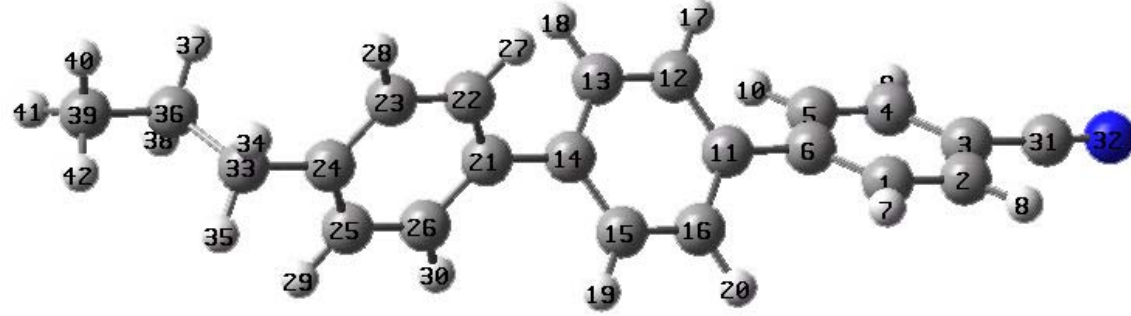
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å°) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å°) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å°) | CCC (°) | 1. ve 2. Fenil Halkalarının Pozisyonları (°) | 2. ve 3. Fenil Halkalarının Pozisyonları (°) | 1. ve 2. Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å°) | 2. ve 3. Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å°) | Alkil zincirinin 3.Fenil halkasına göre pozisyonu (°) |
|-------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------|------------|---|--|---|---|--|
| PM3 | 1.160 | 1.424 | 1.398 | 120.51 | 132.78 | -47.05 | 1.468 | 1.468 | -179.16 |
| AM1 | 1.164 | 1.421 | 1.402 | 119.85 | -40.41 | -40.19 | 1.461 | 1.461 | -179.25 |
| HF/3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.86 | -49.70 | -49.93 | 1.480 | 1.480 | 179.98 |
| HF/6-31G* | 1.137 | 1.440 | 1.380 | 119.86 | -44.19 | -44.34 | 1.480 | 1.480 | 179.99 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.82 | -49.82 | -50.50 | 1.480 | 1.480 | 180.00 |



Şekil 5.15 2CST molekülünün geometrik yapısı

Çizelge 5.15 2CST molekülüne ait geometrik parametreler

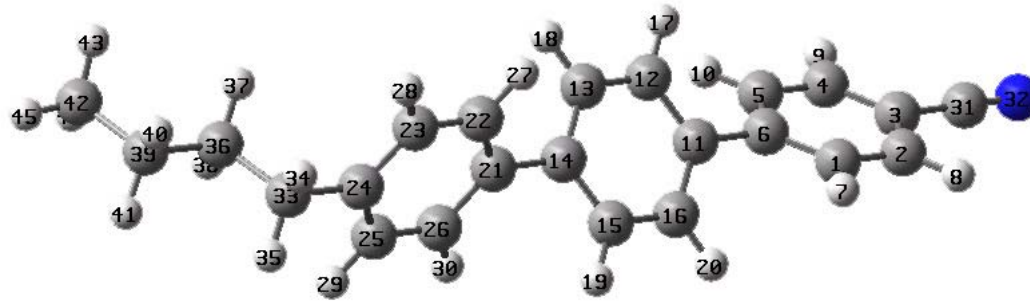
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å ^o) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å ^o) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å ^o) | CCC (^o) | 1. ve 2. Fenil Halkalarının Pozisyonları (^o) | 2. ve 3. Fenil Halkalarının Pozisyonları (^o) | 1. ve 2. Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å ^o) | 2. ve 3. Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å ^o) | Alkil zincirinin 3.Fenil halkasına göre pozisyonu (^o) |
|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------|--|--|---|--|--|
| PM3 | 1.160 | 1.424 | 1.398 | 120.51 | -47.31 | -47.13 | 1.468 | 1.468 | -179.65 |
| AM1 | 1.164 | 1.421 | 1.402 | 119.84 | -40.02 | -39.91 | 1.461 | 1.461 | -179.61 |
| HF/3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.82 | -49.69 | 1.480 | 1.480 | -49.98 | -178.01 |
| HF/6-31G* | 1.137 | 1.440 | 1.380 | 120.03 | -44.19 | -44.27 | 1.480 | 1.480 | 178.45 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.64 | -49.40 | -43.96 | 1.480 | 1.480 | 179.56 |



Şekil 5.16 3CST molekülünün geometrik yapısı

Çizelge 5.16 3CST molekülüne ait geometrik parametreler

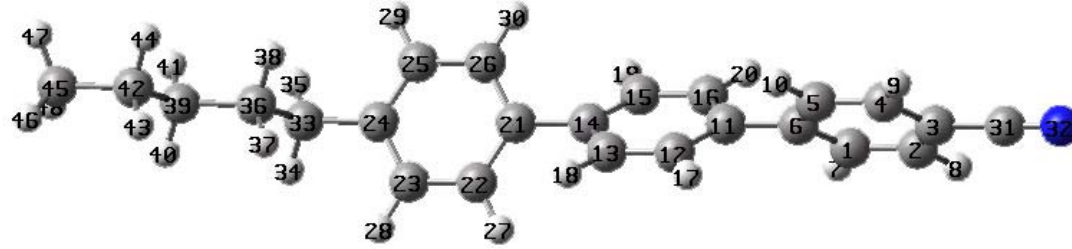
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å ^o) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å ^o) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å ^o) | CCC (°) | 1. ve 2. Fenil Halkalarının Pozisyonları (°) | 2. ve 3. Fenil Halkalarının Pozisyonları (°) | 1. ve 2. Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å ^o) | 2. ve 3. Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å ^o) | Alkil zincirinin 3.Fenil halkasına göre pozisyonu (°) |
|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|---------|---|---|--|--|---|
| PM3 | 1.160 | 1.425 | 1.398 | 120.51 | -47.32 | -47.19 | 1.469 | 1.468 | 179.98 |
| AM1 | 1.164 | 1.421 | 1.402 | 119.85 | -39.94 | -39.90 | 1.461 | 1.461 | -179.57 |
| HF/3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.66 | -49.69 | -49.96 | 1.480 | 1.480 | -177.91 |
| HF/6-31G* | 1.137 | 1.440 | 1.380 | 119.85 | -44.20 | -44.26 | 1.480 | 1.480 | 178.44 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.59 | -49.53 | -45.56 | 1.480 | 1.141 | 178.65 |



Şekil 5.17 4CST molekülünün geometrik yapısı

Çizelge 5.17 4CST molekülüne ait geometrik parametreler

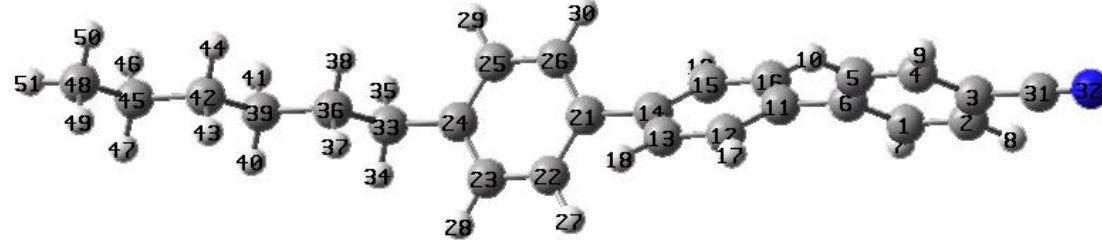
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å ^o) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å ^o) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å ^o) | CCC (^o) | 1. ve 2. Fenil Halkalarının Pozisyonları (^o) | 2. ve 3. Fenil Halkalarının Pozisyonları (^o) | 1. ve 2. Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å ^o) | 2. ve 3. Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å ^o) | Alkil zincirinin 3.Fenil halkasına göre pozisyonu (^o) |
|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------|--|--|--|--|--|
| PM3 | 1.160 | 1.424 | 1.468 | 120.51 | 47.35 | 47.27 | 1.468 | 1.468 | 179.79 |
| AM1 | 1.164 | 1.421 | 1.402 | 119.85 | 40.30 | 40.11 | 1.461 | 1.461 | 179.47 |
| HF/3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.66 | -49.68 | -49.79 | 1.480 | 1.480 | 177.96 |
| HF/6-31G* | 1.137 | 1.440 | 1.380 | 119.85 | -44.20 | -44.45 | 1.480 | 1.480 | -178.44 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.164 | 1.430 | 1.400 | 119.38 | -36.34 | -37.14 | 1.480 | 1.480 | 178.15 |



Şekil 5.18 5CST molekülünün geometrik yapısı

Çizelge 5.18 5CST molekülüne ait geometrik parametreler

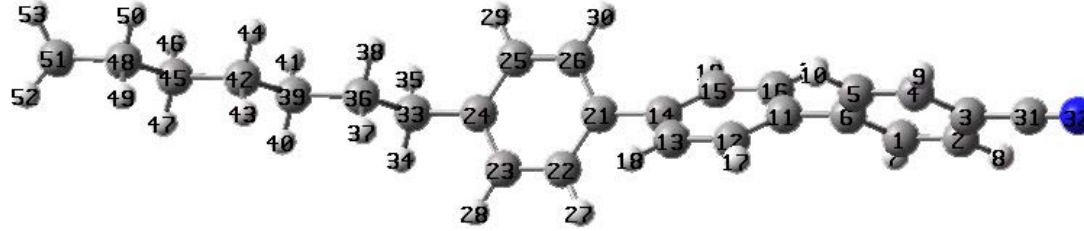
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å ⁰) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å ⁰) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å ⁰) | CCC (°) | 1. ve 2. Fenil Halkalarının Pozisyonları (°) | 2. ve 3. Fenil Halkalarının Pozisyonları (°) | 1. ve 2. Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å ⁰) | 2. ve 3. Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å ⁰) | Alkil zincirinin 3.Fenil halkasına göre pozisyonu (°) | Alkil zincirinin dik zak yapısı (°) |
|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|------------|---|---|---|---|--|--|
| PM3 | 1.160 | 1.424 | 1.398 | 120.50 | 47.32 | -132.75 | 1.468 | 1.468 | 179.86 | 172.89 |
| AM1 | 1.164 | 1.421 | 1.402 | 119.85 | 40.31 | 40.18 | 1.461 | 1.461 | 179.41 | -178.45 |
| HF/3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.66 | -49.69 | -49.96 | 1.480 | 1.480 | -177.94 | 179.92 |
| HF/6-31G* | 1.130 | 1.440 | 1.380 | 120.02 | -44.19 | -44.45 | 1.480 | 1.480 | -178.44 | 180.00 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.164 | 1.430 | 1.400 | 119.39 | -36.36 | -36.69 | 1.480 | 1.480 | -177.95 | -179.20 |



Şekil 5.19 6CST molekülünün geometrik yapısı

Çizelge 5.19 6CST molekülüne ait geometrik parametreler

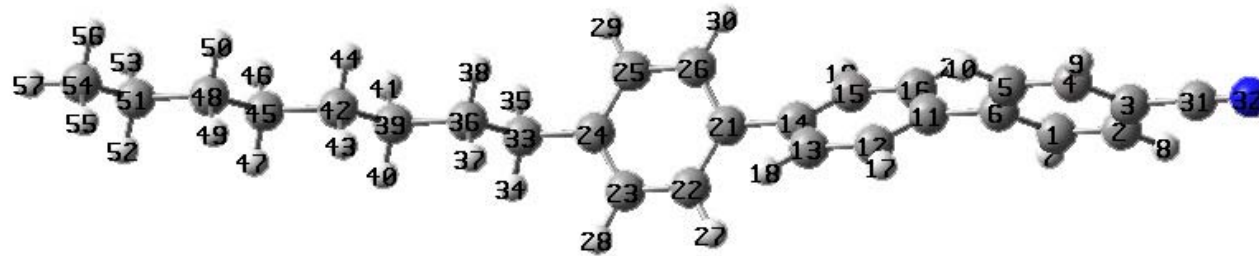
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å ^o) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å ^o) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å ^o) | CCC (^o) | 1. ve 2. Fenil Halkalarının Pozisyonları (^o) | 2. ve 3. Fenil Halkalarının Pozisyonları (^o) | 1. ve 2. Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å ^o) | 2. ve 3. Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å ^o) | Alkil zincirinin 3.Fenil Halkasına göre pozisyonu (^o) |
|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------|--|--|---|---|--|
| PM3 | 1.160 | 1.424 | 1.398 | 120.50 | 46.96 | 46.82 | 1.468 | 1.468 | 179.84 |
| AM1 | 1.164 | 1.421 | 1.402 | 119.85 | 40.33 | 40.18 | 1.461 | 1.461 | 179.44 |
| HF/ 3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.66 | -49.68 | -49.95 | 1.480 | 1.480 | -177.93 |
| HF/6-31G* | 1.137 | 1.440 | 1.380 | 119.85 | -44.19 | -44.45 | 1.480 | 1.480 | 178.46 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.45 | -49.40 | -46.59 | 1.480 | 1.141 | 179.68 |



Şekil 5.20 7CST molekülünün geometrik yapısı

Çizelge 5.20 7CST molekülüne ait geometrik parametreler

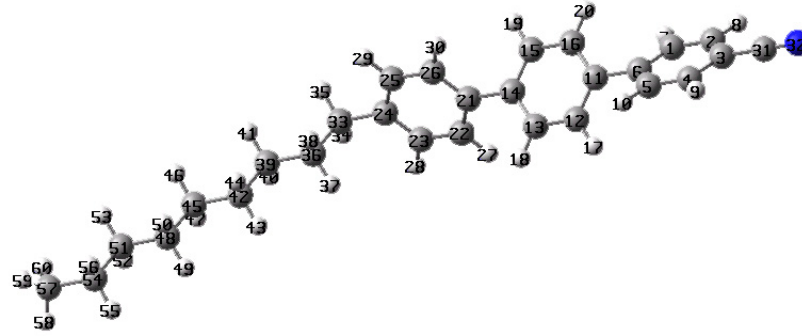
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å ^o) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å ^o) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å ^o) | CCC (^o) | 1. ve 2. Fenil Halkalarının Pozisyonları (^o) | 2. ve 3. Fenil Halkalarının Pozisyonları (^o) | 1. ve 2. Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å ^o) | 2. ve 3. Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å ^o) | Alkil zincirinin 3.Fenil Halkasına göre pozisyonu (^o) |
|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------|--|--|--|--|--|
| PM3 | 1.160 | 1.424 | 1.398 | 120.51 | 47.29 | 46.96 | 1.468 | 1.468 | -178.39 |
| AM1 | 1.164 | 1.421 | 1.402 | 119.85 | 40.36 | 40.21 | 1.461 | 1.461 | 179.41 |
| HF/3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.82 | -49.68 | -49.96 | 1.470 | 1.480 | -177.94 |
| HF/6-31G* | 1.137 | 1.440 | 1.380 | 119.85 | -44.19 | -44.45 | 1.480 | 1.480 | -177.44 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.64 | -49.40 | -40.25 | 1.456 | 1.141 | -178.12 |



Şekil 5.21 8CST molekülünün geometrik yapısı

Çizelge 5.21 8CST molekülüne ait geometrik parametreler

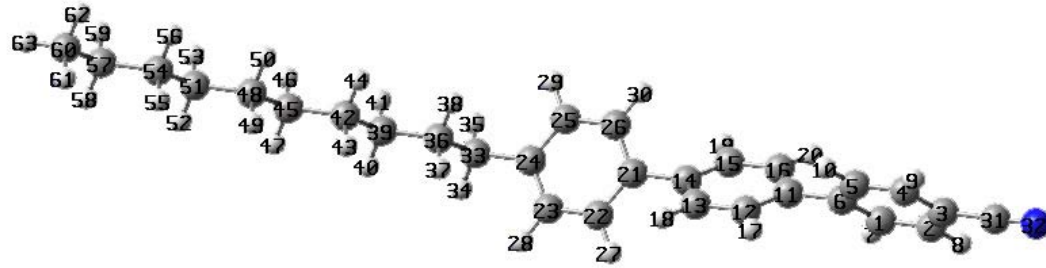
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å ^o) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å ^o) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å ^o) | CCC (^o) | 1. ve 2. Fenil Halkalarının Pozisyonları (^o) | 2. ve 3. Fenil Halkalarının Pozisyonları (^o) | 1. ve 2. Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å ^o) | 2. ve 3. Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å ^o) | Alkil zincirinin 3.Fenil Halkasına göre pozisyonu (^o) |
|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------|--|--|--|---|--|
| PM3 | 1.160 | 1.424 | 1.398 | 120.51 | 47.26 | 47.20 | 1.468 | 1.468 | 179.95 |
| AM1 | 1.164 | 1.421 | 1.402 | 119.85 | 40.29 | 40.22 | 1.461 | 1.461 | -179.64 |
| HF/3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.82 | -49.68 | -49.96 | 1.480 | 1.480 | -177.94 |
| HF/6-31G* | 1.137 | 1.440 | 1.380 | 120.02 | -44.19 | -44.45 | 1.480 | 1.480 | -178.44 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.164 | 1.430 | 1.400 | 119.38 | -36.25 | -36.92 | 1.480 | 1.480 | -177.80 |



Şekil 5.22 9CST molekülünün geometrik yapısı

Çizelge 5.22 9CST molekülüne ait geometrik parametreler

| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å°) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å°) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å°) | CCC (°) | 1. ve 2. Fenil Halkalarının Pozisyonları (°) | 2. ve 3. Fenil Halkalarının Pozisyonları (°) | 1. ve 2. Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å°) | 2. ve 3. Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å°) | Alkil zincirinin 3.Fenil Halkasına göre pozisyonu (°) |
|-------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------|------------|---|---|---|---|---|
| PM3 | 1.160 | 1.424 | 1.398 | 120.51 | 47.32 | 47.25 | 1.468 | 1.468 | 179.95 |
| AM1 | 1.164 | 1.421 | 1.402 | 119.86 | 40.43 | 40.26 | 1.461 | 1.461 | 179.39 |
| HF/3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.82 | -49.68 | -49.95 | 1.480 | 1.480 | -177.94 |
| HF/6-31G* | 1.130 | 1.440 | 1.380 | 119.85 | -44.19 | -44.44 | 1.480 | 1.480 | -178.44 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.75 | -49.68 | -49.95 | 1.480 | 1.480 | -178.56 |



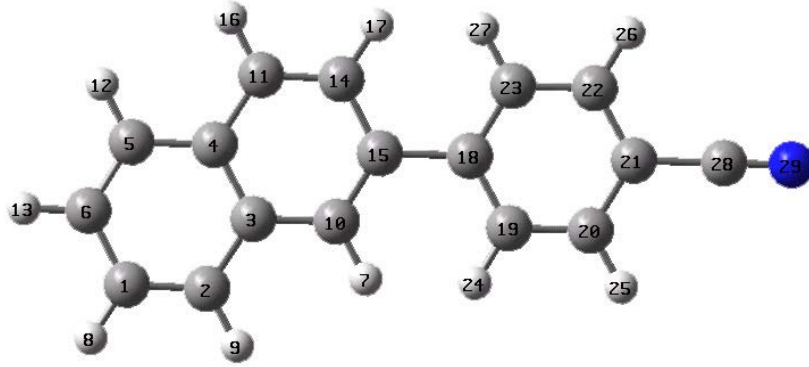
Şekil 5.23 10CST molekülünün geometrik yapısı

Çizelge 5.23 10CST molekülüne ait geometrik parametreler

| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å ^o) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å ^o) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å ^o) | CCC (^o) | 1. ve 2. Fenil Halkalarının Pozisyonları (^o) | 2. ve 3. Fenil Halkalarının Pozisyonları (^o) | 1. ve 2. Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å ^o) | 2. ve 3. Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å ^o) | Alkil zincirinin 3.Fenil halkasına göre pozisyonu (^o) | Alkil zincirinin zik zak yapısı (^o) |
|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------|--|--|--|---|--|---|
| PM3 | 1.160 | 1.424 | 1.398 | 120.51 | 47.40 | -132.79 | 1.468 | 1.468 | -179.99 | -65.09 |
| AM1 | 1.164 | 1.421 | 1.402 | 119.85 | 40.35 | 40.25 | 1.461 | 1.461 | 179.41 | -117.52 |
| HF/3-21G | 1.164 | 1.421 | 1.402 | 119.82 | -49.68 | -49.95 | 1.470 | 1.480 | -177.94 | 179.99 |
| HF/6-31G* | 1.137 | 1.440 | 1.380 | 120.02 | -44.19 | -44.44 | 1.480 | 1.480 | -178.44 | 178.99 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.96 | -49.15 | -49.53 | 1.480 | 1.480 | -177.86 | 179.41 |

5.2.4. 6-n-Alkil-2-(4-siyanofenil)naftalin (nCSN)

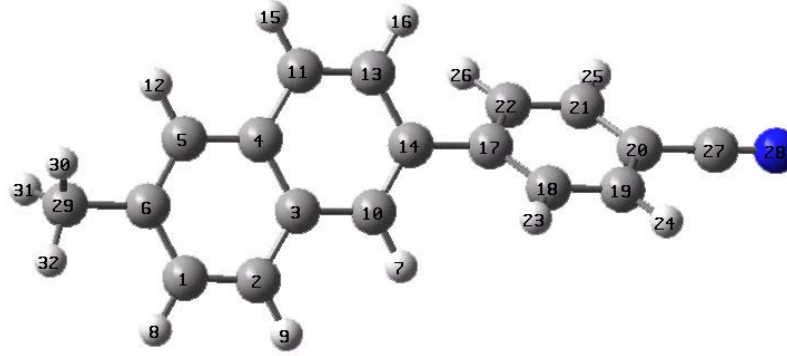
Bu seriye ait olan 11 molekülün geometrik yapısı optimize edilmiş, optimum geometrik parametreler Şekil 5.24-35’de gösterilmiştir. Çizelge 5.24-34 de gösterildiği gibi bu seride alkil zincir uzunluğunun C-N ve C-C bağlarının uzunluklarına hiçbir etkisi yoktur. Fenil halkası ile naftalin ünitesinin birbirlerine yaklaşık 47° lik bir dihedral açı yaptığı görülmektedir.



Şekil 5.24 0CSN’ nin geometrik yapısı

Çizelge 5.24 0CSN molekülüne ait geometrik parametreler

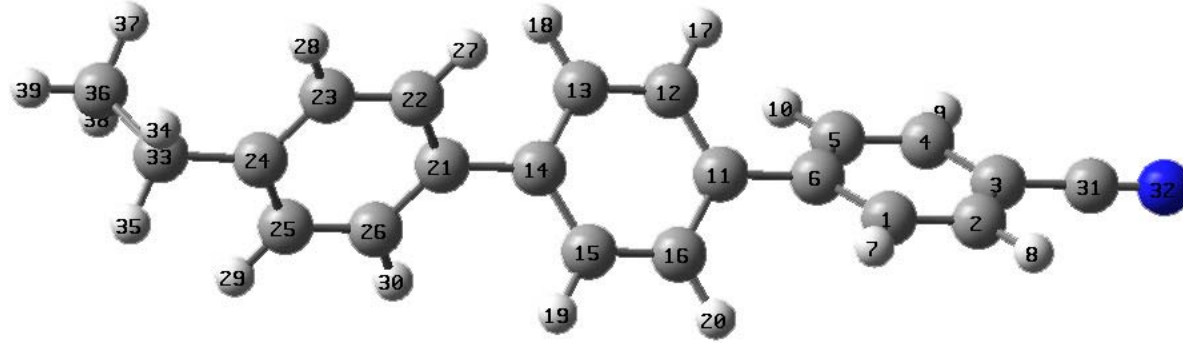
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å°) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å°) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å°) | CCC (°) | Fenil Halkalarının Pozisyonları (°) | Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å°) |
|------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------|------------|--|--|
| PM3 | 1.160 | 1.424 | 1.398 | 120.51 | -47.93 | 1.469 |
| AM1 | 1.164 | 1.421 | 1.402 | 119.85 | -40.93 | 1.462 |
| HF/3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.68 | -50.36 | 1.480 |
| HF/6-31G* | 1.137 | 1.440 | 1.380 | 119.87 | -44.58 | 1.480 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.164 | 1.430 | 1.400 | 119.40 | -36.94 | 1.483 |



Şekil 5.25 1CSN' nin geometrik yapısı

Çizelge 5.25 1CSN molekülüne ait geometrik parametreler

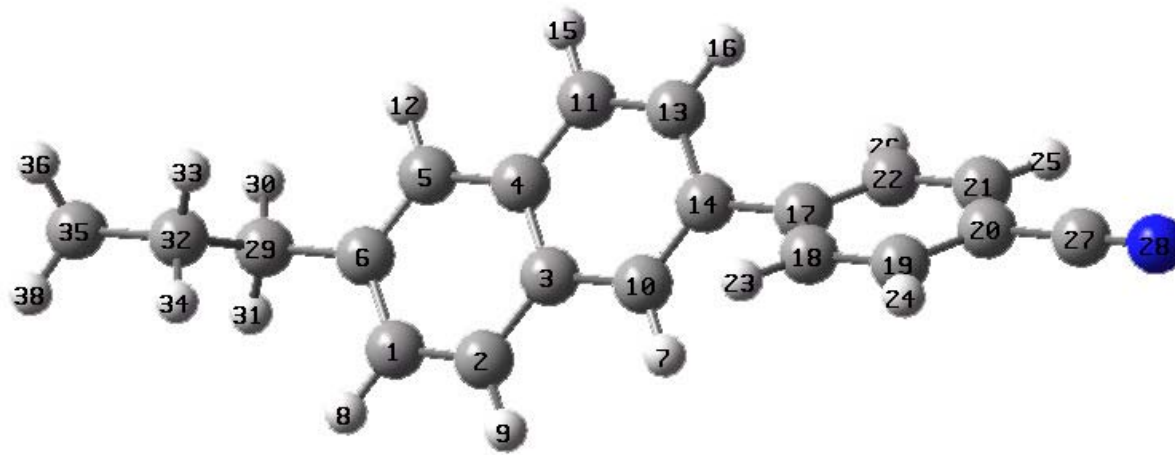
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å ⁰) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å ⁰) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å ⁰) | CCC (⁰) | Fenil Halkalarının Pozisyonları (⁰) | Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å ⁰) | Alkil zincirinin Naftalin ünitesine göre pozisyonu (⁰) |
|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------|---|---|--|
| PM3 | 1.160 | 1.424 | 1.398 | 120.51 | -47.68 | 1.469 | 179.85 |
| AM1 | 1.164 | 1.421 | 1.402 | 119.85 | -40.89 | 1.462 | -179.89 |
| HF/3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.83 | -50.13 | 1.480 | -179.96 |
| HF/6-31G* | 1.130 | 1.430 | 1.380 | 120.03 | -44.35 | 1.480 | -179.97 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.164 | 1.430 | 1.400 | 119.38 | -36.61 | 1.480 | -179.97 |



Şekil 5.26 2CSN' nin geometrik yapısı

Çizelge 5.26 2CSN molekülüne ait geometrik parametreler

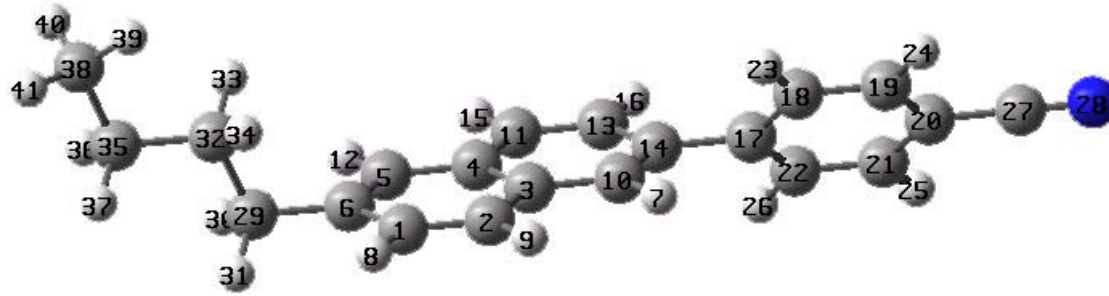
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å) | CCC (°) | Fenil Halkalarının Pozisyonları (°) | Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å) | Alkil zincirinin Naftalin ünitesine göre pozisyonu (°) |
|------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------|------------|--|---|--|
| PM3 | 1.160 | 1.424 | 1.398 | 120.51 | 47.85 | 1.469 | -179.97 |
| AM1 | 1.164 | 1.421 | 1.402 | 119.85 | 40.76 | 1.462 | -179.57 |
| HF/3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.66 | -50.10 | 1.480 | 178.23 |
| HF/6-31G* | 1.137 | 1.430 | 1.380 | 120.02 | -44.34 | 1.480 | 178.82 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.164 | 1.430 | 1.400 | 119.40 | -36.50 | 1.480 | 178.61 |



Şekil 5.27 3CSN' nin geometrik yapısı

Çizelge 5.27 3CSN molekülüne ait geometrik parametreler

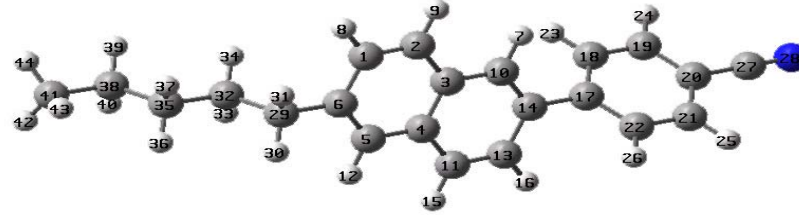
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å ^o) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å ^o) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å ^o) | CCC (^o) | Fenil Halkalarının Pozisyonları (^o) | Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å ^o) | Alkil zincirinin Naftalin ünitesine göre pozisyonu (^o) |
|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------|---|---|---|
| PM3 | 1.160 | 1.424 | 1.398 | 120.51 | 47.86 | 1.469 | 179.89 |
| AM1 | 1.164 | 1.421 | 1.402 | 119.85 | 40.83 | 1.462 | -179.52 |
| HF/3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.83 | -50.09 | 1.480 | 178.10 |
| HF/6-31G* | 1.137 | 1.440 | 1.380 | 120.02 | -44.33 | 1.480 | 178.75 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.164 | 1.430 | 1.400 | 119.46 | -36.41 | 1.480 | 178.42 |



Şekil 5.28 4CSN' nin geometrik yapısı

Çizelge 5.28 4CSN molekülüne ait geometrik parametreler

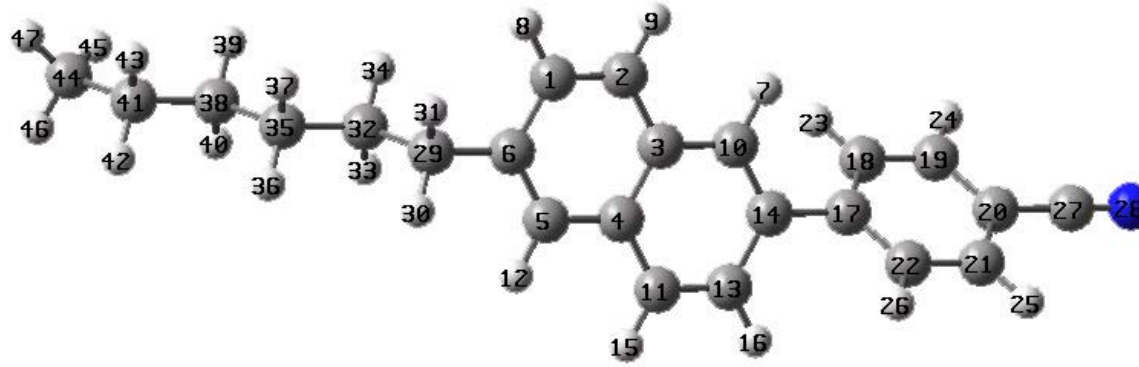
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å ^o) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å ^o) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å ^o) | CCC (^o) | Fenil Halkalarının Pozisyonları (^o) | Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å ^o) | Alkil zincirinin Naftalin ünitesine göre pozisyonu (^o) |
|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------|---|---|---|
| PM3 | 1.160 | 1.424 | 1.398 | 120.51 | 47.78 | 1.469 | -179.92 |
| AM1 | 1.164 | 1.421 | 1.402 | 119.85 | 40.92 | 1.462 | -179.51 |
| HF/3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.66 | -50.08 | 1.480 | 178.10 |
| HF/6-31G* | 1.137 | 1.440 | 1.380 | 120.02 | -44.30 | 1.480 | 178.77 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.164 | 1.430 | 1.400 | 119.47 | -36.94 | 1.480 | 178.19 |



Şekil 5.29 5CSN' nin geometrik yapısı

Çizelge 5.29 5CSN molekülüne ait geometrik parametreler

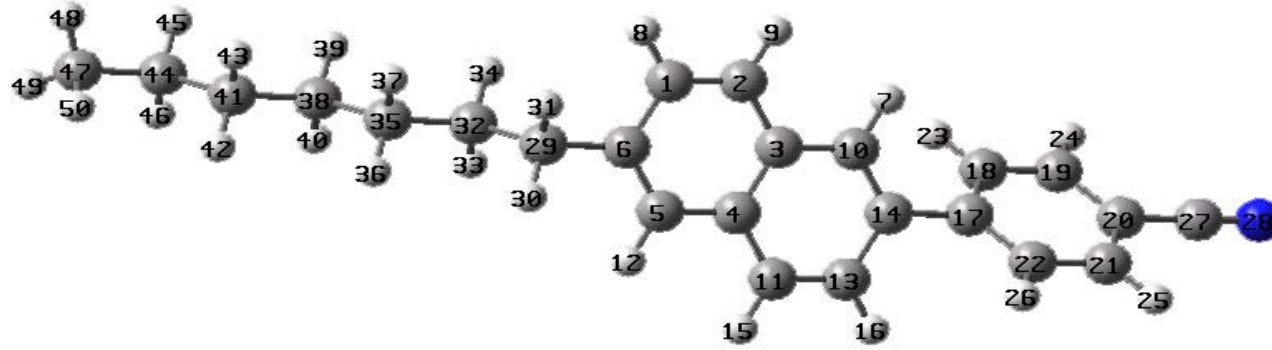
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å ^o) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å ^o) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å ^o) | CCC (^o) | Fenil Halkalarının Pozisyonları (^o) | Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å ^o) | Alkil zincirinin Naftalin ünitesine göre pozisyonu (^o) | Alkil Zincirinin zik zak yapısı (^o) |
|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------|---|--|---|--|
| PM3 | 1.160 | 1.424 | 1.398 | 120.51 | 47.86 | 1.469 | -179.86 | -172.60 |
| AM1 | 1.164 | 1.421 | 1.402 | 119.86 | 40.99 | 1.462 | -179.53 | -178.98 |
| HF/3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.66 | -50.08 | 1.480 | 178.13 | 179.98 |
| HF/6-31G* | 1.137 | 1.440 | 1.380 | 120.02 | -44.32 | 1.480 | 178.77 | 179.97 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.164 | 1.430 | 1.401 | 119.51 | -40.94 | 1.480 | 178.21 | 0.12 |



Şekil 5.30 6CSN' nin geometrik yapısı

Çizelge 5.30 6CSN molekülüne ait geometrik parametreler

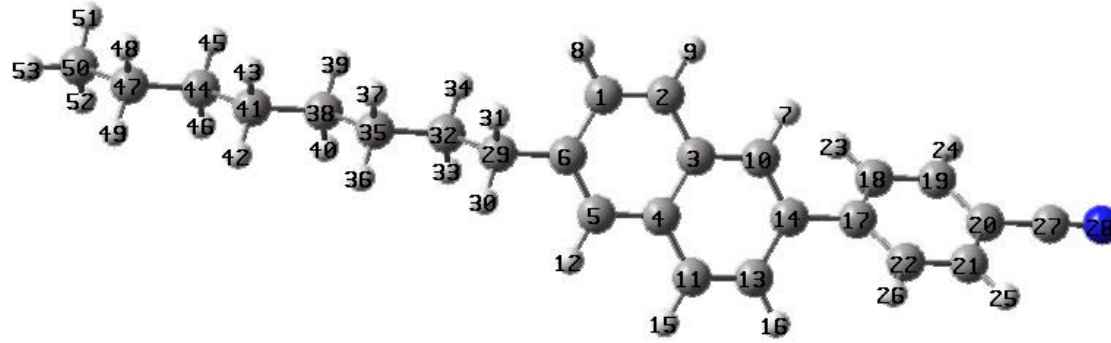
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å ^o) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å ^o) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å ^o) | CCC (^o) | Fenil Halkalarının Pozisyonları (^o) | Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å ^o) | Alkil zincirinin Naftalin ünitesine göre pozisyonu (^o) |
|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------|---|---|--|
| PM3 | 1.160 | 1.424 | 1.398 | 120.31 | -0.60 | 1.470 | -179.90 |
| AM1 | 1.164 | 1.421 | 1.402 | 119.85 | -40.81 | 1.462 | 179.65 |
| HF/3-21G | 1.140 | 1.420 | 1.380 | 119.87 | -50.17 | 1.480 | -178.18 |
| HF/6-31G* | 1.137 | 1.440 | 1.380 | 120.02 | -44.29 | 1.480 | 178.77 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.164 | 1.430 | 1.410 | 118.97 | -38.97 | 1.480 | 178.31 |



Şekil 5.31 7CSN' nin geometrik yapısı

Çizelge 5.31 7CSN molekülüne ait geometrik parametreler

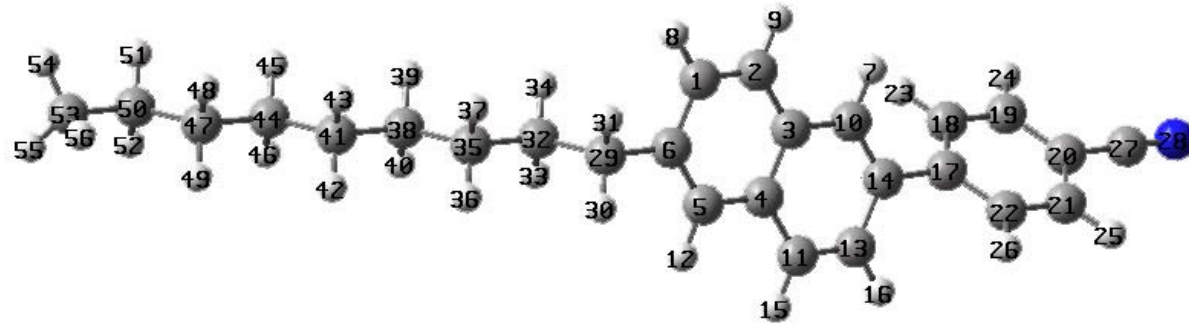
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å ^o) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å ^o) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å ^o) | CCC (^o) | Fenil Halkalarının Pozisyonları (^o) | Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å ^o) | Alkil zincirinin Naftalin ünitesine göre pozisyonu (^o) |
|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------|---|--|--|
| PM3 | 1.160 | 1.424 | 1.398 | 120.51 | 47.99 | 1.469 | -179.95 |
| AM1 | 1.164 | 1.421 | 1.402 | 119.85 | 40.91 | 1.462 | -179.52 |
| HF/3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.66 | -50.17 | 1.480 | -178.18 |
| HF/6-31G* | 1.137 | 1.440 | 1.380 | 120.02 | -44.32 | 1.480 | 178.77 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.164 | 1.430 | 1.400 | 119.39 | -37.17 | 1.480 | -178.39 |



Şekil 5.32 8CSN' nin geometrik yapısı

Çizelge 5.32 8CSN molekülüne ait geometrik parametreler

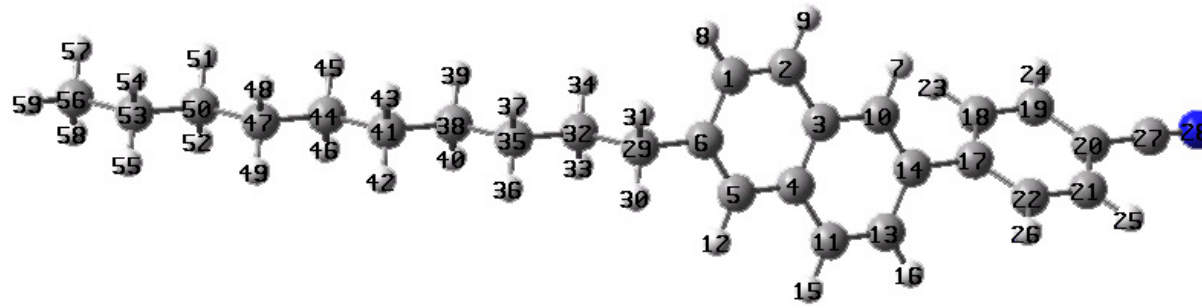
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å ^o) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å ^o) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å ^o) | CCC (^o) | Fenil Halkalarının Pozisyonları (^o) | Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å ^o) | Alkil zincirinin Naftalin ünitesine göre pozisyonu (^o) |
|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------|---|---|--|
| PM3 | 1.160 | 1.424 | 1.398 | 120.51 | -47.59 | 1.469 | 179.94 |
| AM1 | 1.164 | 1.421 | 1.402 | 119.85 | -40.62 | 1.462 | 179.46 |
| HF/3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.66 | -50.16 | 1.480 | -178.18 |
| HF/6-31G* | 1.137 | 1.440 | 1.380 | 120.02 | -44.47 | 1.480 | -178.82 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.164 | 1.430 | 1.400 | 120.01 | -42.93 | 1.480 | 178.18 |



Şekil 5.33 9CSN' nin geometrik yapısı

Çizelge 5.33 9CSN molekülüne ait geometrik parametreler

| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å ⁰) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å ⁰) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å ⁰) | CCC (⁰) | Fenil Halkalarının Pozisyonları (⁰) | Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å ⁰) | Alkil zincirinin Naftalin ünitesine göre pozisyonu (⁰) |
|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------|---|--|--|
| PM3 | 1.160 | 1.424 | 1.398 | 120.51 | 48.04 | 1.469 | -179.99 |
| AM1 | 1.164 | 1.421 | 1.402 | 119.85 | 40.89 | 1.462 | -179.52 |
| HF/3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.66 | -50.08 | 1.480 | 178.12 |
| HF/6-31G* | 1.137 | 1.440 | 1.380 | 120.02 | -44.47 | 1.480 | -178.82 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.164 | 1.430 | 1.400 | 120.03 | -45.96 | 1.480 | 178.32 |



Şekil 5.34 10CSN' nin geometrik yapısı

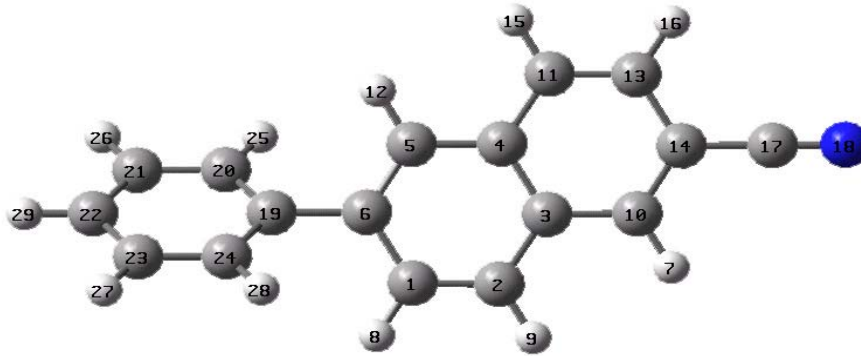
Çizelge 5.34 10CSN molekülüne ait geometrik parametreler

| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å°) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å°) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å°) | CCC (°) | Fenil Halkalarının Pozisyonları (°) | Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å°) | Alkil zincirinin Naftalin ünitesine göre pozisyonu (°) | Alkil Zincirinin zik zak yapısı (°) |
|------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------|------------|--|---|--|---|
| PM3 | 1.160 | 1.424 | 1.398 | 120.51 | 47.80 | 1.469 | -179.98 | -172.79 |
| AM1 | 1.164 | 1.421 | 1.402 | 119.85 | 40.91 | 1.462 | -179.49 | -179.56 |
| HF/3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.380 | 119.81 | -50.16 | 1.480 | -178.18 | 179.98 |
| HF/6-31G* | 1.137 | 1.440 | 1.380 | 120.01 | -44.43 | 1.480 | -178.82 | 179.97 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.164 | 1.430 | 1.400 | 120.03 | -44.95 | 1.480 | -178.21 | 179.16 |

Bu durumda siyano grubu sadece bağlı olduğu fenil halkası ile konjugasyona girer ve sonuç olarak C-N ve C-C bağ uzunlukları değişmez. Alkil zinciri $-C_{10}H_{21}$ oluncaya kadar zikzak yapısını korumakta fakat 10CST molekülünde zincir $-C5-C4-C3-C2$ dihedralin de 172.79° olacak biçimde zikzak yapıdan sapmaktadır.

5.2.5 4-n-Alkilfenil-6-siyanonaftalin (nCFNS)

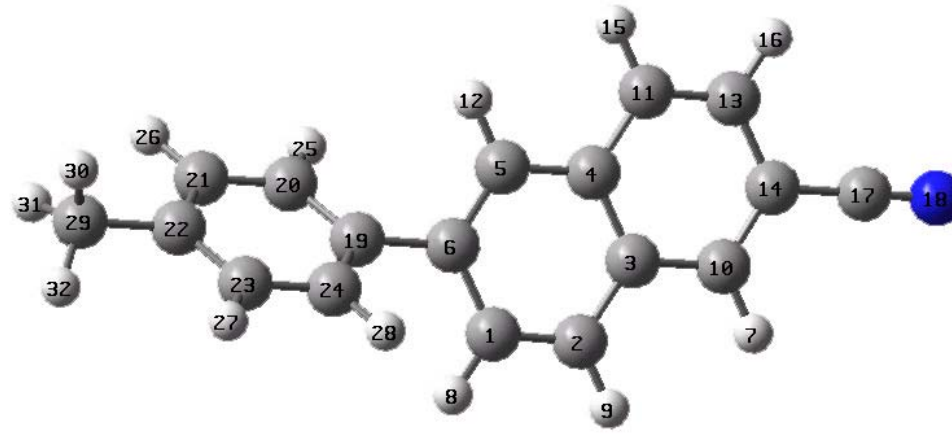
Çizelge 5.35-45 de gösterildiği gibi, bu seride de nCST serisinde olduğu gibi alkil zincir uzunluğunun C-N ve C-C bağlarına hiçbir etkisi yoktur. Fenil halkası ile naftalin ünitesinin birbirlerine yaklaşık 48° lik bir dihedral açı yaptığı görülmektedir. Siyano grubu sadece bağlı olduğu fenil halkası ile konjugasyona girmekte ve sonuç olarak C-N ve C-C bağ uzunlukları değişmemektedir. 5CFNS molekülü için $-C5-C4-C3-C2$ dihedral açısı -179.98° ve 10CFNS molekülü için ise aynı değerinde kalmaktadır. Bu sonuçlar alkil zincir uzunluğunun $-C_{10}H_{21}$ oluncaya kadar zikzak yapısını değiştirmedini göstermektedir.



Şekil 5.35 10CFNS' nin geometrik yapısı

Çizelge 5.35 10CFNS molekülüne ait geometrik parametreler

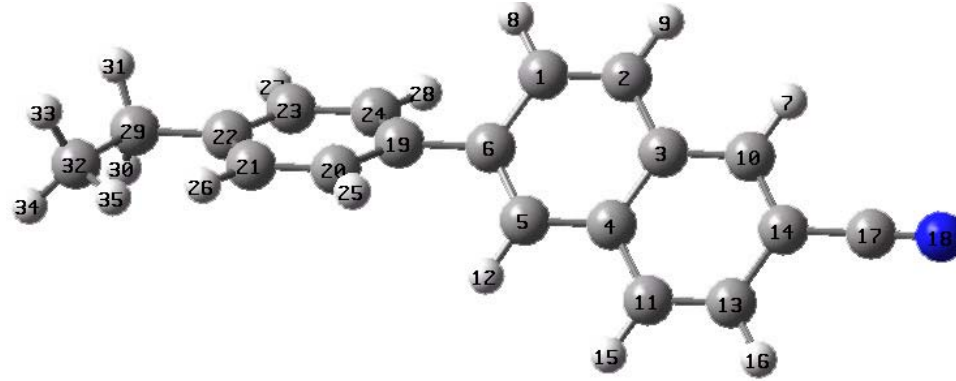
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å ^o) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å ^o) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å ^o) | CCC (^o) | Fenil Halkalarının Pozisyonları (^o) | Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å ^o) |
|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------|---|---|
| PM3 | 1.160 | 1.425 | 1.376 | 121.02 | 48.01 | 1.469 |
| AM1 | 1.164 | 1.422 | 1.381 | 120.38 | 41.20 | 1.462 |
| HF/3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.360 | 120.28 | 51.23 | 1.480 |
| HF/6-31G* | 1.137 | 1.440 | 1.360 | 120.60 | 45.25 | 1.490 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.164 | 1.430 | 1.380 | 120.21 | 37.88 | 1.480 |



Şekil 5.36 1CFSN' nin geometrik yapısı

Çizelge 5.36 1CFSN molekülüne ait geometrik parametreler

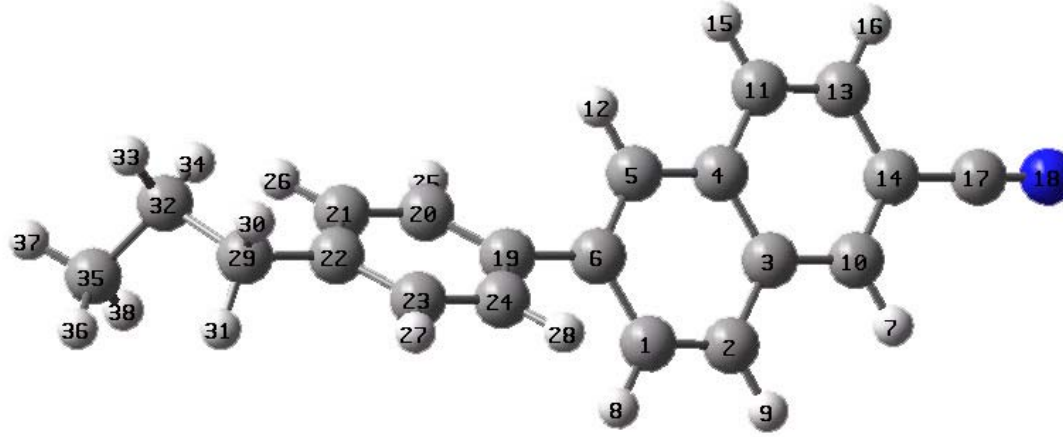
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å ^o) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å ^o) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å ^o) | CCC (^o) | Fenil Halkalarının Pozisyonları (^o) | Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å ^o) | Alkil zincirinin Fenil Halkasına göre pozisyonu (^o) |
|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------|---|---|---|
| PM3 | 1.160 | 1.425 | 1.376 | 121.02 | 47.71 | 1.469 | 179.12 |
| AM1 | 1.164 | 1.422 | 1.381 | 120.38 | 40.88 | 1.462 | 179.20 |
| HF/3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.360 | 120.31 | 50.47 | 1.480 | 179.85 |
| HF/6-31G* | 1.137 | 1.440 | 1.360 | 120.65 | 44.65 | 1.480 | 179.82 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.164 | 1.430 | 1.380 | 120.19 | 36.95 | 1.480 | -178.73 |



Şekil 5.37 2CFSN' nin geometrik yapısı

Çizelge 5.37 2CFSN molekülüne ait geometrik parametreler

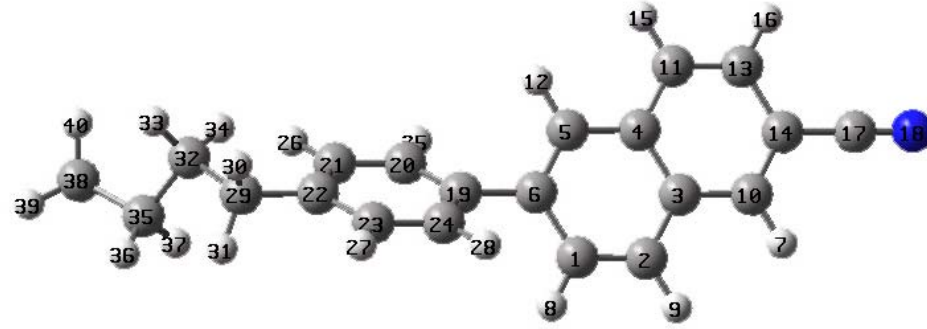
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å°) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å°) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å°) | CCC (°) | Fenil Halkalarının Pozisyonları (°) | Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å°) | Alkil zincirinin Fenil Halkasına göre pozisyonu (°) |
|------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------|------------|--|--|--|
| PM3 | 1.160 | 1.425 | 1.376 | 121.02 | 47.80 | 1.469 | 179.80 |
| AM1 | 1.164 | 1.422 | 1.381 | 120.38 | 40.74 | 1.462 | -179.74 |
| HF/3-21G | 1.140 | 1.420 | 1.360 | 120.26 | 50.37 | 1.480 | 179.87 |
| HF/6-31G* | 1.130 | 1.444 | 1.360 | 120.58 | 44.67 | 1.480 | 178.31 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.164 | 1.430 | 1.380 | 120.19 | 36.82 | 1.480 | 179.56 |



Şekil 5.38 3CFSN' nin geometrik yapısı

Çizelge 5.38 3CFSN molekülüne ait geometrik parametreler

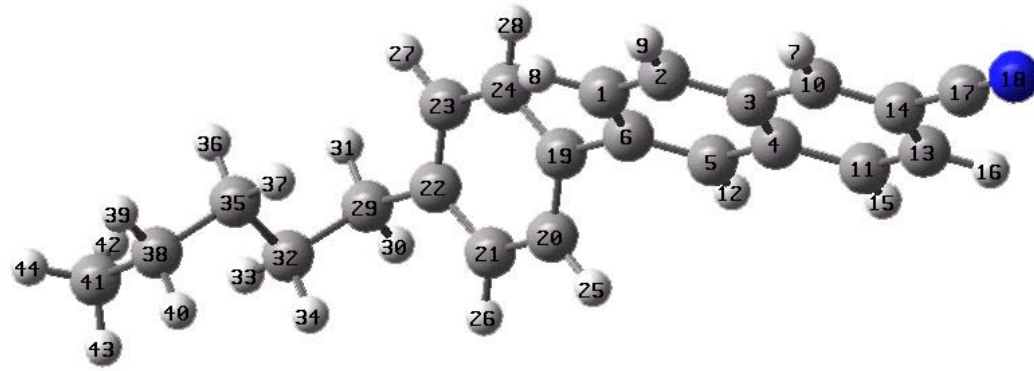
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å ^o) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å ^o) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å ^o) | CCC (^o) | Fenil Halkalarının Pozisyonları (^o) | Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å ^o) | Alkil zincirinin Fenil Halkasına göre pozisyonu (^o) |
|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------|---|---|---|
| PM3 | 1.160 | 1.425 | 1.376 | 121.02 | 48.01 | 1.469 | -139.28 |
| AM1 | 1.164 | 1.422 | 1.381 | 120.38 | 40.67 | 1.462 | -179.78 |
| HF/3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.360 | 120.31 | 50.40 | 1.480 | 179.02 |
| HF/6-31G* | 1.137 | 1.440 | 1.360 | 120.65 | 44.56 | 1.480 | 179.40 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.164 | 1.430 | 1.380 | 120.30 | 37.07 | 1.480 | 179.09 |



Şekil 5.39 4CFSN' nin geometrik yapısı

Çizelge 5.39 4CFSN molekülüne ait geometrik parametreler

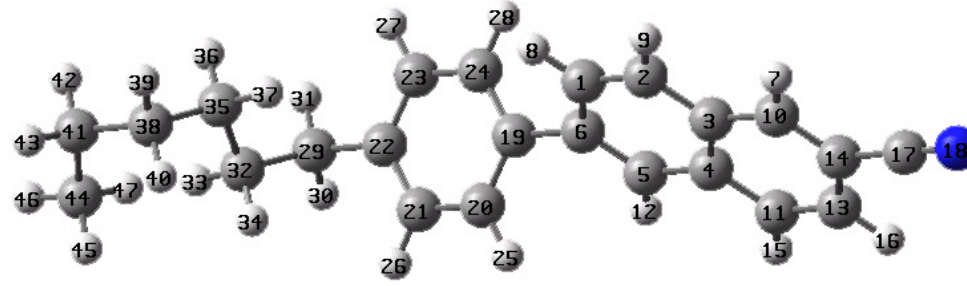
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å ⁰) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å ⁰) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å ⁰) | CCC (⁰) | Fenil Halkalarının Pozisyonları (⁰) | Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å ⁰) | Alkil zincirinin Fenil Halkasına göre pozisyonu (⁰) |
|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------|---|---|---|
| PM3 | 1.160 | 1.425 | 1.376 | 121.03 | 47.70 | 1.469 | 179.68 |
| AM1 | 1.164 | 1.422 | 1.381 | 120.38 | 40.70 | 1.462 | -179.65 |
| HF/3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.360 | 120.31 | 50.39 | 1.480 | 179.03 |
| HF/6-31G* | 1.137 | 1.440 | 1.360 | 120.64 | 44.56 | 1.480 | 179.49 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.164 | 1.430 | 1.380 | 120.30 | 37.31 | 1.480 | 179.04 |



Şekil 5.40 5CFSN' nin geometrik yapısı

Çizelge 5.40 5CFSN molekülüne ait geometrik parametreler

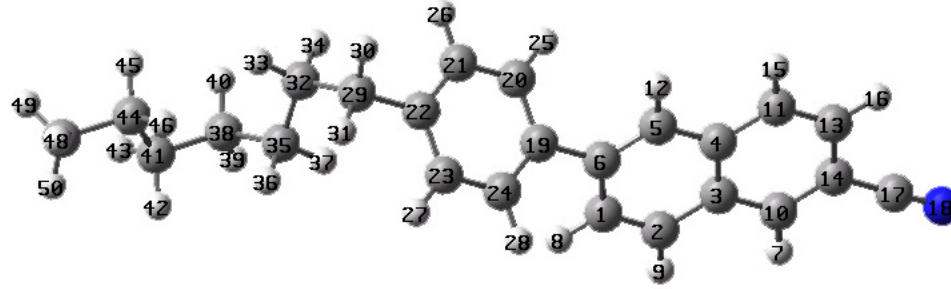
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å ^o) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å ^o) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å ^o) | CCC (^o) | Fenil Halkalarının Pozisyonları (^o) | Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å ^o) | Alkil zincirinin Fenil Halkasına göre pozisyonu (^o) | Alkil Zincirinin zik zak yapısı (^o) |
|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------|---|--|---|---|
| PM3 | 1.160 | 1.425 | 1.376 | 121.03 | 47.56 | 1.469 | -179.97 | -179.98 |
| AM1 | 1.164 | 1.422 | 1.381 | 120.38 | 40.51 | 1.462 | 179.56 | 179.93 |
| HF/3-21G | 1.140 | 1.420 | 1.360 | 120.27 | 50.38 | 1.480 | 179.11 | -67.70 |
| HF/6-31G* | 1.137 | 1.440 | 1.360 | 120.64 | 44.51 | 1.480 | 179.60 | -65.92 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.164 | 1.430 | 1.380 | 120.19 | 36.86 | 1.480 | 179.22 | -66.22 |



Şekil 5.41 6CFSN' nin geometrik yapısı

Çizelge 5.41 6CFSN molekülüne ait geometrik parametreler

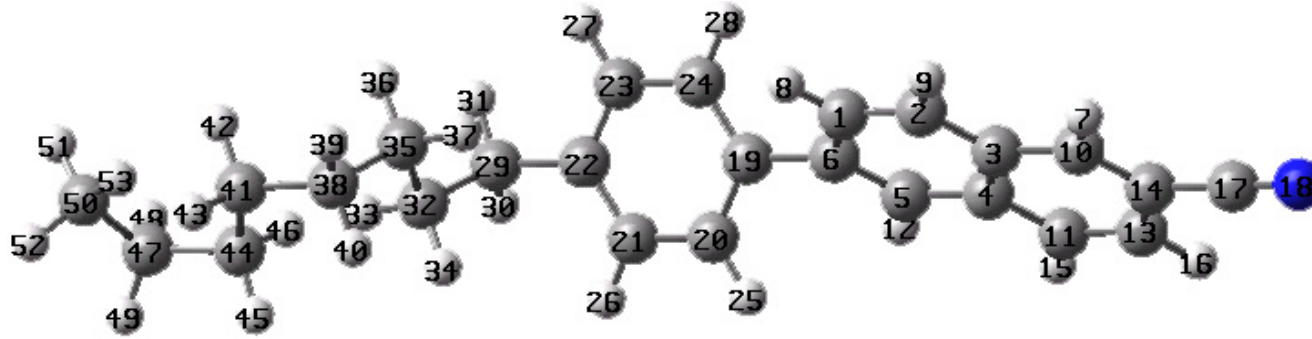
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å°) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å°) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å°) | CCC (°) | Fenil Halkalarının Pozisyonları (°) | Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å°) | Alkil zincirinin Fenil Halkasına göre pozisyonu (°) |
|------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------|------------|--|--|--|
| PM3 | 1.160 | 1.425 | 1.376 | 121.02 | 47.61 | 1.469 | -179.96 |
| AM1 | 1.164 | 1.422 | 1.381 | 120.38 | 40.48 | 1.462 | 179.58 |
| HF/3-21G | 1.140 | 1.420 | 1.360 | 120.27 | 50.36 | 1.480 | 179.10 |
| HF/6-31G* | 1.137 | 1.440 | 1.360 | 120.58 | 44.55 | 1.480 | -179.57 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.164 | 1.430 | 1.380 | 120.30 | 36.95 | 1.480 | -179.20 |



Şekil 5.42 7CFSN' nin geometrik yapısı

Çizelge 5.42 7CFSN molekülüne ait geometrik parametreler

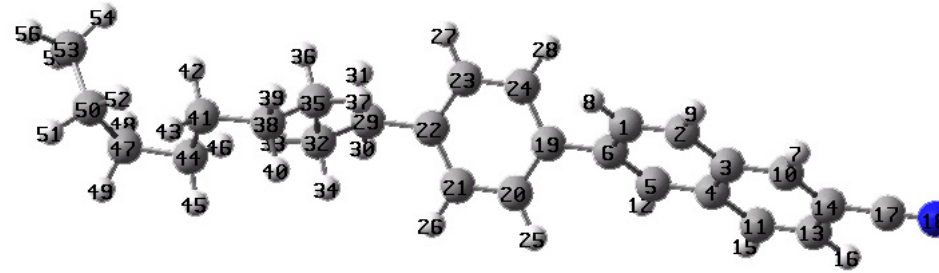
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å°) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å°) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å°) | CCC (°) | Fenil Halkalarının Pozisyonları (°) | Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å°) | Alkil zincirinin Fenil Halkasına göre pozisyonu (°) |
|------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------|------------|--|--|--|
| PM3 | 1.160 | 1.425 | 1.376 | 121.03 | 47.74 | 1.469 | 179.69 |
| AM1 | 1.164 | 1.422 | 1.381 | 120.38 | 40.48 | 1.462 | 179.58 |
| HF/3-21G | 1.140 | 1.420 | 1.410 | 120.26 | 50.05 | 1.480 | -179.21 |
| HF/6-31G* | 1.137 | 1.440 | 1.420 | 120.58 | 44.25 | 1.480 | -179.66 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.164 | 1.430 | 1.420 | 120.19 | 36.54 | 1.480 | -179.49 |



Şekil 5.43 8CFSN' nin geometrik yapısı

Çizelge 5.43 8CFSN molekülüne ait geometrik parametreler

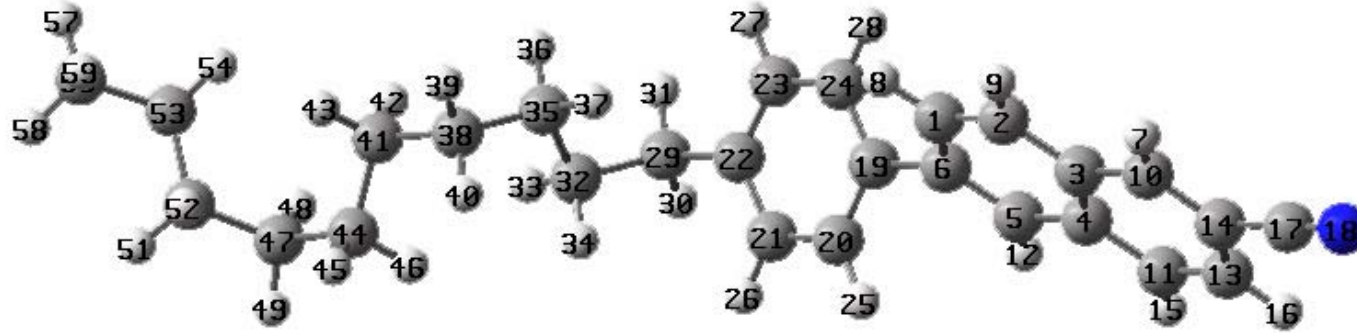
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å°) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å°) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å°) | CCC (°) | Fenil Halkalarının Pozisyonları (°) | Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å°) | Alkil zincirinin Fenil Halkasına göre pozisyonu (°) |
|------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------|------------|--|--|--|
| PM3 | 1.160 | 1.425 | 1.376 | 121.03 | 47.72 | 1.469 | -179.99 |
| AM1 | 1.164 | 1.422 | 1.381 | 120.38 | 40.64 | 1.462 | -179.77 |
| HF/3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.410 | 120.23 | 50.07 | 1.480 | -179.25 |
| HF/6-31G* | 1.137 | 1.440 | 1.360 | 120.64 | 44.54 | 1.480 | 179.63 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.164 | 1.430 | 1.420 | 120.29 | 36.42 | 1.480 | -179.33 |



Şekil 5.44 9CFSN' nin geometrik yapısı

Çizelge 5.44 9CFSN molekülüne ait geometrik parametreler

| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å°) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å°) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å°) | CCC (°) | Fenil Halkalarının Pozisyonları (°) | Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å°) | Alkil zincirinin Fenil Halkasına göre pozisyonu (°) |
|------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------|------------|---|--|--|
| PM3 | 1.160 | 1.425 | 1.376 | 121.03 | -139.31 | 1.469 | 179.72 |
| AM1 | 1.164 | 1.422 | 1.381 | 120.38 | 40.65 | 1.462 | -179.77 |
| HF/3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.410 | 120.43 | 50.07 | 1.480 | -179.24 |
| HF/6-31G* | 1.137 | 1.440 | 1.420 | 120.60 | 44.26 | 1.480 | -179.72 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.162 | 1.420 | 1.380 | 120.37 | 48.02 | 1.480 | -179.18 |



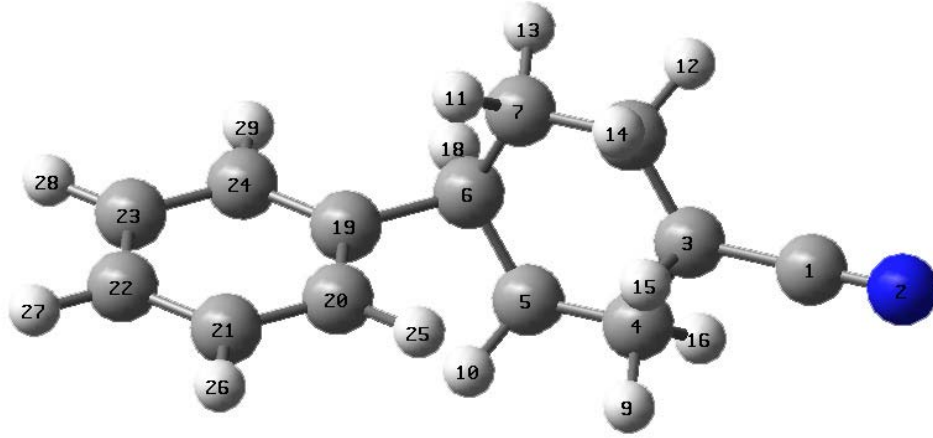
Şekil 5.45 10CFSN' nin geometrik yapısı

Çizelge 5.45 10CFSN molekülüne ait geometrik parametreler

| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å ^o) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å ^o) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å ^o) | CCC (^o) | Fenil Halkalarının Pozisyonları (^o) | Fenil Halkaları arasındaki uzaklık (Å ^o) | Alkil zincirinin Fenil Halkasına göre pozisyonu (^o) | Alkil Zincirinin zik zak yapısı (^o) |
|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------|---|--|--|--|
| PM3 | 1.160 | 1.425 | 1.376 | 121.03 | 47.71 | 1.469 | 179.72 | -179.96 |
| AM1 | 1.164 | 1.422 | 1.381 | 120.38 | 40.51 | 1.462 | 179.59 | -179.96 |
| HF/3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.410 | 120.23 | 50.07 | 1.480 | -179.25 | -177.14 |
| HF/6-31G* | 1.137 | 1.430 | 1.360 | 120.64 | 44.55 | 1.480 | 179.63 | -63.44 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.164 | 1.430 | 1.420 | 120.19 | 35.80 | 1.480 | 1.164 | -175.40 |

5.2.6 1-(4-n-Alkilfenil)-4-siyanosikloheksan (nCFSH)

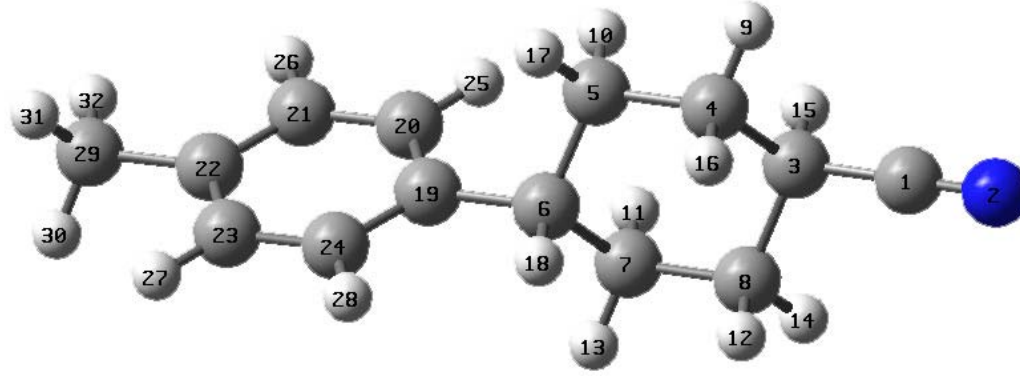
Çizelge 5.46-56 de gösterildiği gibi, alkil zincir uzunluğunun C-N ve C-C bağlarına hiçbir etkisi bulunmamaktadır. Hekzil halkası ile fenil halkasının birbirlerine göre yaptıkları dihedral açı eklenen her alkil grubu için birbirinden çok farklı sonuçlar vermektedir. Bu sonuç alkil grubundaki karbon sayısının moleküler geometriyi doğrudan etkilediğini göstermektedir. Siyano grubu sadece bağlı olduğu hekzil halkası ile konjugasyona girer ve sonuç olarak C-N ve C-C bağ uzunlukları bu seride de değişmemiştir. 5CFSH molekülü için $-C5-C4-C3-C2$ dihedral açısı -179.95° olarak hesaplanmıştır. Bu açı 10CFSN molekülü için fazla değişmemiş, -175.72° olarak bulunmuştur. Bu değerler alkil zincir uzunluğunun $-C_{10}H_{21}$ oluncaya kadar zikzak yapısının değiştirmedeğini göstermektedir.



Şekil 5.46 0CFSH' nin geometrik yapısı

Çizelge 5.46 0CFSH molekülüne ait geometrik parametreler

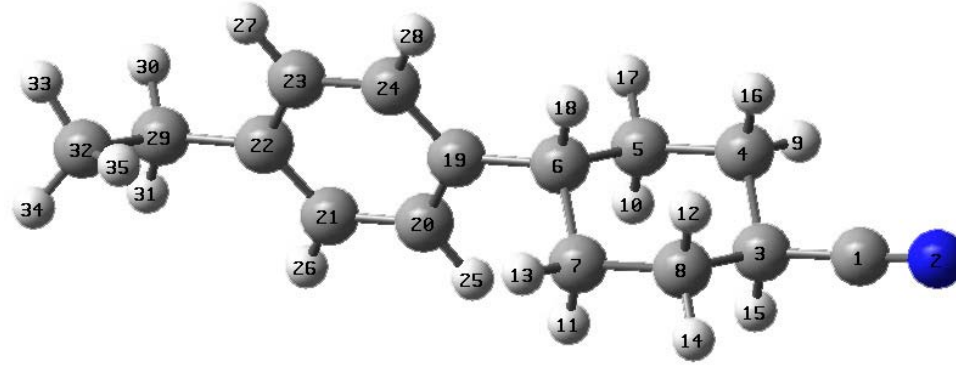
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å ^o) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å ^o) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å ^o) | CCC (°) | Fenil Halkası ile Hekzil halkasının birbirine göre pozisyonu (°) | Fenil Halkası ile Hekzil Halkası arasındaki uzaklık (Å ^o) |
|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|------------|---|--|
| PM3 | 1.159 | 1.532 | 1.532 | 110.55 | -118.42 | 1.503 |
| AM1 | 1.163 | 1.452 | 1.526 | 110.54 | 118.44 | 1.495 |
| HF/3-21G | 1.140 | 1.460 | 1.540 | 110.22 | 118.21 | 1.520 |
| HF/6-31G* | 1.136 | 1.470 | 1.530 | 109.95 | 55.86 | 1.530 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.150 | 1.460 | 1.540 | 109.82 | 53.02 | 1.530 |



Şekil 5.47 1CFSH' nin geometrik yapısı

Çizelge 5.47 1CFSH molekülüne ait geometrik parametreler

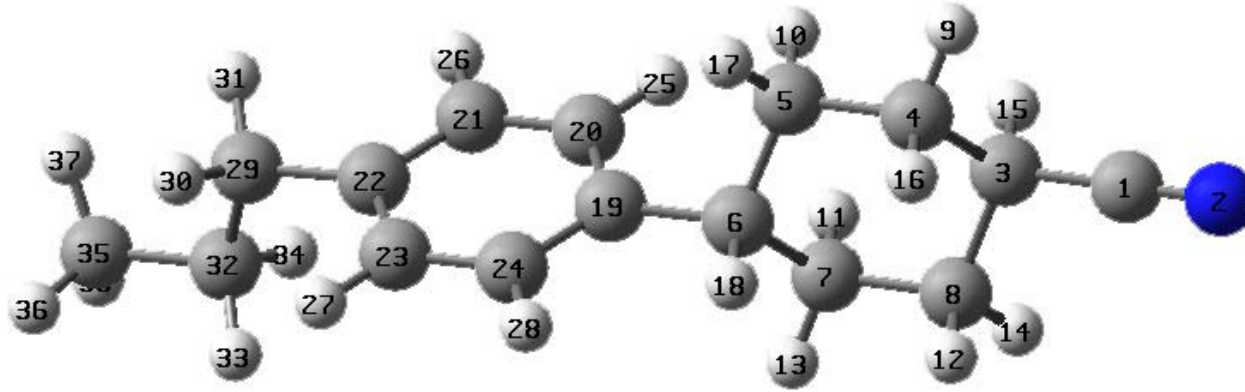
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å ^o) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å ^o) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å ^o) | CCC (^o) | Fenil Halkası ile Hekzil halkasının birbirine göre pozisyonu (^o) | Fenil Halkası ile Hekzil Halkası arasındaki uzaklık (Å ^o) | Alkil zincirinin Fenil halkasına göre pozisyonu (^o) |
|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------|--|--|---|
| PM3 | 1.159 | 1.456 | 1.532 | 110.55 | 118.56 | 1.503 | 179.28 |
| AM1 | 1.163 | 1.452 | 1.526 | 110.54 | -118.36 | 1.495 | 179.29 |
| HF/3-21G | 1.140 | 1.460 | 1.540 | 110.34 | 118.19 | 1.520 | -179.98 |
| HF/6-31G* | 1.136 | 1.470 | 1.530 | 111.20 | 62.67 | 1.510 | 179.98 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.162 | 1.460 | 1.540 | 110.91 | -117.49 | 1.520 | -179.98 |



Şekil 5.48 2CFSH' nin geometrik yapısı

Çizelge 5.48 2CFSH molekülüne ait geometrik parametreler

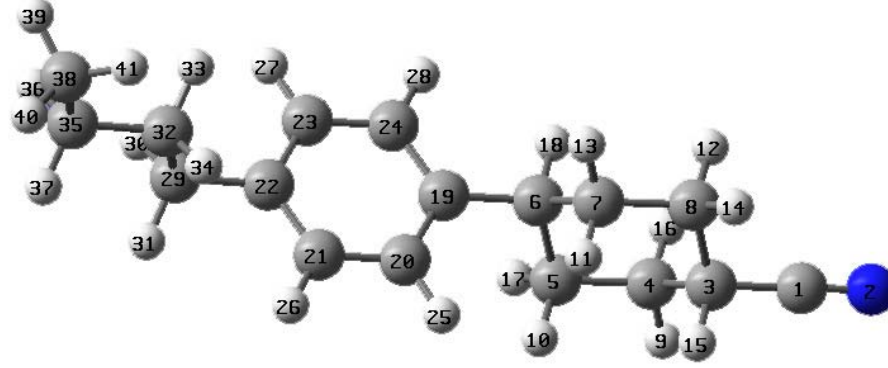
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å ^o) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å ^o) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å ^o) | CCC (^o) | Fenil Halkası ile Hekzil halkasının birbirine göre pozisyonu (^o) | Fenil Halkası ile Hekzil Halkası arasındaki uzaklık (Å ^o) | Alkil zincirinin Fenil halkasına göre pozisyonu (^o) |
|--------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------|--|--|---|
| PM3 | 1.159 | 1.456 | 1.532 | 110.55 | 179.72 | 1.503 | 179.75 |
| AM1 | 1.163 | 1.452 | 1.526 | 110.54 | -118.36 | 1.495 | -179.93 |
| HF/3-21G | 1.140 | 1.460 | 1.540 | 110.21 | 110.21 | 1.520 | 178.03 |
| HF/6-31G* | 1.136 | 1.476 | 1.530 | 111.19 | -62.51 | 1.530 | -178.45 |
| DFT/B3LYP/6- | 1.159 | 1.456 | 1.532 | 110.55 | 179.72 | 1.503 | 179.75 |



Şekil 5.49 3CFSH' nin geometrik yapısı

Çizelge 5.49 3CFSH molekülüne ait geometrik parametreler

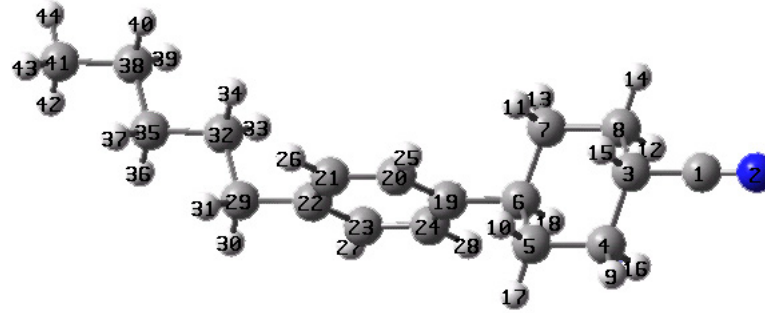
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å ⁰) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å ⁰) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å ⁰) | CCC (°) | Fenil Halkası ile Hekzil halkasının birbirine göre pozisyonu (°) | Fenil Halkası ile Hekzil Halkası arasındaki uzaklık (Å ⁰) | Alkil zincirinin Fenil halkasına göre pozisyonu (°) |
|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|------------|---|--|--|
| PM3 | 1.159 | 1.456 | 1.532 | 110.55 | -118.37 | 1.503 | 179.82 |
| AM1 | 1.163 | 1.452 | 1.526 | 110.54 | -118.45 | 1.495 | -179.87 |
| HF/3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.360 | 110.21 | 50.39 | 1.480 | 179.02 |
| HF/6-31G* | 1.136 | 1.470 | 1.530 | 109.95 | -62.52 | 1.530 | -178.44 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.161 | 1.460 | 1.540 | 111.04 | -61.62 | 1.510 | -178.12 |



Şekil 5.50 4CFSH' nin geometrik yapısı

Çizelge 5.50 4CFSH molekülüne ait geometrik parametreler

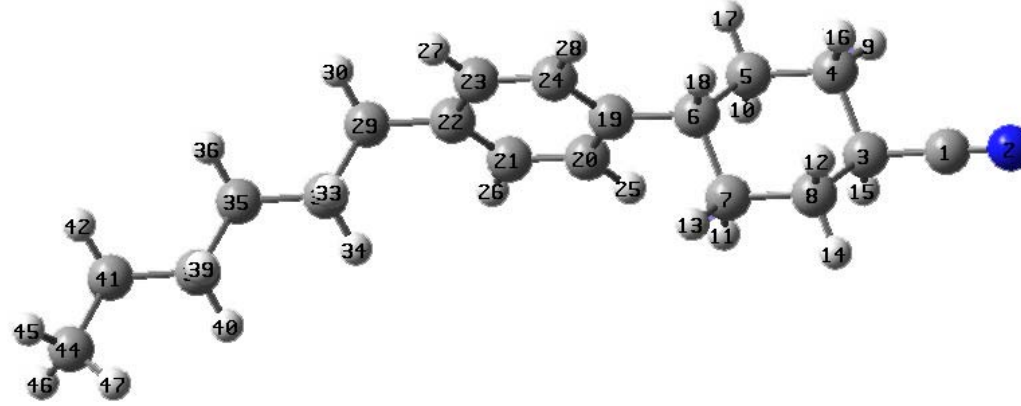
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å ⁰) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å ⁰) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å ⁰) | CCC (°) | Fenil Halkası ile Hekzil halkasının birbirine göre pozisyonu (°) | Fenil Halkası ile Hekzil Halkası arasındaki uzaklık (Å ⁰) | Alkil zincirinin Fenil halkasına göre pozisyonu (°) |
|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|------------|---|--|--|
| PM3 | 1.159 | 1.457 | 1.529 | 110.41 | -27.35 | 1.506 | -179.88 |
| AM1 | 1.163 | 1.453 | 1.525 | 110.01 | -3.53 | 1.497 | 179.69 |
| HF/3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.360 | 120.31 | 50.39 | 1.480 | 179.03 |
| HF/6-31G* | 1.136 | 1.470 | 1.530 | 111.34 | -62.53 | 1.530 | -178.46 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.150 | 1.460 | 1.540 | 110.92 | -63.34 | 1.510 | -177.90 |



Şekil 5.51 5CFSH' nin geometrik yapısı

Çizelge 5.51 5CFSH molekülüne ait geometrik parametreler

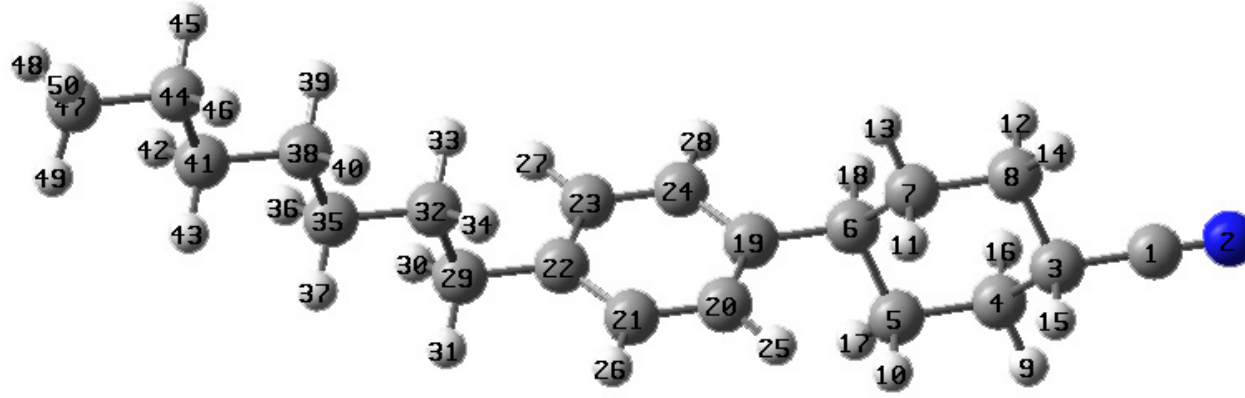
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å ⁰) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å ⁰) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å ⁰) | CCC (°) | Fenil Halkası ile Hekzil halkasının birbirine göre pozisyonu (°) | Fenil Halkası ile Hekzil Halkası arasındaki uzaklık (Å ⁰) | Alkil zincirinin Fenil halkasına göre pozisyonu (°) | Alkil Zincirinin zik zak yapısı (°) |
|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|------------|---|--|--|---|
| PM3 | 1.159 | 1.456 | 1.532 | 110.55 | -27.35 | 1.503 | -179.84 | -179.95 |
| AM1 | 1.163 | 1.452 | 1.526 | 110.54 | 118.46 | 1.495 | 179.86 | -179.88 |
| HF/3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.360 | 120.31 | 50.38 | 1.480 | 179.11 | 180.00 |
| HF/6-31G* | 1.136 | 1.470 | 1.510 | 111.19 | 55.86 | 1.530 | -178.48 | -179.99 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.161 | 1.460 | 1.540 | 111.04 | -63.39 | 1.510 | 177.85 | -179.80 |



Şekil 5.52 6CFSH' nin geometrik yapısı

Çizelge 5.52 6CFSH molekülüne ait geometrik parametreler

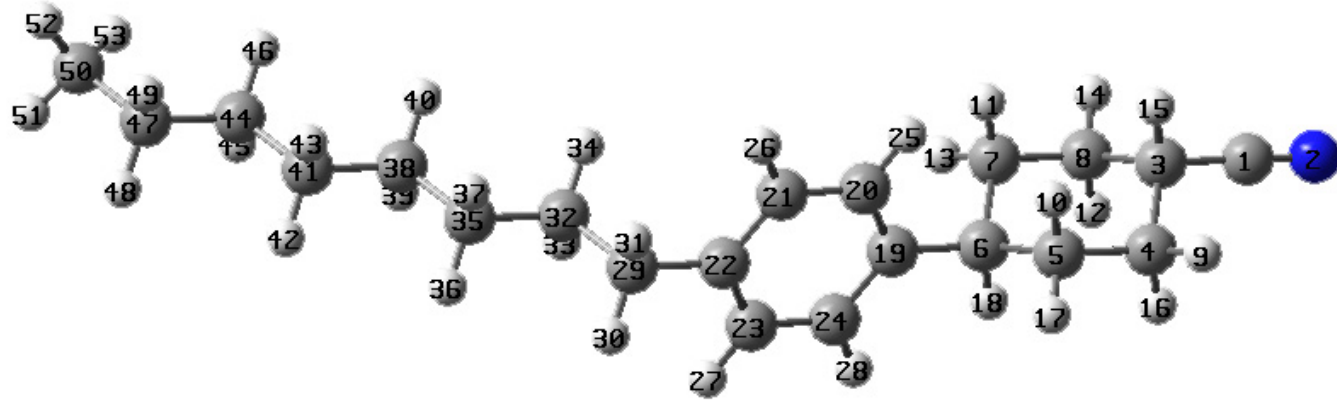
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å ⁰) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å ⁰) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å ⁰) | CCC (⁰) | Fenil Halkası ile Hekzil halkasının birbirine göre pozisyonu (⁰) | Fenil Halkası ile Hekzil Halkası arasındaki uzaklık (Å ⁰) | Alkil zincirinin Fenil halkasına göre pozisyonu (⁰) |
|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------|--|--|---|
| PM3 | 1.159 | 1.455 | 1.532 | 110.40 | -98.45 | 1.503 | -179.98 |
| AM1 | 1.163 | 1.452 | 1.526 | 110.87 | 118.46 | 1.495 | -179.63 |
| HF/3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.360 | 120.31 | 50.36 | 1.480 | 179.10 |
| HF/6-31G* | 1.136 | 1.470 | 1.530 | 111.19 | -62.30 | 1.510 | 178.46 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.161 | 1.460 | 1.540 | 110.92 | -117.65 | 1.510 | 178.17 |



Şekil 5.53 7CFSH' nin geometrik yapısı

Çizelge 5.53 7CFSH molekülüne ait geometrik parametreler

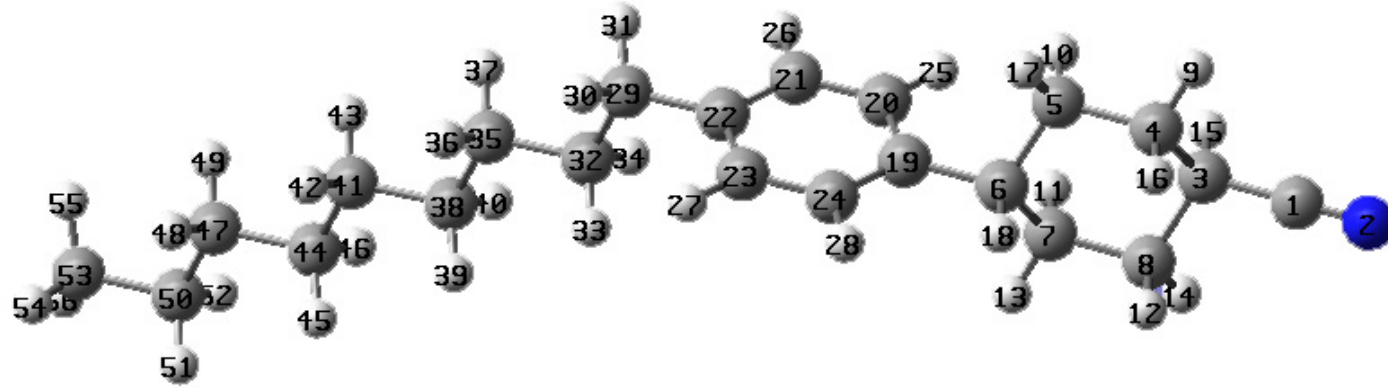
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å ⁰) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å ⁰) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å ⁰) | CCC (°) | Fenil Halkası ile Hekzil halkasının birbirine göre pozisyonu (°) | Fenil Halkası ile Hekzil Halkası arasındaki uzaklık (Å ⁰) | Alkil zincirinin Fenil halkasına göre pozisyonu (°) |
|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|------------|---|--|--|
| PM3 | 1.159 | 1.455 | 1.532 | 110.55 | 118.46 | 1.503 | 179.88 |
| AM1 | 1.163 | 1.452 | 1.526 | 110.54 | 118.61 | 1.495 | -179.63 |
| HF/3-21G | 1.140 | 1.410 | 1.360 | 120.26 | 50.36 | 1.480 | 179.10 |
| HF/6-31G* | 1.136 | 1.470 | 1.530 | 111.33 | 117.69 | 1.510 | -178.46 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.161 | 1.460 | 1.540 | 110.93 | -116.60 | 1.510 | 178.40 |



Şekil 5.54 8CFSH' nin geometrik yapısı

Çizelge 5.54 8CFSH molekülüne ait geometrik parametreler

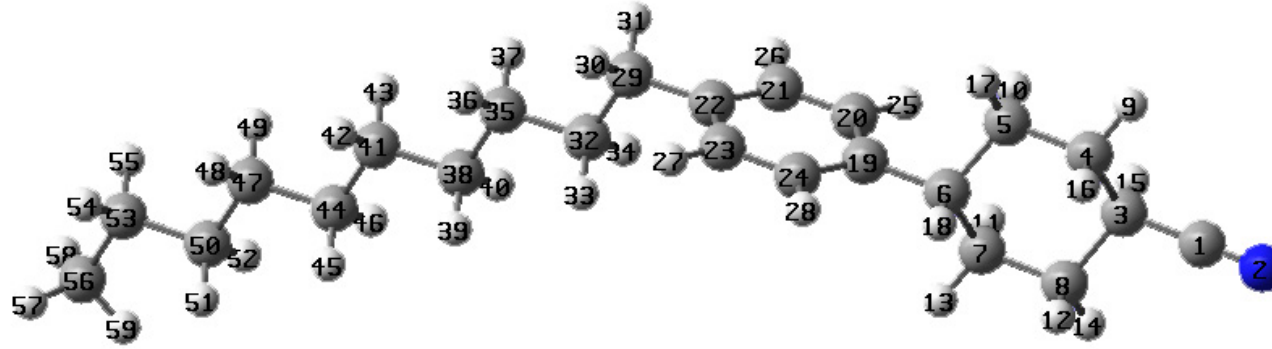
| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å ^o) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å ^o) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å ^o) | CCC (^o) | Fenil Halkası ile Hekzil halkasının birbirine göre pozisyonu (^o) | Fenil Halkası ile Hekzil Halkası arasındaki uzaklık (Å ^o) | Alkil zincirinin Fenil halkasına göre pozisyonu (^o) |
|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------|--|--|---|
| PM3 | 1.159 | 1.455 | 1.532 | 110.54 | 61.54 | 1.503 | 179.85 |
| AM1 | 1.163 | 1.452 | 1.526 | 110.54 | 118.48 | 1.495 | 179.64 |
| HF/3-21G | 1.140 | 1.420 | 1.410 | 120.26 | 50.07 | 1.480 | -179.25 |
| HF/6-31G* | 1.136 | 1.470 | 1.530 | 111.19 | 62.76 | 1.510 | -178.47 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.150 | 1.460 | 1.540 | 111.08 | -115.13 | 1.510 | -115.30 |



Şekil 5.55 9CFSH' nin geometrik yapısı

Çizelge 5.55 9CFSH molekülüne ait geometrik parametreler

| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å°) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å°) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å°) | CCC (°) | Fenil Halkası ile Hekzil halkasının birbirine göre pozisyonu (°) | Fenil Halkası ile Hekzil Halkası arasındaki uzaklık (Å°) | Alkil zincirinin Fenil halkasına göre pozisyonu (°) |
|---------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------|------------|---|---|--|
| PM3 | 1.159 | 1.457 | 1.529 | 110.37 | -31.39 | 1.506 | -179.90 |
| AM1 | 1.163 | 1.453 | 1.525 | 110.02 | -3.36 | 1.495 | 179.64 |
| HF/3-21G | 1.141 | 1.420 | 1.410 | 120.43 | 50.07 | 1.480 | -179.24 |
| HF/6-31G* | 1.136 | 1.470 | 1.530 | 111.34 | -62.52 | 1.510 | -178.46 |
| DFT/B3LYP/6- | 1.161 | 1.460 | 1.540 | 111.08 | -114.55 | 1.510 | 178.94 |



Şekil 5.56 10CFSH' nin geometrik yapısı

Çizelge 5.56 10CFSH molekülüne ait geometrik parametreler

| YÖNTEM | $r_{C(1)N(2)}$ (Å°) | $r_{C(1)C(3)}$ (Å°) | $r_{C(3)C(4)}^{benz}$ (Å°) | CCC (°) | Fenil Halkası ile Hekzil halkasının birbirine göre pozisyonu (°) | Fenil Halkası ile Hekzil Halkası arasındaki uzaklık (Å°) | Alkil zincirinin Fenil halkasına göre pozisyonu (°) | Alkil Zincirinin zik zak yapısı (°) |
|-------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------|------------|---|---|--|---|
| PM3 | 1.159 | 1.455 | 1.532 | 110.55 | -118.46 | 1.503 | -179.84 | 175.72 |
| AM1 | 1.163 | 1.453 | 1.527 | 110.02 | -75.30 | 1.495 | -179.62 | 179.89 |
| HF/3-21G | 1.140 | 1.410 | 1.400 | 120.43 | -117.87 | 1.480 | -179.24 | 180.00 |
| HF/6-31G* | 1.136 | 1.470 | 1.530 | 111.34 | -62.52 | 1.510 | -178.46 | 180.00 |
| DFT/B3LYP/6-31G* | 1.161 | 1.460 | 1.540 | 111.02 | 115.49 | 1.510 | 177.54 | 179.68 |

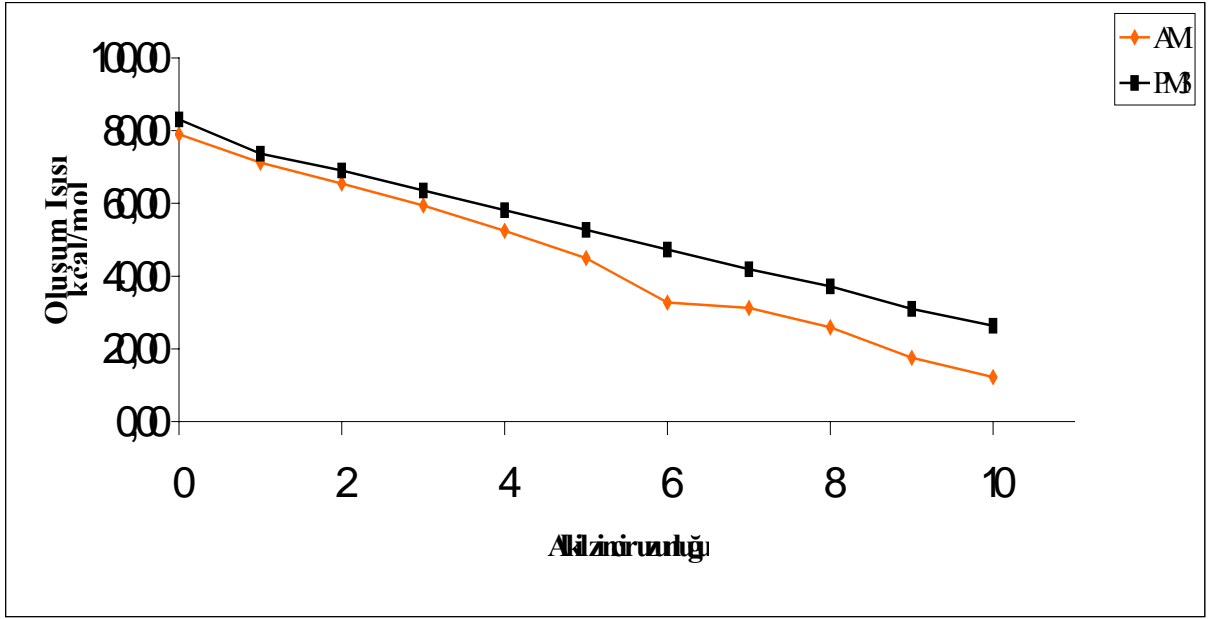
5.3 Enerji Parametreleri

5.3.1 Oluşum ısıları ve Toplam Enerji

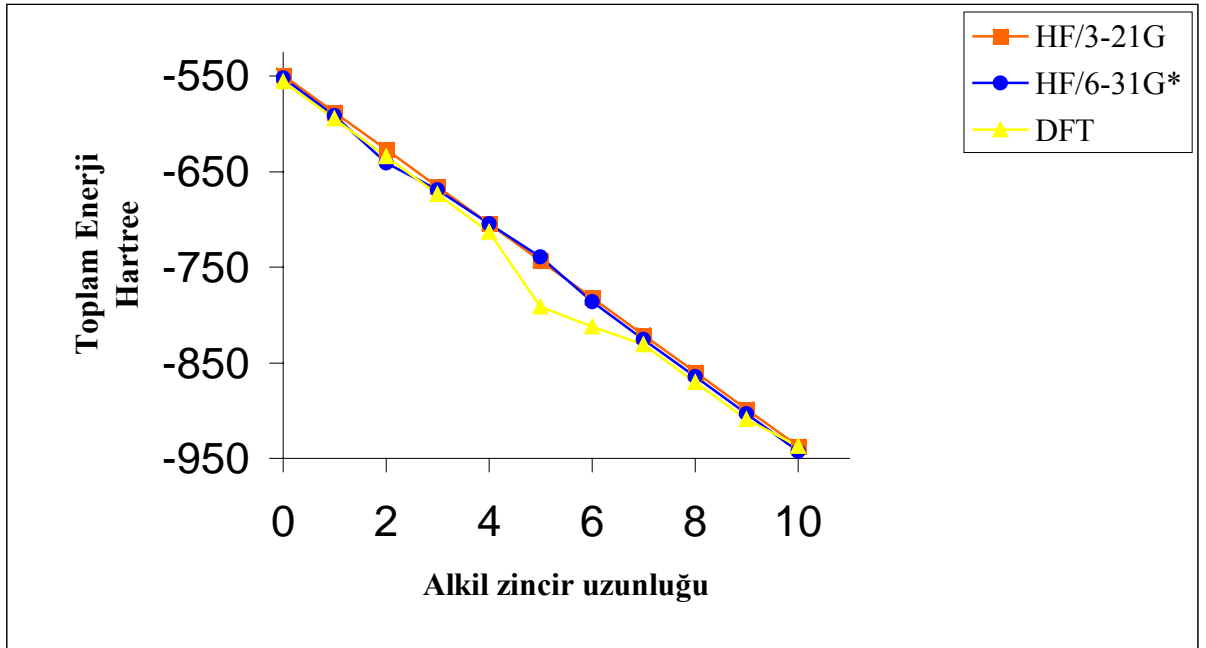
Yarı-ampirik PM3 ve AM1 yöntemleri sonunda incelenen her molekülün oluşum ısıları ΔH_f , ab initio ve DFT yöntemleri ile ise moleküllerin toplam enerjileri E hesaplanmıştır. Hesaplama sonuçları Çizelge 5.57-61 de gösterilmiştir.

Çizelge 5.57 nCSB serisine ait oluşum ısıları ve toplam enerjiler

| C_nH_{2n+1} | ΔH_f (kcal/mol) | | | E (Hartree) | |
|----------------------------------|-------------------------|--------|--------------|-------------|------------------|
| | AM1 | PM3 | HF/3-21G | HF/6-31G* | DFT/B3LYP/6-31G* |
| -H | 78.979 | 83.081 | -548.907336 | -551.989867 | -555.550018 |
| -CH ₃ | 71.239 | 73.623 | -587.728418 | -591.027267 | -594.868442 |
| -C ₂ H ₅ | 65.469 | 69.006 | -626.545438 | -641.035269 | -634.182000 |
| -C ₃ H ₇ | 59.439 | 63.519 | -665.364412 | -669.094265 | -673.484739 |
| -C ₄ H ₉ | 52.469 | 58.107 | -704.183544 | -704.183544 | -712.807689 |
| -C ₅ H ₁₁ | 44.898 | 52.685 | -743.002668 | -739.283635 | -791.437231 |
| -C ₆ H ₁₃ | 32.762 | 47.266 | -781.821781 | -786.200981 | -812.457636 |
| -C ₇ H ₁₅ | 31.205 | 41.845 | -820.640893 | -825.235680 | -830.750935 |
| -C ₈ H ₁₇ | 25.917 | 37.185 | -859.460003 | -864.270377 | -870.058961 |
| -C ₉ H ₁₉ | 17.527 | 31.003 | -898.279112 | -903.305073 | -909.376390 |
| -C ₁₀ H ₂₁ | 12.22 | 26.349 | -937.0982208 | -942.339768 | -937.092940 |



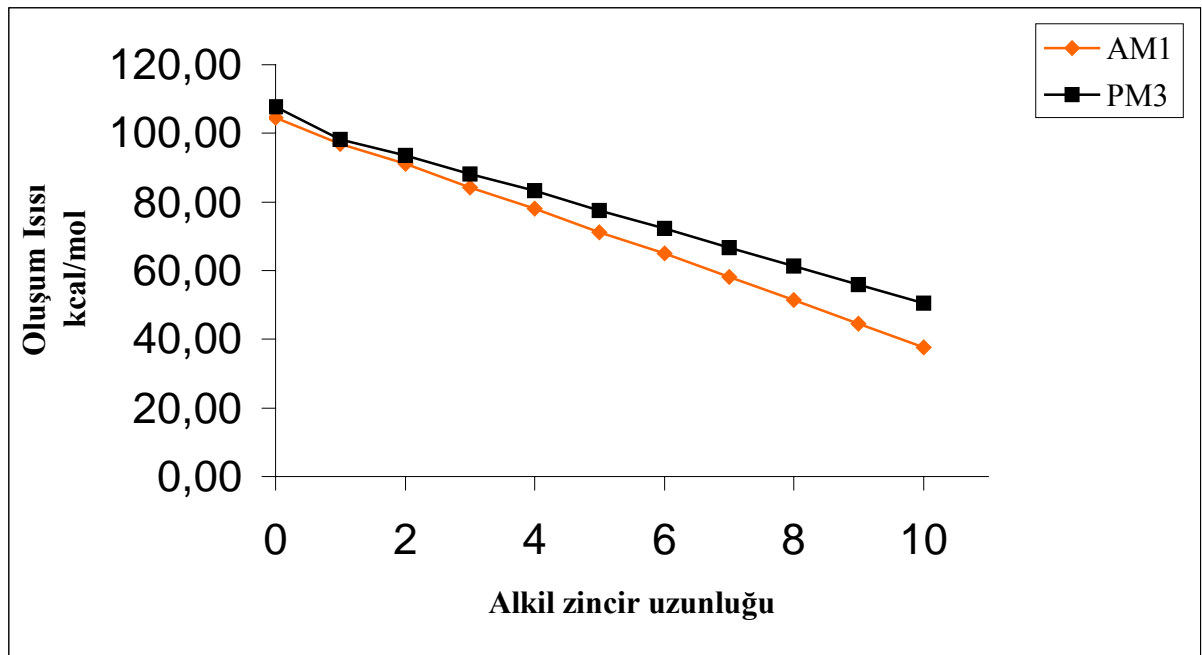
Şekil 5.58 nCSB'e ait oluşum ısısı grafiği



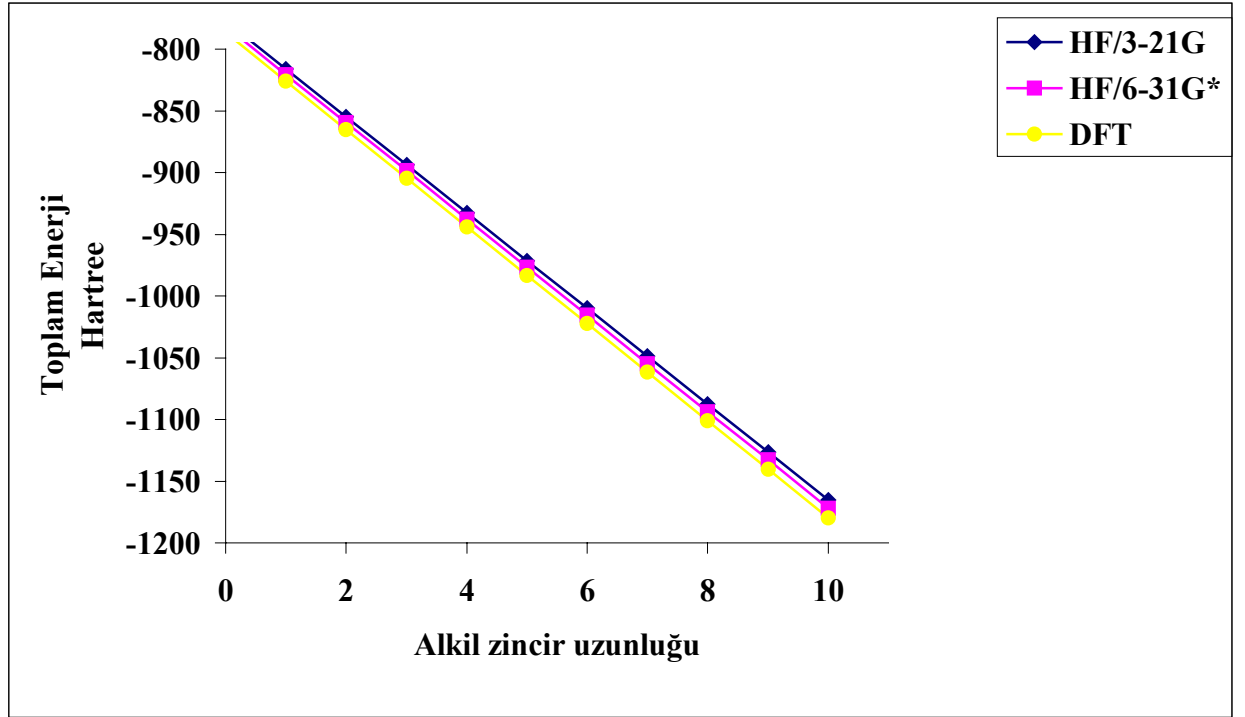
Şekil 5.59 nCSB'e ait toplam enerji grafiği

Çizelge 5.58 nCST serisine ait oluşum ısıları ve toplam enerjiler

| C_nH_{2n+1} | ΔH_f (kcal/mol) | | | E (Hartree) | |
|----------------------------------|-------------------------|---------|-------------|-------------|------------------|
| | AM1 | PM3 | HF/3-21G | HF/6-31G* | DFT/B3LYP/6-31G* |
| -H | 104.523 | 107.668 | -777.176578 | -781.540823 | -786.607674 |
| -CH ₃ | 96.814 | 98.243 | -815.997513 | -820.578065 | -825.916035 |
| -C ₂ H ₅ | 91.044 | 93.620 | -854.817347 | -859.612685 | -865.239518 |
| -C ₃ H ₇ | 84.157 | 88.129 | -893.636732 | -898.647664 | -904.553575 |
| -C ₄ H ₉ | 78.017 | 83.208 | -932.455822 | -937.682350 | -943.867289 |
| -C ₅ H ₁₁ | 71.185 | 77.453 | -971.274951 | -976.717060 | -983.181018 |
| -C ₆ H ₁₃ | 65.058 | 72.277 | -1010.09300 | -1015.75176 | -1022.48807 |
| -C ₇ H ₁₅ | 58.224 | 66.786 | -1048.91317 | -1054.78645 | -1061.80849 |
| -C ₈ H ₁₇ | 51.376 | 61.275 | -1087.73227 | -1093.82115 | -1101.12217 |
| -C ₉ H ₁₉ | 44.529 | 55.852 | -1126.55138 | -1132.85584 | -1140.43587 |
| -C ₁₀ H ₂₁ | 37.681 | 50.430 | -1165.37049 | -1171.89054 | -1179.74956 |



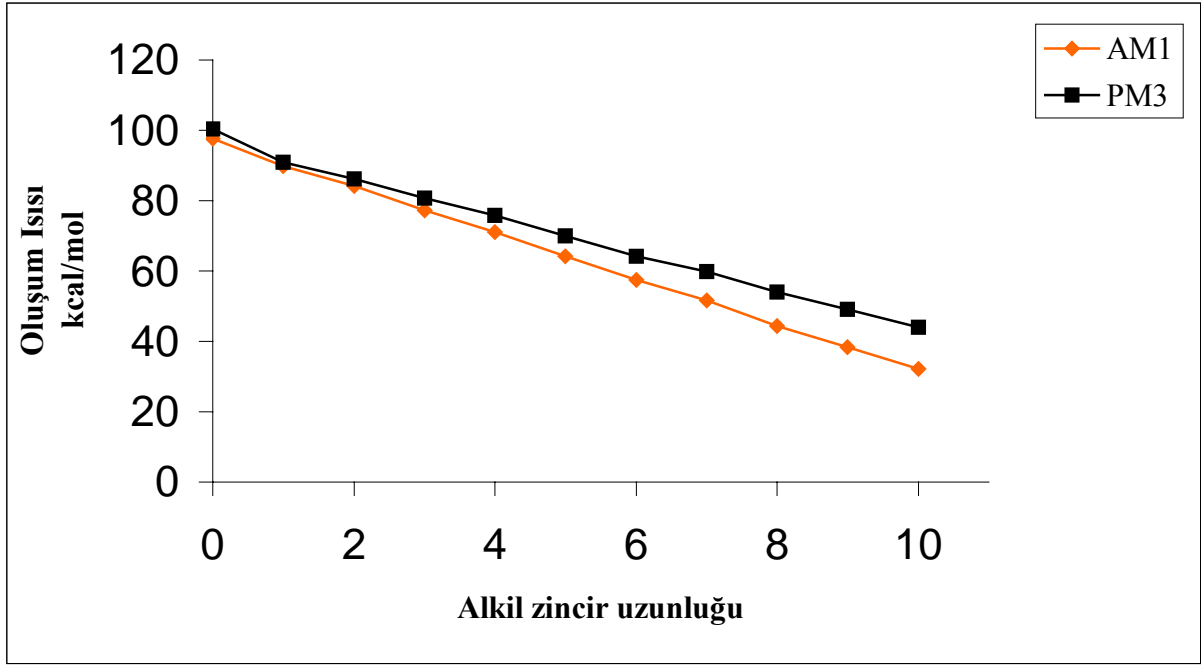
Şekil 5.60 nCST'e ait oluşum ısıları grafiği



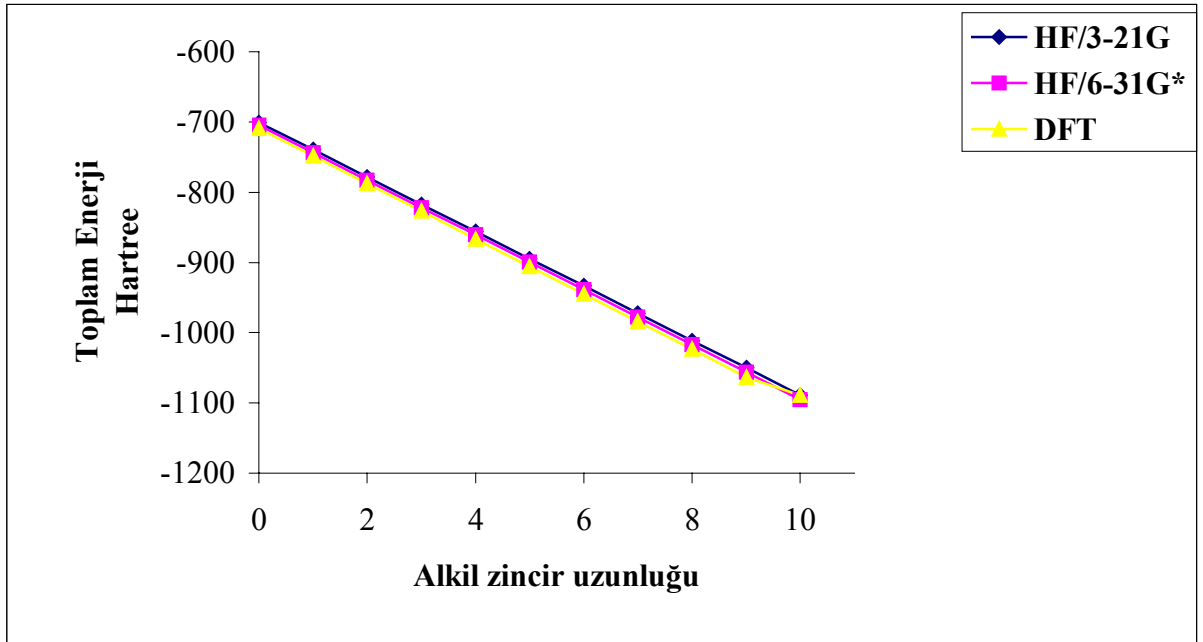
Şekil 5.61 nCST'e ait toplam enerji grafiği

Çizelge 5.59 nCSN serisine ait oluşum ısıları ve toplam enerjiler

| C_nH_{2n+1} | ΔH_f (kcal/mol) | | E (Hartree) | | |
|----------------------------------|-------------------------|---------|-------------|-------------|--------------|
| | AM1 | PM3 | HF/3-21G | HF/6-31G* | DFT/B3LYP/6- |
| -H | 97.617 | 100.338 | -700.703681 | -704.641827 | -709.194090 |
| -CH ₃ | 89.858 | 90.840 | -739.525316 | -743.679807 | -748.512789 |
| -C ₂ H ₅ | 84.098 | 86.249 | -778.344775 | -782.714025 | -787.826063 |
| -C ₃ H ₇ | 77.217 | 80.762 | -817.164137 | -821.748966 | -827.140073 |
| -C ₄ H ₉ | 71.076 | 75.834 | -855.983235 | -860.783661 | -866.453778 |
| -C ₅ H ₁₁ | 64.244 | 70.075 | -894.802365 | -899.818373 | -905.767521 |
| -C ₆ H ₁₃ | 57.397 | 64.165 | -933.621477 | -938.853074 | -945.081296 |
| -C ₇ H ₁₅ | 51.650 | 59.732 | -972.440587 | -977.887773 | -984.394989 |
| -C ₈ H ₁₇ | 44.428 | 53.996 | -1011.25969 | -1016.92246 | -1023.69972 |
| -C ₉ H ₁₉ | 38.303 | 49.068 | -1050.07880 | -1055.95716 | -1063.02240 |
| -C ₁₀ H ₂₁ | 32.205 | 44.022 | -1088.89791 | -1094.99185 | -1088.89791 |



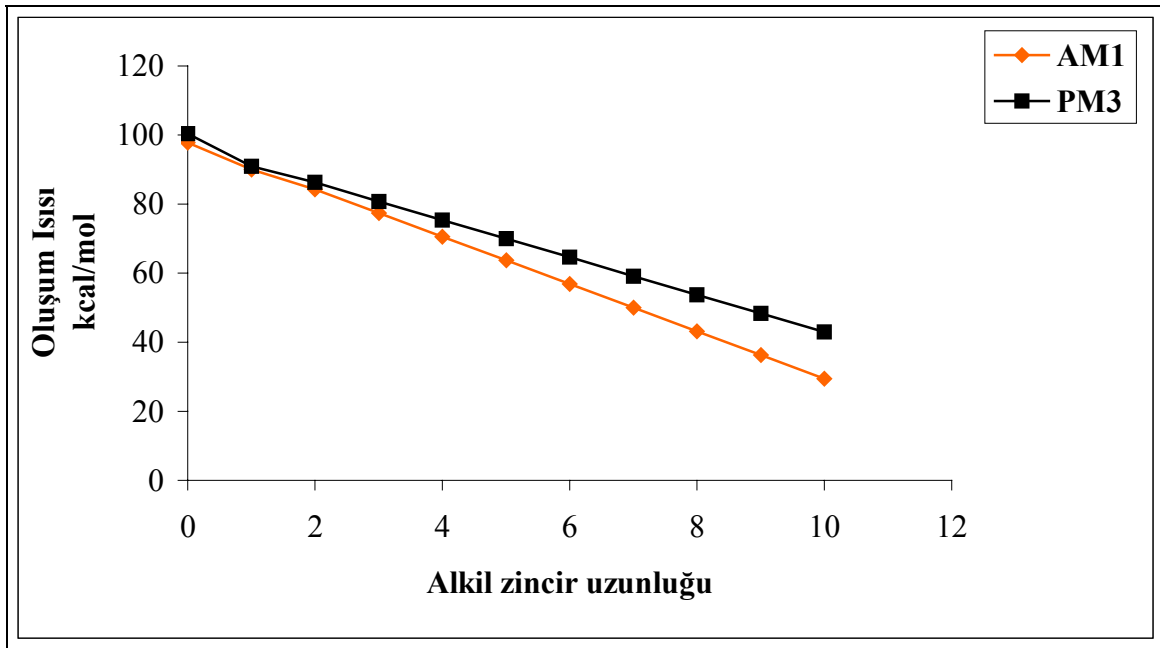
Şekil 5.62 nCSN'e ait oluşum ısısı grafiği



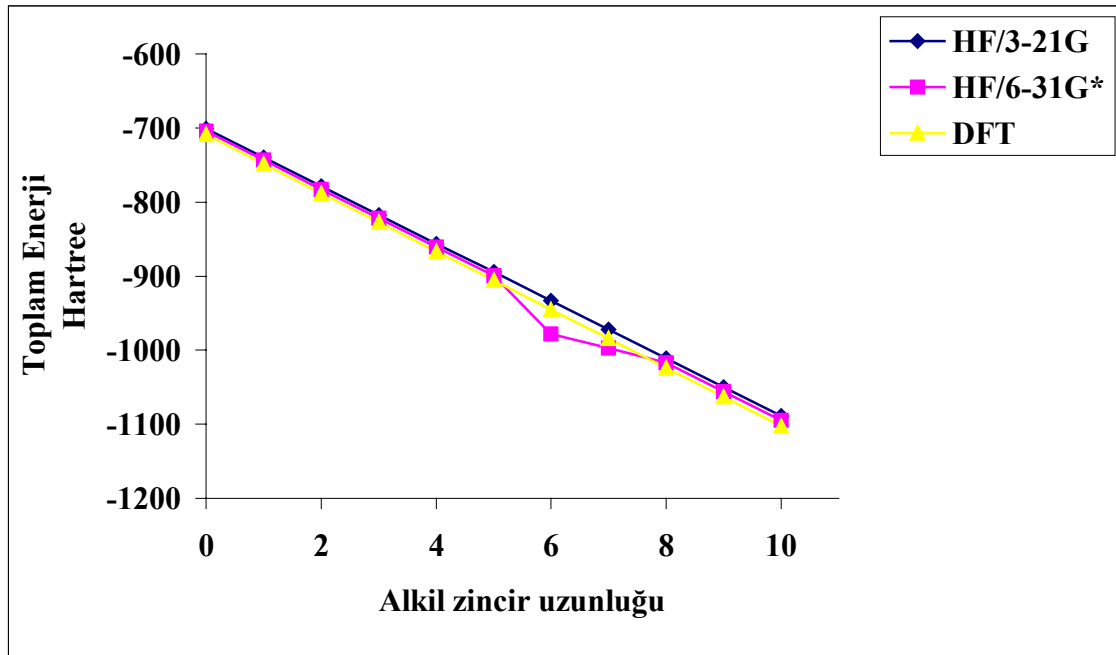
Şekil 5.63 nCSN'e ait toplam enerji grafiği

Çizelge 5.60 nCFSN serisine ait oluşum ısıları ve toplam enerjiler

| C_nH_{2n+1} | ΔH_f (kcal/mol) | | E (Hartree) | | |
|----------------------------------|-------------------------|---------|-------------|-------------|--------------|
| | AM1 | PM3 | HF/3-21G | HF/6-31G* | DFT/B3LYP/6- |
| -H | 97.727 | 100.361 | -700.703607 | -704.641769 | -709.193958 |
| -CH ₃ | 90.003 | 90.920 | -739.524625 | -743.679093 | -748.512301 |
| -C ₂ H ₅ | 84.232 | 86.300 | -778.341636 | -782.713707 | -787.824192 |
| -C ₃ H ₇ | 77.347 | 80.811 | -817.163357 | -821.747677 | -827.139097 |
| -C ₄ H ₉ | 70.508 | 75.399 | -855.982476 | -860.782309 | -866.452770 |
| -C ₅ H ₁₁ | 63.660 | 69.976 | -894.800324 | -899.815352 | -905.765129 |
| -C ₆ H ₁₃ | 56.814 | 64.557 | -933.614983 | -977.880179 | -945.074698 |
| -C ₇ H ₁₅ | 49.967 | 59.136 | -972.434169 | -997.312569 | -984.388708 |
| -C ₈ H ₁₇ | 43.120 | 53.715 | -1011.25192 | -1016.91313 | -1023.70090 |
| -C ₉ H ₁₉ | 36.273 | 48.294 | -1050.06650 | -1055.94322 | -1062.99498 |
| -C ₁₀ H ₂₁ | 29.425 | 42.873 | -1088.88581 | -1094.97798 | -1102.31919 |



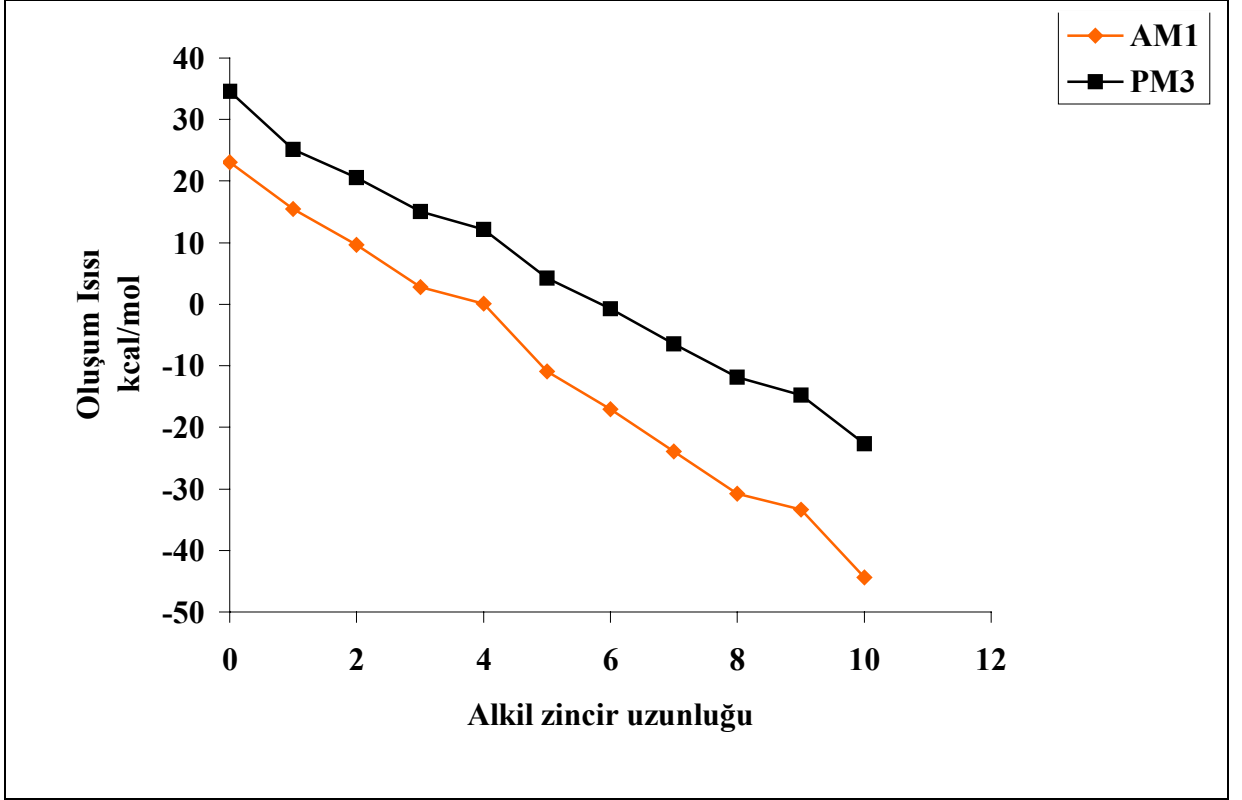
Şekil 5.64 nCFSN'e ait oluşum ısıları grafiği



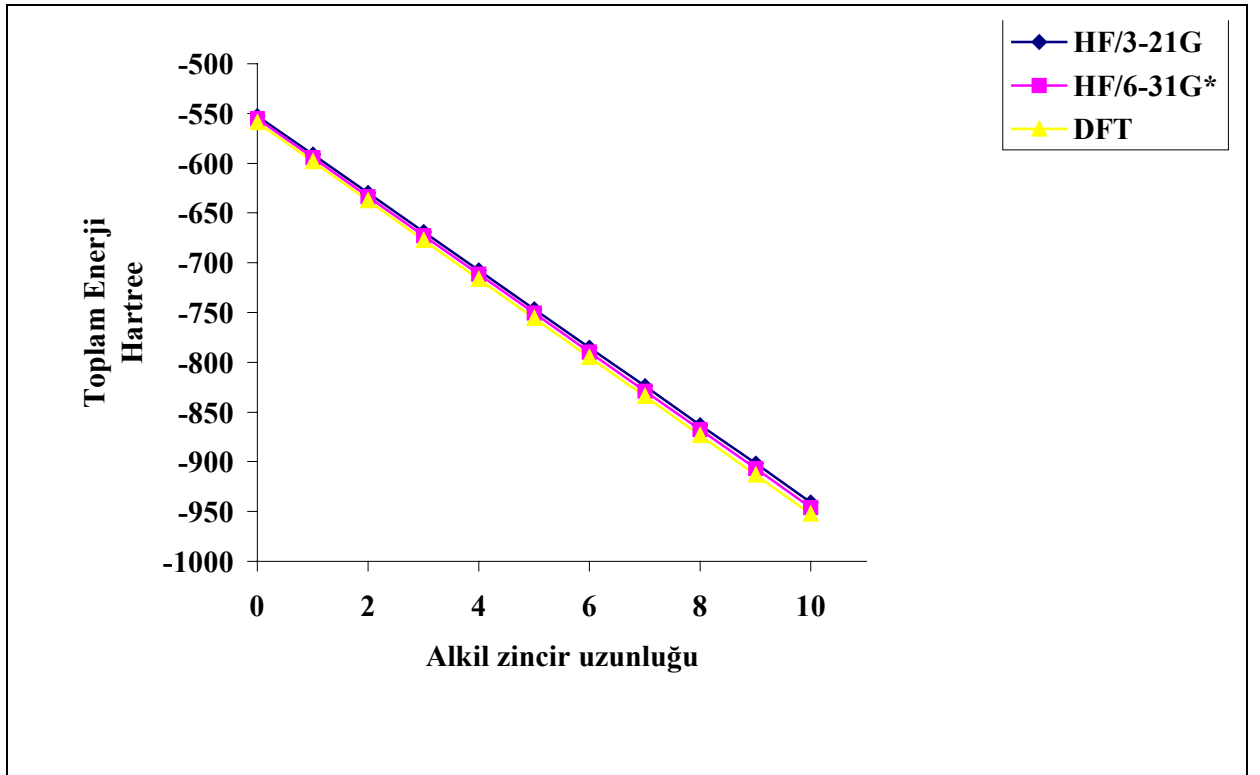
Şekil 5.65 nCFSN'e ait toplam enerji grafiği

Çizelge 5.61 nCFSH serisine ait oluşum ısıları ve toplam enerjiler

| C_nH_{2n+1} | ΔH_f (kcal/mol) | | E (Hartree) | | |
|----------------------------------|-------------------------|---------|-------------|-------------|------------------|
| | AM1 | PM3 | HF/3-21G | HF/6-31G* | DFT/B3LYP/6-31G* |
| -H | 23.087 | 34.569 | -552.403328 | -555.470295 | -559.154255 |
| -CH ₃ | 15.427 | 25.168 | -591.224068 | -594.525180 | -598.488053 |
| -C ₂ H ₅ | 9.679 | 20.538 | -630.043920 | -633.559842 | -637.801771 |
| -C ₃ H ₇ | 2.789 | 15.047 | -668.863304 | -672.594818 | -677.115759 |
| -C ₄ H ₉ | 0.129 | 12.146 | -707.682388 | -711.629500 | -716.429446 |
| -C ₅ H ₁₁ | -10.898 | 4.211 | -746.501516 | -750.664208 | -755.743232 |
| -C ₆ H ₁₃ | -17.057 | -0.695 | -785.320625 | -789.698907 | -795.056971 |
| -C ₇ H ₁₅ | -23.895 | -6.442 | -824.139734 | -828.733604 | -834.370661 |
| -C ₈ H ₁₇ | -30.741 | -11.862 | -862.958842 | -867.768299 | -873.684343 |
| -C ₉ H ₁₉ | -33.407 | -14.774 | -901.777950 | -906.802994 | -912.998064 |
| -C ₁₀ H ₂₁ | -44.436 | -22.708 | -940.597057 | -945.837688 | -952.311804 |



Şekil 5.66 nCFSH'e ait oluşum ısısı grafiği



Şekil 5.67 nCFSH'e ait toplam enerji grafiği

Çekirdek yapıya C_nH_{2n+1} eklenmesi oluşum ısısını ve toplam enerjiyi azaltmaktadır. Çekirdek yapıya bir hidrojen eklendiğindeki oluşum ısısı hidrojen yerine $-CH_3$ grubunun girmesi ile 10.0 kcal/mol kadar azalmaktadır. Bundan sonra ilave edilen her $-CH_3$ grubu başına azalma miktarı yaklaşık 5.0 kcal/mol olmaktadır. Yani alkil zinciri yapıya termodinamik açıdan bir dayanıklılık sağlamaktadır. Yarı-ampirik yöntemler PM3 ve AM1'a göre, termodinamik açıdan seriler birbirleri ile kıyaslandığında en dayanıklı moleküllerin nCFSH serisine ait olduğu daha sonra nCSB serisinin geldiği, nCSN ve nCFSN serilerinin hemen hemen termodinamik açıdan aynı derecede dayanıklı olduğu, nCST serisinin ise en yüksek enerjiye sahip olduğu görülmektedir. Ab initio HF sonuçlarına göre ise nCST serisinin toplam enerjisinin en düşük, nCFSH ve nCSB serilerinin enerjilerinin ise en yüksek olduğu görülmektedir. DFT ve HF sonuçlarının özellikle aynı temel set 6-31G* kullanılarak elde edilen sonuçların birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. DFT elektron korelasyonunu hesaba kattığından sonuç olarak, nCST serisinin termodinamik açıdan en dayanıklı seri olması beklenen bir sonuçtur. Çünkü bu seride konjugasyona giren bir siyano grubu dışında üç adet fenil halkası da bulunmaktadır. nCSN ve nCFSN serilerinde bulunan naftalin ünitesi konjugasyon nedeni ile bu moleküllere dayanıklılık kazandırmaktadır.

5.4 Sınır Orbital Enerjileri

5.4.1 Dolu olan en yüksek enerjili orbital enerjisi (E_{HOMO})

İncelenen 55 adet molekülün sınır orbital enerjileri E_{HOMO} ve E_{LUMO} değerleri Çizelge 5.62-71 de gösterilmiştir. Aynı çizelgeye ayrıca ΔE , iki sınır orbital enerjisi arasındaki fark da konulmuştur. Çizelge 5.62-71'deki değerler incelendiğinde, bütün serilerde kuyruk ünitesindeki $-CH_3$ gruplarının sayısı arttıkça, E_{HOMO} değerinin artmakta, molekülün giderek elektronik açıdan daha az dayanıklı hale geldiği görülmektedir. E_{HOMO} değerlerindeki artma miktarları kıyaslandığında, yarı-ampirik yöntemler için yaklaşık 0.1 eV civarında; HF ve DFT'de artma miktarının ortalama 0.05 eV olduğu görülmektedir.

5.4.2 Boş olan en düşük enerjili orbital enerjisi (E_{LUMO})

E_{LUMO} enerjileri de $-CH_3$ grubu sayılarının artması ile bir artış göstermektedir. Bu artma miktarı yarı-ampirik yöntemlerde 0.02 eV, ab initio HF ve DFT yöntemlerinde ise 0.02 eV civarında olmaktadır. En büyük değişim SV serisinde elde edilmiş, yarı-ampirik yöntemlerde artma miktarı 0.06 eV; ab initio HF ve DFT yöntemlerinde ise 0.006 eV civarında olmaktadır.

5.4.3 Optik ve Fotokimyasal Dayanıklılık Ölçüsü (ΔE)

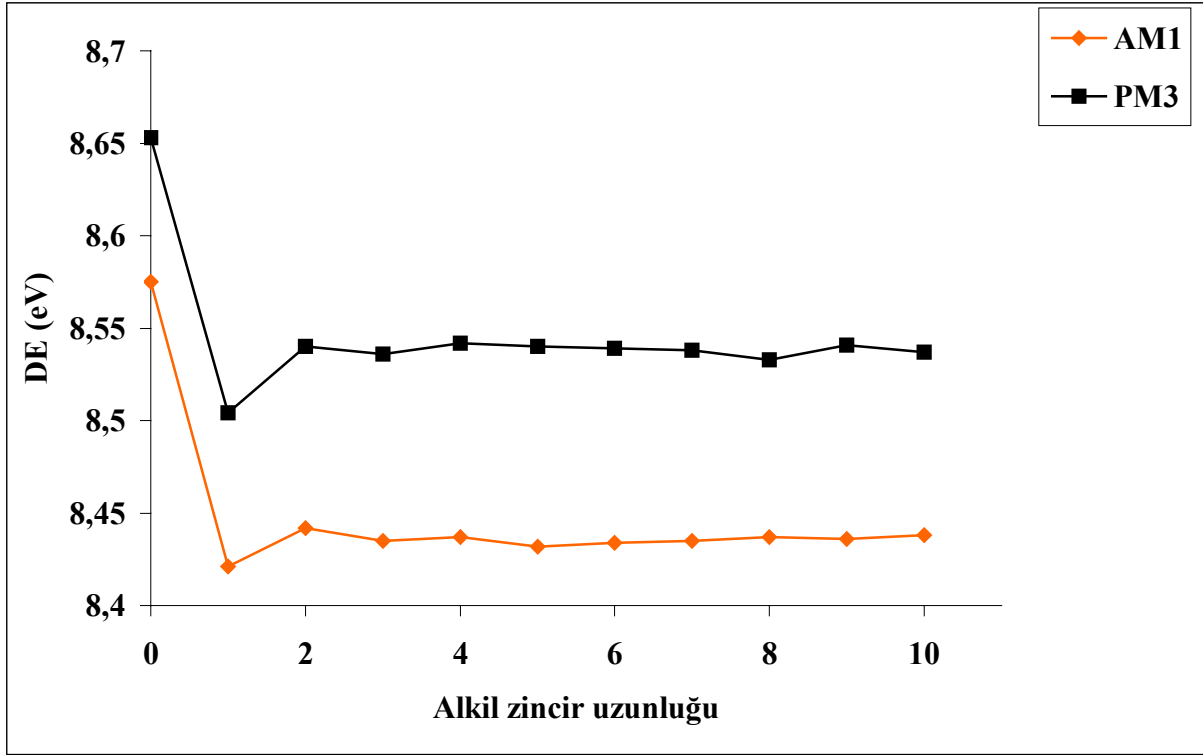
Moleküllerin optik ve fotokimyasal dayanıklılıklarını belirlemek amacı ile sınır orbital enerjileri arasındaki fark (ΔE) hesaplanmış ve Çizelge 5.62-71'de gösterilmiştir. ΔE değerlerinden görüldüğü gibi kuyruk ünitesinin uzaması ΔE 'yi azaltmaktadır. Böylece molekülün fotokimyasal ve optikçe dayanıklılığı azalır. Azalma miktarı incelenirse yarı-ampirik yöntemlerin sonuçlarına göre 0.6-0.3 eV; ab initio HF ve DFT yöntemlerinde ise değişim miktarları çok daha az (0.002 –0.005 eV) arasındadır.

Çizelge 5.62 nCSB serisine ait yarı ampirik yöntemlere ilişkin sınır orbital enerjileri

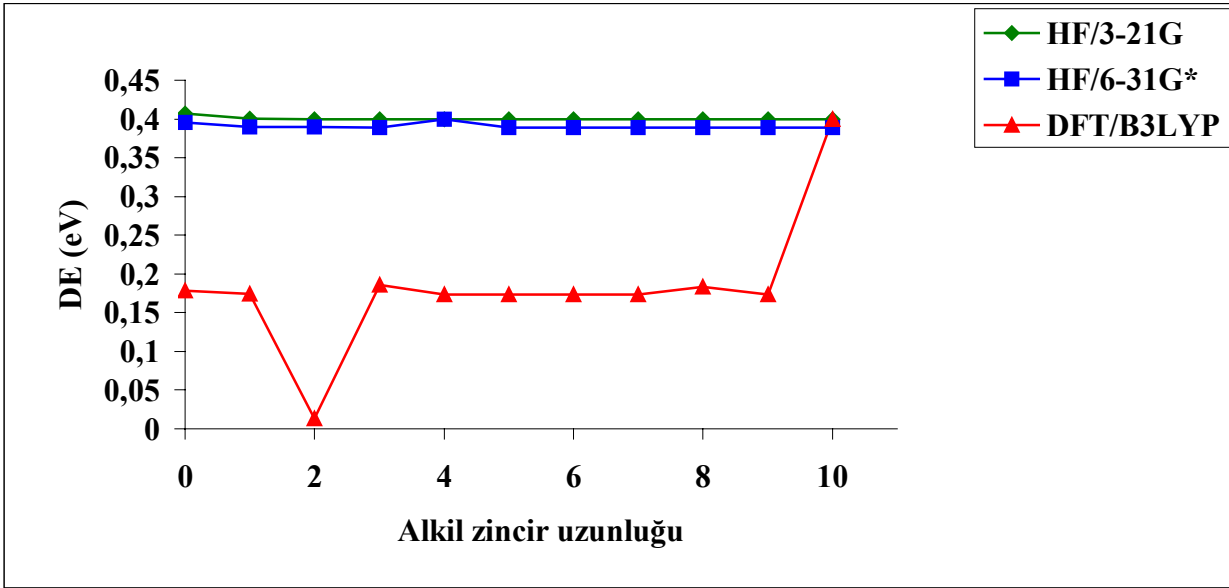
| C_nH_{2n+1} | AM1 (eV) | | | PM3 (eV) | | |
|----------------------------------|--------------|--------------|------------|--------------|--------------|------------|
| | $E_{(HOMO)}$ | $E_{(LUMO)}$ | ΔE | $E_{(HOMO)}$ | $E_{(LUMO)}$ | ΔE |
| -H | -9.278 | -0.703 | 8.575 | -9.460 | -0.807 | 8.653 |
| -CH ₃ | -9.108 | -0.687 | 8.421 | -9.291 | -0.787 | 8.504 |
| -C ₂ H ₅ | -9.128 | -0.686 | 8.442 | -9.332 | -0.792 | 8.540 |
| -C ₃ H ₇ | -9.119 | -0.684 | 8.435 | -9.331 | -0.795 | 8.536 |
| -C ₄ H ₉ | -9.122 | -0.685 | 8.437 | -9.335 | -0.793 | 8.542 |
| -C ₅ H ₁₁ | -9.123 | -0.691 | 8.432 | -9.335 | -0.795 | 8.540 |
| -C ₆ H ₁₃ | -9.120 | -0.686 | 8.434 | -9.335 | -0.796 | 8.539 |
| -C ₇ H ₁₅ | -9.123 | -0.688 | 8.435 | -9.335 | -0.797 | 8.538 |
| -C ₈ H ₁₇ | -9.122 | -0.685 | 8.437 | -9.330 | -0.797 | 8.533 |
| -C ₉ H ₁₉ | -9.125 | -0.689 | 8.436 | -9.337 | -0.796 | 8.541 |
| -C ₁₀ H ₂₁ | -9.123 | -0.685 | 8.438 | -9.330 | -0.793 | 8.537 |

Çizelge 5.63 nCSB serisine ait ab initio yöntemlere ilişkin sınır orbital enerjileri

| C_nH_{2n+1} | HF/3-21G (eV) | | | HF/6-31G* (eV) | | | DFT/B3LYP/6-31G* (eV) | | |
|----------------------------------|---------------|--------------|------------|----------------|--------------|------------|-----------------------|--------------|------------|
| | $E_{(HOMO)}$ | $E_{(LUMO)}$ | ΔE | $E_{(HOMO)}$ | $E_{(LUMO)}$ | ΔE | $E_{(HOMO)}$ | $E_{(LUMO)}$ | ΔE |
| -H | -0.32767 | 0.07912 | 0.40679 | -0.31911 | 0.07626 | 0.39537 | -0.23991 | -0.06143 | 0.17848 |
| -CH ₃ | -0.31943 | 0.08096 | 0.40039 | -0.31141 | 0.07805 | 0.38946 | -0.23315 | -0.05924 | 0.17391 |
| -C ₂ H ₅ | -0.31838 | 0.08144 | 0.39982 | -0.31141 | 0.07805 | 0.38946 | -0.33916 | -0.32606 | 0.0131 |
| -C ₃ H ₇ | -0.31811 | 0.08159 | 0.3997 | -0.31013 | 0.07869 | 0.38882 | -0.23637 | -0.05020 | 0.18617 |
| -C ₄ H ₉ | -0.31792 | 0.08170 | 0.39962 | -0.31792 | 0.08170 | 0.39962 | -0.23167 | -0.05840 | 0.17327 |
| -C ₅ H ₁₁ | -0.31783 | 0.08175 | 0.39958 | -0.31045 | 0.07832 | 0.38877 | -0.23217 | -0.05900 | 0.17317 |
| -C ₆ H ₁₃ | -0.31777 | 0.08179 | 0.39956 | -0.31036 | 0.07838 | 0.38874 | -0.23217 | -0.05900 | 0.17317 |
| -C ₇ H ₁₅ | -0.31773 | 0.08182 | 0.39955 | -0.31031 | 0.07840 | 0.38871 | -0.23209 | -0.05903 | 0.17306 |
| -C ₈ H ₁₇ | -0.31770 | 0.08183 | 0.39953 | -0.31027 | 0.07843 | 0.3887 | -0.23530 | -0.05192 | 0.18338 |
| -C ₉ H ₁₉ | -0.31768 | 0.08185 | 0.39953 | -0.31025 | 0.07844 | 0.38869 | -0.23143 | -0.05840 | 0.17303 |
| -C ₁₀ H ₂₁ | -0.31767 | 0.08186 | 0.39953 | -0.31023 | 0.07846 | 0.38869 | -0.31767 | 0.08186 | 0.39953 |



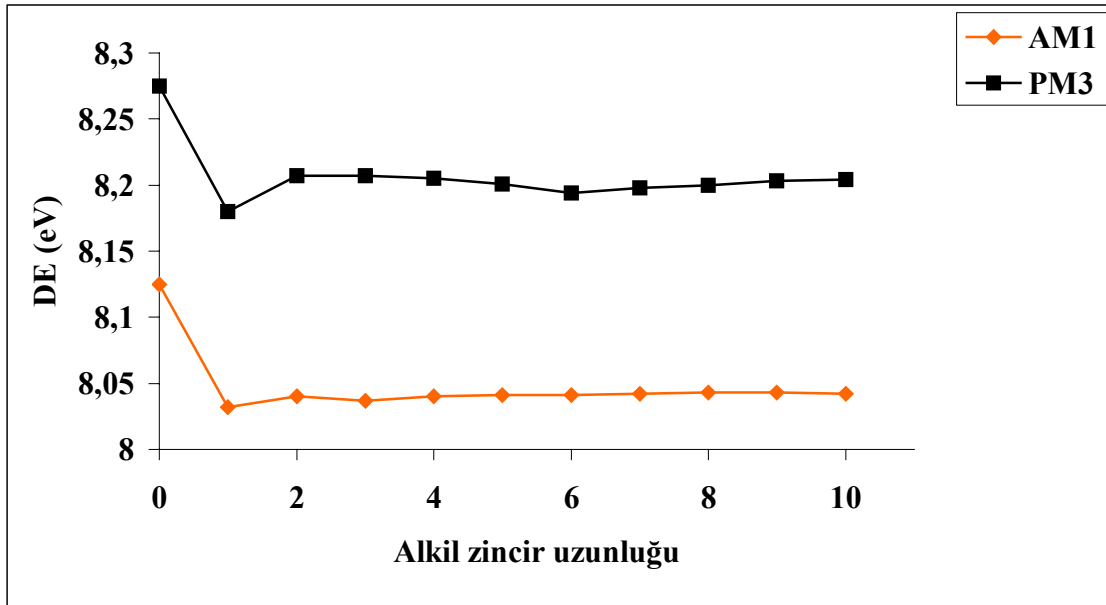
Şekil 5.68 nCSB'e ait yarı ampirik yöntemlere ilişkin ΔE grafiği



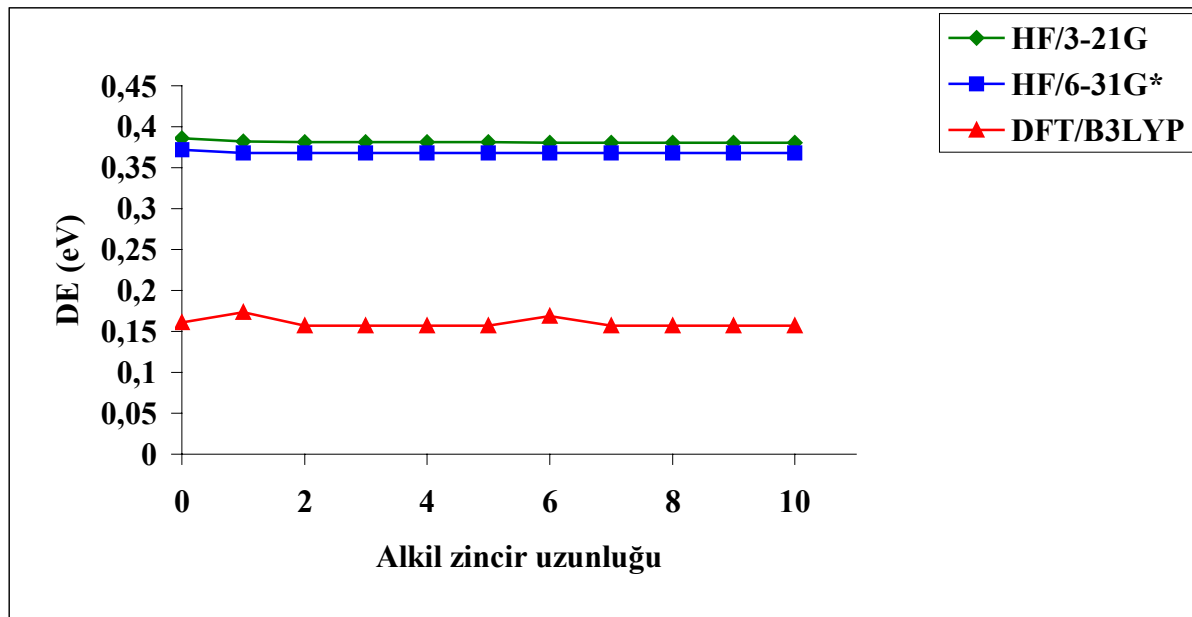
Şekil 5.69 nCSB'e ait ab initio yöntemlere ilişkin ΔE grafiği

Çizelge 5.64 nCST serisine ait yarı ampirik yöntemlere ilişkin sınır orbital enerjileri

| C_nH_{2n+1} | AM1 (eV) | | | PM3 (eV) | | |
|----------------------------------|--------------|--------------|------------|--------------|--------------|------------|
| | $E_{(HOMO)}$ | $E_{(LUMO)}$ | ΔE | $E_{(HOMO)}$ | $E_{(LUMO)}$ | ΔE |
| -H | -8.931 | -0.806 | 8.125 | -9.150 | -0.875 | 8.275 |
| -CH ₃ | -8.824 | -0.792 | 8.032 | -9.040 | -0.860 | 8.180 |
| -C ₂ H ₅ | -8.835 | -0.795 | 8.04 | -9.069 | -0.862 | 8.207 |
| -C ₃ H ₇ | -8.833 | -0.796 | 8.037 | -9.070 | -0.863 | 8.207 |
| -C ₄ H ₉ | -8.831 | -0.791 | 8.04 | -9.066 | -0.861 | 8.205 |
| -C ₅ H ₁₁ | -8.833 | -0.792 | 8.041 | -9.063 | -0.862 | 8.201 |
| -C ₆ H ₁₃ | -8.832 | -0.791 | 8.041 | -9.059 | -0.865 | 8.194 |
| -C ₇ H ₁₅ | -8.833 | -0.791 | 8.042 | -9.062 | -0.864 | 8.198 |
| -C ₈ H ₁₇ | -8.833 | -0.790 | 8.043 | -9.063 | -0.863 | 8.200 |
| -C ₉ H ₁₉ | -8.833 | -0.790 | 8.043 | -9.065 | -0.862 | 8.203 |
| -C ₁₀ H ₂₁ | -8.833 | -0.791 | 8.042 | -9.065 | -0.861 | 8.204 |



Şekil 5.70 nCST'e ait yarı ampirik yöntemlere ilişkin ΔE grafiği



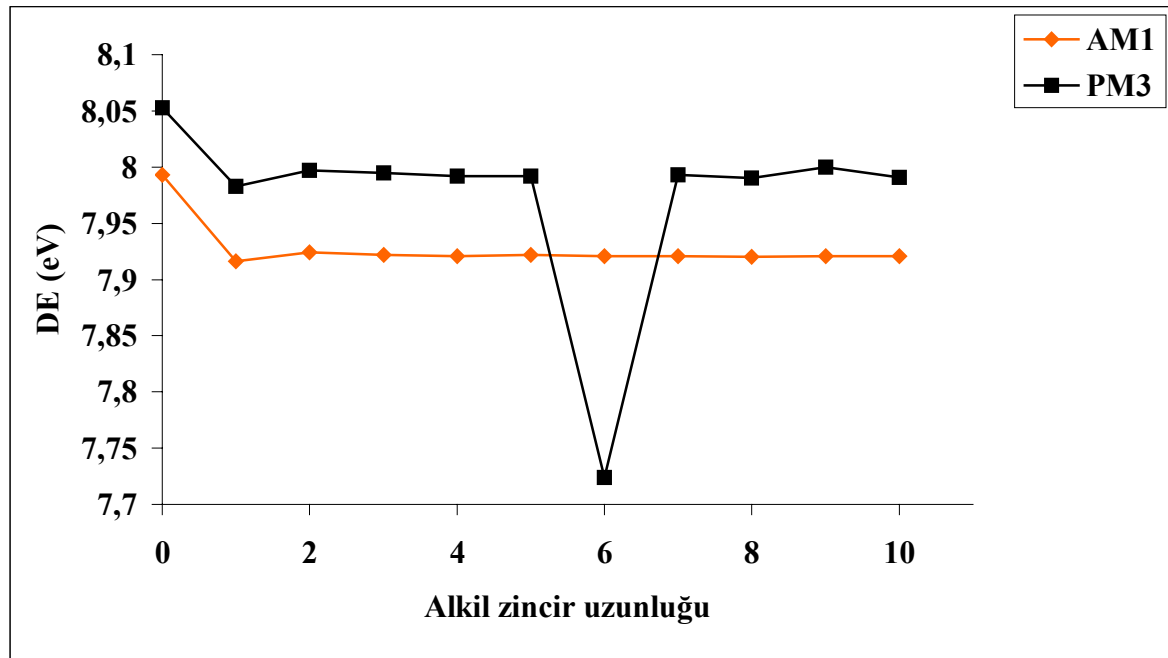
Şekil 5.71 nCST'e ait ab initio yöntemlere ilişkin ΔE grafiği

Çizelge 5.65 nCST serisine ait ab initio yöntemlere ilişkin sınır orbital enerjileri

| C_nH_{2n+1} | HF/3-21G (eV) | | | HF/6-31G* (eV) | | | DFT/B3LYP/6-31G* (eV) | | |
|----------------------------------|---------------|--------------|------------|----------------|--------------|------------|-----------------------|--------------|------------|
| | $E_{(HOMO)}$ | $E_{(LUMO)}$ | ΔE | $E_{(HOMO)}$ | $E_{(LUMO)}$ | ΔE | $E_{(HOMO)}$ | $E_{(LUMO)}$ | ΔE |
| -H | -0.31108 | 0.07515 | 0.38623 | -0.30060 | 0.07162 | 0.37222 | -0.22555 | -0.06457 | 0.16098 |
| -CH ₃ | -0.30548 | 0.07624 | 0.38172 | -0.29541 | 0.07270 | 0.36811 | -0.22685 | -0.05339 | 0.17346 |
| -C ₂ H ₅ | -0.30513 | 0.07622 | 0.38135 | -0.29542 | 0.07262 | 0.36804 | -0.22085 | -0.06352 | 0.15733 |
| -C ₃ H ₇ | -0.30482 | 0.07627 | 0.38109 | -0.29515 | 0.07271 | 0.36786 | -0.22041 | -0.06350 | 0.15691 |
| -C ₄ H ₉ | -0.30458 | 0.07634 | 0.38092 | -0.29494 | 0.07279 | 0.36773 | -0.22033 | -0.06331 | 0.15702 |
| -C ₅ H ₁₁ | -0.30450 | 0.07637 | 0.38087 | -0.29486 | 0.07282 | 0.36768 | -0.22016 | -0.06331 | 0.15685 |
| -C ₆ H ₁₃ | -0.30436 | 0.07642 | 0.38078 | -0.29480 | 0.07285 | 0.36765 | -0.22412 | -0.05550 | 0.16862 |
| -C ₇ H ₁₅ | -0.30441 | 0.07640 | 0.38081 | -0.29476 | 0.07287 | 0.36763 | -0.22008 | -0.06330 | 0.15678 |
| -C ₈ H ₁₇ | -0.30438 | 0.07641 | 0.38079 | -0.29473 | 0.07288 | 0.36761 | -0.22008 | -0.06326 | 0.15682 |
| -C ₉ H ₁₉ | -0.30437 | 0.07642 | 0.38079 | -0.29472 | 0.07289 | 0.36761 | -0.22010 | -0.06322 | 0.15688 |
| -C ₁₀ H ₂₁ | -0.30436 | 0.07643 | 0.38079 | -0.29470 | 0.07290 | 0.3676 | -0.22009 | -0.06314 | 0.15695 |

Çizelge 5.66 nCSN serisine ait yarı ampirik yöntemlere ilişkin sınır orbital enerjileri

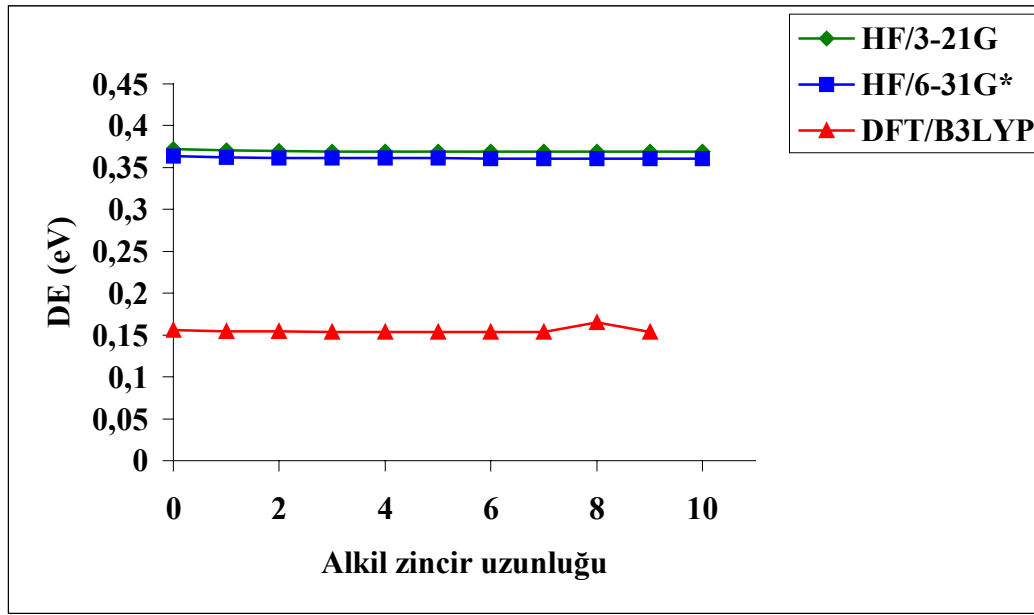
| C_nH_{2n+1} | AM1 (eV) | | | PM3 (eV) | | |
|----------------------------------|--------------|--------------|------------|--------------|--------------|------------|
| | $E_{(HOMO)}$ | $E_{(LUMO)}$ | ΔE | $E_{(HOMO)}$ | $E_{(LUMO)}$ | ΔE |
| -H | -8.830 | -0.837 | 7.993 | -8.975 | -0.922 | 8.053 |
| -CH ₃ | -8.735 | -0.819 | 7.916 | -8.884 | -0.901 | 7.983 |
| -C ₂ H ₅ | -8.743 | -0.819 | 7.924 | -8.901 | -0.904 | 7.997 |
| -C ₃ H ₇ | -8.741 | -0.819 | 7.922 | -8.902 | -0.907 | 7.995 |
| -C ₄ H ₉ | -8.737 | -0.816 | 7.921 | -8.898 | -0.906 | 7.992 |
| -C ₅ H ₁₁ | -8.739 | -0.817 | 7.922 | -8.898 | -0.906 | 7.992 |
| -C ₆ H ₁₃ | -8.738 | -0.817 | 7.921 | -8.809 | -1.085 | 7.724 |
| -C ₇ H ₁₅ | -8.738 | -0.817 | 7.921 | -8.897 | -0.904 | 7.993 |
| -C ₈ H ₁₇ | -8.738 | -0.818 | 7.92 | -8.899 | -0.909 | 7.990 |
| -C ₉ H ₁₉ | -8.738 | -0.817 | 7.921 | -8.900 | -0.900 | 8.000 |
| -C ₁₀ H ₂₁ | -8.738 | -0.817 | 7.921 | -8.897 | -0.906 | 7.991 |



Şekil 5.72 nCSN'e ait yarı ampirik yöntemlere ilişkin ΔE grafiği

Çizelge 5.67 nCSN serisine ait ab initio yöntemlere ilişkin sınır orbital enerjileri

| C_nH_{2n+1} | HF/3-21G (eV) | | | HF/6-31G* (eV) | | | DFT/B3LYP/6-31G* (eV) | | |
|----------------------------------|---------------|--------------|------------|----------------|--------------|------------|-----------------------|--------------|------------|
| | $E_{(HOMO)}$ | $E_{(LUMO)}$ | ΔE | $E_{(HOMO)}$ | $E_{(LUMO)}$ | ΔE | $E_{(HOMO)}$ | $E_{(LUMO)}$ | ΔE |
| -H | -0.30118 | 0.07096 | 0.37214 | -0.29465 | 0.06903 | 0.36368 | -0.22201 | -0.06599 | 0.15602 |
| -CH ₃ | -0.29703 | 0.07348 | 0.37051 | -0.29075 | 0.07136 | 0.36211 | -0.21831 | -0.06373 | 0.15458 |
| -C ₂ H ₅ | -0.29635 | 0.07317 | 0.36952 | -0.29040 | 0.07099 | 0.36139 | -0.21811 | -0.06400 | 0.15411 |
| -C ₃ H ₇ | -0.29597 | 0.07323 | 0.3692 | -0.29002 | 0.07111 | 0.36113 | -0.21772 | -0.06390 | 0.15382 |
| -C ₄ H ₉ | -0.29575 | 0.07336 | 0.36911 | -0.28980 | 0.07123 | 0.36103 | -0.21751 | -0.06375 | 0.15376 |
| -C ₅ H ₁₁ | -0.29567 | 0.07340 | 0.36907 | -0.28972 | 0.07130 | 0.36102 | -0.21744 | -0.06362 | 0.15382 |
| -C ₆ H ₁₃ | -0.29560 | 0.07344 | 0.36904 | -0.28964 | 0.07132 | 0.36096 | -0.21735 | -0.06374 | 0.15361 |
| -C ₇ H ₁₅ | -0.29557 | 0.07346 | 0.36903 | -0.28961 | 0.07137 | 0.36098 | -0.21739 | -0.06348 | 0.15391 |
| -C ₈ H ₁₇ | -0.29554 | 0.07348 | 0.36902 | -0.28958 | 0.07139 | 0.36097 | -0.21965 | -0.05461 | 0.16504 |
| -C ₉ H ₁₉ | -0.29553 | 0.07349 | 0.36902 | -0.28956 | 0.07140 | 0.36096 | -0.21730 | -0.06356 | 0.15374 |
| -C ₁₀ H ₂₁ | -0.29551 | 0.07349 | 0.369 | -0.28953 | 0.07139 | 0.36092 | -0.21755 | -0.06346 | 0.15409 |



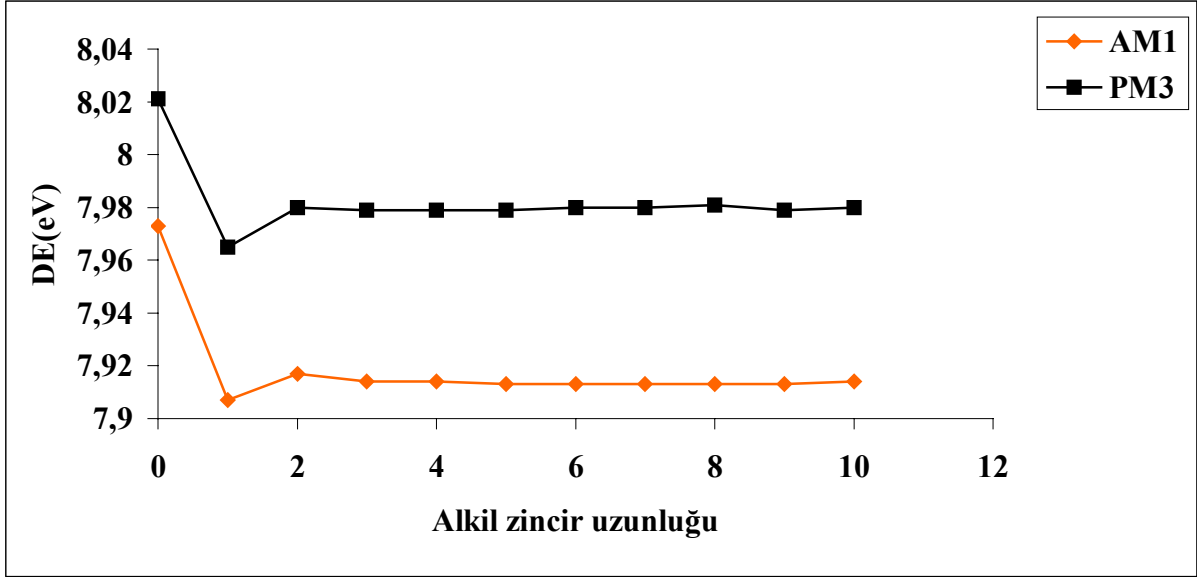
Şekil 5.73 nCSN'e ait ab initio yöntemlere ilişkin ΔE grafiği

Çizelge 5.68 nCFSN serisine ait yarı ampirik yöntemlere ilişkin sınır orbital enerjileri

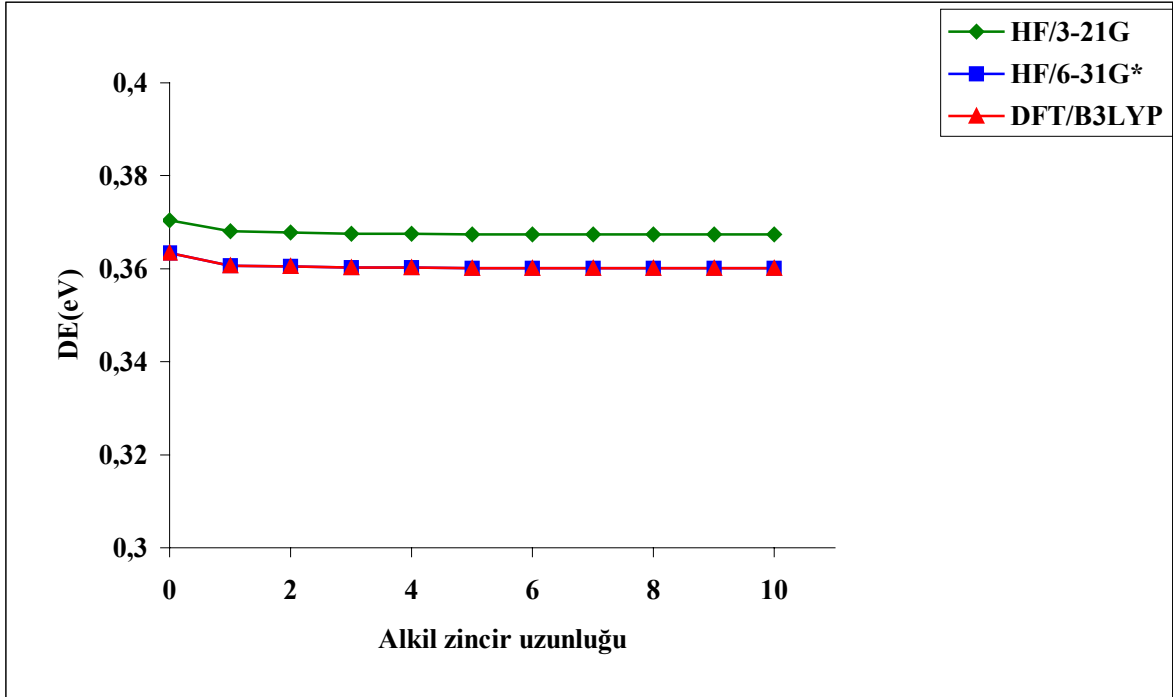
| C_nH_{2n+1} | AM1 (eV) | | | PM3 (eV) | | |
|----------------------------------|--------------|--------------|------------|--------------|--------------|------------|
| | $E_{(HOMO)}$ | $E_{(LUMO)}$ | ΔE | $E_{(HOMO)}$ | $E_{(LUMO)}$ | ΔE |
| -H | -8.914 | -0.941 | 7.973 | -9.078 | -1.057 | 8.021 |
| -CH ₃ | -8.830 | -0.923 | 7.907 | -9.004 | -1.039 | 7.965 |
| -C ₂ H ₅ | -8.840 | -0.923 | 7.917 | -9.022 | -1.042 | 7.98 |
| -C ₃ H ₇ | -8.838 | -0.924 | 7.914 | -9.023 | -1.044 | 7.979 |
| -C ₄ H ₉ | -8.837 | -0.923 | 7.914 | -9.023 | -1.044 | 7.979 |
| -C ₅ H ₁₁ | -8.837 | -0.924 | 7.913 | -9.024 | -1.045 | 7.979 |
| -C ₆ H ₁₃ | -8.838 | -0.925 | 7.913 | -9.025 | -1.045 | 7.98 |
| -C ₇ H ₁₅ | -8.838 | -0.925 | 7.913 | -9.026 | -1.046 | 7.98 |
| -C ₈ H ₁₇ | -8.838 | -0.925 | 7.913 | -9.026 | -1.045 | 7.981 |
| -C ₉ H ₁₉ | -8.838 | -0.925 | 7.913 | -9.025 | -1.046 | 7.979 |
| -C ₁₀ H ₂₁ | -8.838 | -0.924 | 7.914 | -9.026 | -1.046 | 7.98 |

Çizelge 5.69 nCFSN serisine ait ab initio yöntemlere ilişkin sınır orbital enerjileri

| C_nH_{2n+1} | HF/3-21G (eV) | | | HF/6-31G* (eV) | | | DFT/B3LYP/6-31G* (eV) | | |
|----------------------------------|---------------|--------------|------------|----------------|--------------|------------|-----------------------|--------------|------------|
| | $E_{(HOMO)}$ | $E_{(LUMO)}$ | ΔE | $E_{(HOMO)}$ | $E_{(LUMO)}$ | ΔE | $E_{(HOMO)}$ | $E_{(LUMO)}$ | ΔE |
| -H | -0.30736 | 0.06311 | 0.37047 | -0.30033 | 0.06305 | 0.36338 | -0.22670 | -0.07001 | 0.36338 |
| -CH ₃ | -0.30350 | 0.06453 | 0.36803 | -0.29617 | 0.06446 | 0.36063 | -0.22265 | -0.06838 | 0.36063 |
| -C ₂ H ₅ | -0.30290 | 0.06489 | 0.36779 | -0.29611 | 0.06435 | 0.36046 | -0.22194 | -0.06798 | 0.36046 |
| -C ₃ H ₇ | -0.30323 | 0.06433 | 0.36756 | -0.29606 | 0.06423 | 0.36029 | -0.22272 | -0.06854 | 0.36029 |
| -C ₄ H ₉ | -0.30311 | 0.06437 | 0.36748 | -0.29594 | 0.06427 | 0.36021 | -0.22268 | -0.06847 | 0.36021 |
| -C ₅ H ₁₁ | -0.30306 | 0.06440 | 0.36746 | -0.29586 | 0.06430 | 0.36016 | -0.22254 | -0.06850 | 0.36016 |
| -C ₆ H ₁₃ | -0.30293 | 0.06447 | 0.3674 | -0.29571 | 0.06441 | 0.36012 | -0.22251 | -0.06845 | 0.36012 |
| -C ₇ H ₁₅ | -0.30291 | 0.06448 | 0.36739 | -0.29571 | 0.06441 | 0.36012 | -0.22235 | -0.06839 | 0.36012 |
| -C ₈ H ₁₇ | -0.30300 | 0.06443 | 0.36743 | -0.29581 | 0.06435 | 0.36016 | -0.22228 | -0.06836 | 0.36016 |
| -C ₉ H ₁₉ | -0.30300 | 0.06443 | 0.36743 | -0.29581 | 0.06435 | 0.36016 | -0.22530 | -0.06681 | 0.36016 |
| -C ₁₀ H ₂₁ | -0.30300 | 0.06443 | 0.36743 | -0.29582 | 0.06435 | 0.36017 | -0.22246 | -0.06847 | 0.36017 |



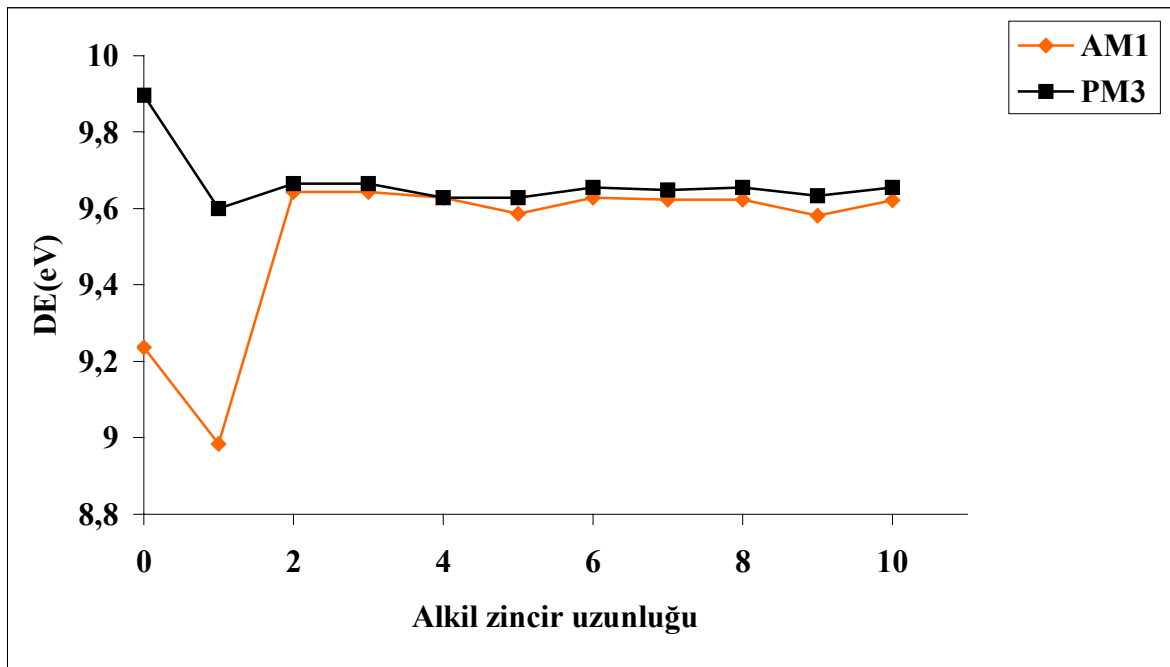
Şekil 5.74 nCFSN'e ait yarı ampirik yöntemlere ilişkin ΔE grafiği



Şekil 5.75 nCFSN'e ait ab initio yöntemlere ilişkin ΔE grafiği

Çizelge 5.70 nCFSSH serisine ait yarı ampirik yöntemlere ilişkin sınır orbital enerjileri

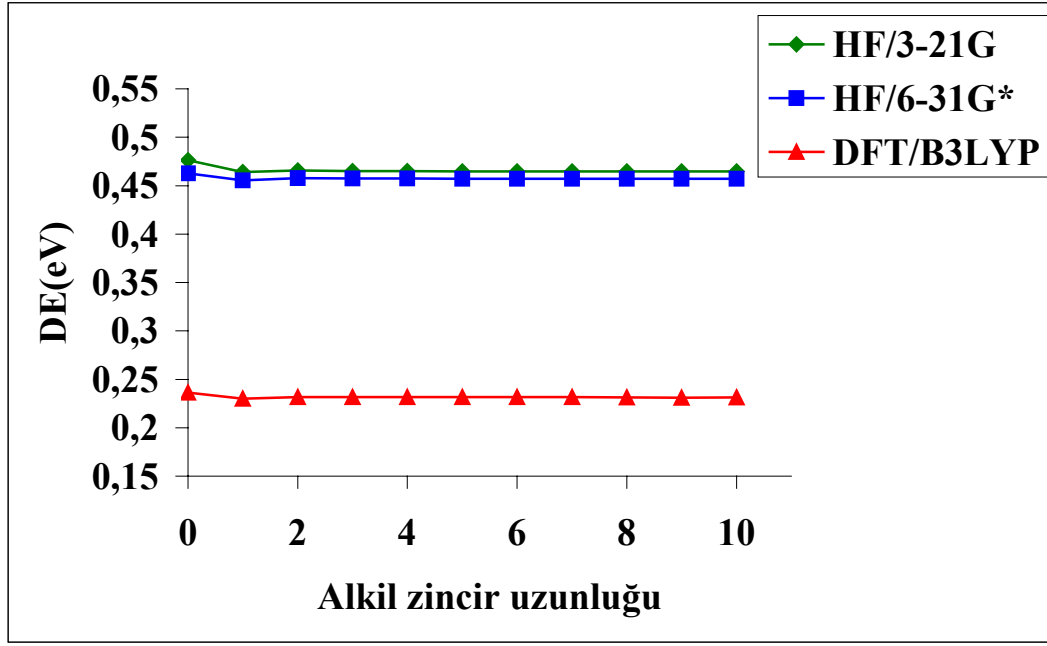
| C_nH_{2n+1} | AM1 (eV) | | | PM3 (eV) | | |
|----------------------------------|--------------|--------------|------------|--------------|--------------|------------|
| | $E_{(HOMO)}$ | $E_{(LUMO)}$ | ΔE | $E_{(HOMO)}$ | $E_{(LUMO)}$ | ΔE |
| -H | -9.571 | -0.334 | 9.237 | -9.741 | 0.155 | 9.896 |
| -CH ₃ | -9.288 | -0.304 | 8.984 | -9.459 | 0.141 | 9.600 |
| -C ₂ H ₅ | -9.331 | 0.313 | 9.644 | -9.528 | 0.138 | 9.666 |
| -C ₃ H ₇ | -9.331 | 0.313 | 9.644 | -9.528 | 0.138 | 9.666 |
| -C ₄ H ₉ | -9.322 | 0.307 | 9.629 | -9.525 | 0.103 | 9.628 |
| -C ₅ H ₁₁ | -9.245 | 0.342 | 9.587 | -9.464 | 0.165 | 9.629 |
| -C ₆ H ₁₃ | -9.322 | 0.306 | 9.628 | -9.529 | 0.126 | 9.655 |
| -C ₇ H ₁₅ | -9.316 | 0.308 | 9.624 | -9.516 | 0.132 | 9.648 |
| -C ₈ H ₁₇ | -9.316 | 0.307 | 9.623 | -9.530 | 0.126 | 9.656 |
| -C ₉ H ₁₉ | -9.241 | 0.341 | 9.582 | -9.472 | 0.161 | 9.633 |
| -C ₁₀ H ₂₁ | -9.316 | 0.306 | 9.622 | -9.530 | 0.125 | 9.655 |



Şekil 5.76 nCFSSH'e ait yarı ampirik yöntemlere ilişkin ΔE grafiği

Çizelge 5.71 nCFSSH serisine ait yarı ampirik yöntemlere ilişkin sınır orbital enerjileri

| C_nH_{2n+1} | HF/3-21G (<i>eV</i>) | | | HF/6-31G* (<i>eV</i>) | | | DFT/B3LYP/6-31G* (<i>eV</i>) | | |
|-------------------------------------|------------------------|--------------|------------|-------------------------|--------------|------------|--------------------------------|--------------|------------|
| | $E_{(HOMO)}$ | $E_{(LUMO)}$ | ΔE | $E_{(HOMO)}$ | $E_{(LUMO)}$ | ΔE | $E_{(HOMO)}$ | $E_{(LUMO)}$ | ΔE |
| H | -0.33475 | 0.14159 | 0.47634 | -0.32912 | 0.13368 | 0.4628 | -0.24556 | -0.00927 | 0.23629 |
| CH₃ | -0.32328 | 0.14081 | 0.46409 | -0.31814 | 0.13729 | 0.45543 | -0.23554 | -0.00538 | 0.23016 |
| C₂H₅ | -0.32258 | 0.14303 | 0.46561 | -0.31812 | 0.13965 | 0.45777 | -0.23583 | -0.00402 | 0.23181 |
| C₃H₇ | -0.32192 | 0.14321 | 0.46513 | -0.31753 | 0.13991 | 0.45744 | -0.23519 | -0.00338 | 0.23181 |
| C₄H₉ | -0.32150 | 0.14340 | 0.4649 | -0.31716 | 0.14012 | 0.45728 | -0.23481 | -0.00307 | 0.23174 |
| C₅H₁₁ | -0.32135 | 0.14347 | 0.46482 | -0.31702 | 0.14020 | 0.45722 | -0.23467 | -0.00304 | 0.23163 |
| C₆H₁₃ | -0.32124 | 0.14353 | 0.46477 | -0.31691 | 0.14030 | 0.45721 | -0.23457 | -0.00287 | 0.2317 |
| C₇H₁₅ | -0.32118 | 0.14356 | 0.46474 | -0.31685 | 0.14033 | 0.45718 | -0.23451 | -0.00291 | 0.2316 |
| C₈H₁₇ | -0.32114 | 0.14359 | 0.46473 | -0.31681 | 0.14036 | 0.45717 | -0.23445 | -0.00329 | 0.23116 |
| C₉H₁₉ | -0.32112 | 0.14360 | 0.46472 | -0.31678 | 0.14038 | 0.45716 | -0.23443 | -0.00328 | 0.23115 |
| C₁₀H₂₁ | -0.32110 | 0.14362 | 0.46472 | -0.31676 | 0.14041 | 0.45717 | -0.23439 | -0.00295 | 0.23144 |



Şekil 5.77 nCFSH'e ait ab initio yöntemlere ilişkin ΔE grafiği

5.5 Dipol Moment

Literatürde bulunan deneysel değeri bu çalışma sonuçları ile kıyaslayarak en uygun yöntemi saptamak amacı ile siyano grup içeren prototip moleküller HCN ve CH_3CN için hesaplamalar yapılmış ve Çizelge 5.72-73'de listelenmiştir.

Görüldüğü gibi HCN için literatürde verilen teorik MP2 sonucu deneysel değer ile birebir örtüşmektedir. Bu çalışmada elde edilen yarı-ampirik sonuçlar dipol momenti 0.6-0.3 Debye arasında daha küçük, ab initio HF yöntemleri ise 0.1-0.2 Debye arasında daha yüksek vermektedir. DFT sonuçları ise deneysel değere en yakın olanlardır. Buradaki farklılık DFT değerinin, deneysel değerden 0.05 daha küçük oluşudur.

CH_3CN için teorik MP2 değeri deneysel değerden 0.32 Debye daha büyüktür. Bu çalışmada elde edilen yarı-ampirik sonuçlar; bir önceki moleküldeki gibi dipol momenti 0.4-0.5 daha düşük, ab initio yöntemler ise 0.4-0.7 debye daha büyük olarak vermektedir. DFT sonuçları yine dipol momenti deneysel değerlere en yakın, 0.37 debye daha yüksek olarak vermişlerdir. Fakat literatürdeki MP2 değeri deneysel değere en yakın olanıdır.

Çizelge 5.72-76 de $n\text{CSB}$, $n\text{CST}$, $n\text{CSN}$, $n\text{CFSN}$, $n\text{CFSH}$ serilerine ait dipol moment değerleri gösterilmektedir.

Çizelge 5.72 HCN molekülüne ilişkin dipol moment değerleri

| | AM1 | PM3 | HF/3-21G | HF/6-31G* | DFT/B3LYP/6-31G* | MP2* | Deneysel** |
|------------|-------|-------|----------|-----------|------------------|------|-------------|
| HCN | | | | | | | |
| | | | | | <i>debye</i> | | |
| | 2.362 | 2.696 | 3.0427 | 3.2088 | 2.9048 | 2.95 | 2.957+0.025 |

(*) Eikelschulte vd., 2000

(**) Smith, ve Line,1950

Çizelge 5.73 CH₃CN molekülüne ilişkin dipol moment değerleri

| | AM1 | PM3 | HF/3-21G | HF/6-31G* | DFT/B3LYP/6-31G* | MP2* | Deneysel** |
|-------------------------|-------|-------|----------|-----------|------------------|------|------------|
| CH₃CN | | | | | | | |
| | | | | | <i>debye</i> | | |
| | 2.895 | 3.026 | 3.8840 | 4.1346 | 3.8134 | 3.76 | 3.44 |

(*) Eikelschulte vd., 2000

(**) Marcus, 1977

nCSB serisinde H yerine yalnızca bir $-CH_3$ girmesi dipol momenti 0.4 D kadar büyütülmüştür. Fakat alkil zincir uzunluğunun daha fazla artırılması dipol moment değerinde çok büyük bir değişim oluşturmadığı görülmektedir.

nCST serisinde dipol moment değeri H yerine bir $-CH_3$ girmesi ile 4.448 D'e yükselmiş, alkil zinciri C_4H_9 olduğunda dipol moment değeri 4.417 D'e inmiştir. Fakat 6CST molekülünde tekrar en yüksek değerine ulaşmıştır. Sonuç olarak dipol momenti arttırdığı fakat alkil zincirinin özellikle 6 karbondan daha fazla olmasının dipol moment üzerinde olumlu bir etkisinin olmadığı görülmektedir.

nCSN serisinde H yerine bir $-CH_3$ girmesi ile dipol moment değeri artmaktadır. 5CSN molekülüne kadar dipol moment değerinde büyük bir değişiklik gözlenmemiştir. Alkil zincir uzunluğunun $-C_6H_{13}$ olduğu durumda dipol moment değeri en yüksek değerine ulaşmıştır.

nCFSN serisinde alkil zincir uzunluğunun dipol moment üzerinde çok büyük etkisi bulunmamaktadır. Ama yine de diğer serilerde olduğu gibi H yerine $-CH_3$ grubunun girmesi ile bir artış olduğu görülmektedir.

nCFSH serisinde diğer serilerden farklı olarak 7CFSH molekülüne kadar dipol moment değerinde çok büyük bir değişim bulunmamaktadır. Alkil zincir uzunluğunun daha fazla artırılmasının ise dipol moment üzerinde olumsuz etkisi gözlenmektedir.

Serilerdeki 6 karbonlu alkil zinciri olan üyeler birbirleri ile kıyaslandığında en yüksek dipol moment değerine nCSN serisinin sahip olduğu görülmektedir. nCFSN serinin dipol moment değeri nCSN serisine oldukça yakındır. Burada naftalin ünitesi konjugasyonu arttırmaktadır. Bu etki dipol momentin artışı üzerinde olumlu bir sonuç vermektedir. nCST serisinin dipol moment değeri nCSB serisinin dipol moment değerinden daha yüksek bulunmuştur. Bunun nedeni nCST serinde yer alan çekirdek ünitesinin nCSB serindeki çekirdek ünitesinden daha uzun olmasıdır. Tüm serilerin dipol moment değerlerine bakıldığında nCFSH serisinin en düşük dipol moment değerine sahip olduğu açıkça görülmektedir. nCFSH serisine ilişkin bu sonuç sikloheksil grubunun dipol moment değerini fenil halkası kadar olumlu yönde etkilemediğidir. Bunun nedeni de sikloheksil grubundaki C-C tek bağları ve zik zak yapısının oluşudur. Bu yapısal özellikler diğer serilerde görülen siyano grubu ile konjugasyonu azaltmaktadır.

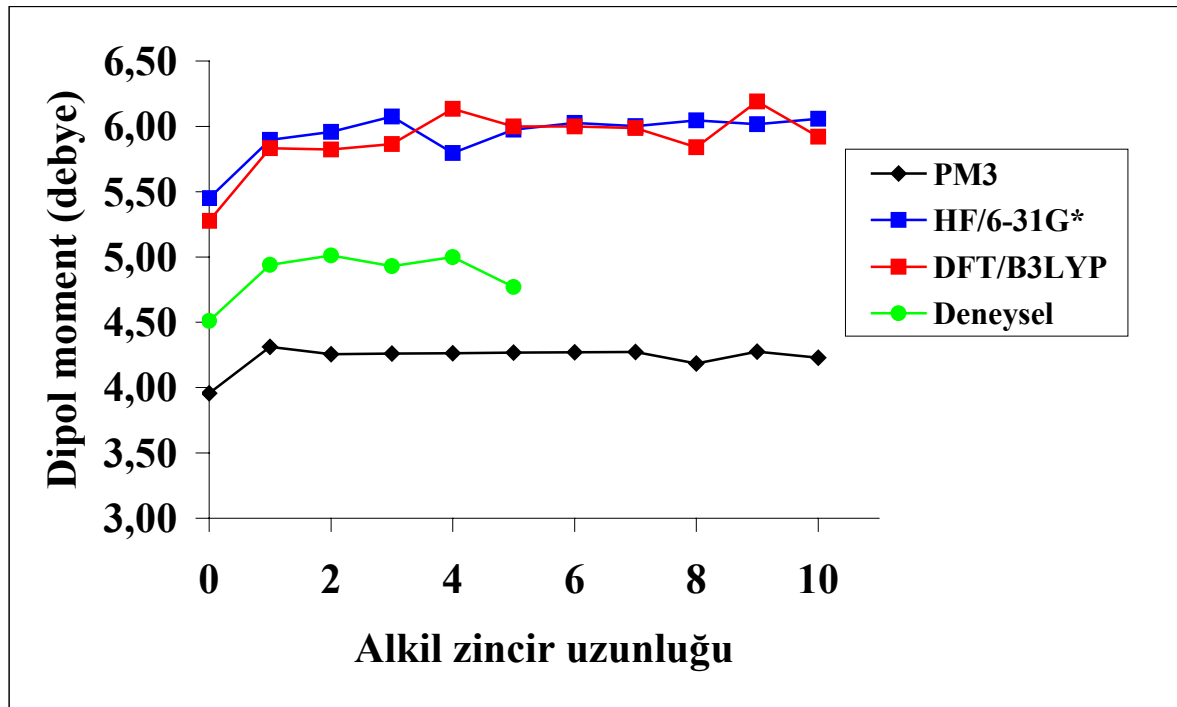
Çizelge 5.72 nCSB serisine ait dipol moment değerleri

| C_nH_{2n+1} | AM1 | PM3 | HF/3-21G | HF/6-31G* | DFT/B3LYP/ 6-31G* | MP2 | Exp. |
|----------------------------------|-------|-------|----------|-----------|----------------------|-------|---------|
| | debye | | | | | | |
| -H | 3.725 | 3.956 | 5.0643 | 5.4502 | 5.2757 | 4.91* | 4.51** |
| -CH ₃ | 4.097 | 4.311 | 5.5535 | 5.8957 | 5.8325 | 5.35* | 4.94** |
| -C ₂ H ₅ | 4.084 | 4.255 | 5.6960 | 5.9568 | 5.8237 | 5.34* | 5.01** |
| -C ₃ H ₇ | 4.074 | 4.261 | 5.7407 | 6.0764 | 5.8650 | 5.37* | 4.93** |
| -C ₄ H ₉ | 4.125 | 4.264 | 5.7971 | 5.7971 | 6.1354 | 5.44* | 5.00** |
| -C ₅ H ₁₁ | 4.124 | 4.268 | 5.8112 | 5.9759 | 6.0002 | 5.43* | 4.77*** |
| -C ₆ H ₁₃ | 4.046 | 4.271 | 5.8455 | 6.0262 | 6.0001 | - | - |
| -C ₇ H ₁₅ | 4.133 | 4.272 | 5.8443 | 6.0027 | 5.9878 | - | - |
| -C ₈ H ₁₇ | 4.040 | 4.185 | 5.8703 | 6.0465 | 5.8390 | - | - |
| -C ₉ H ₁₉ | 4.133 | 4.275 | 5.8624 | 6.0175 | 6.1917 | - | - |
| -C ₁₀ H ₂₁ | 4.058 | 4.229 | 5.8844 | 6.0583 | 5.9210 | - | - |

(*)Eikelschulte, vd., (2000)

(**)Geue, vd., (1986)

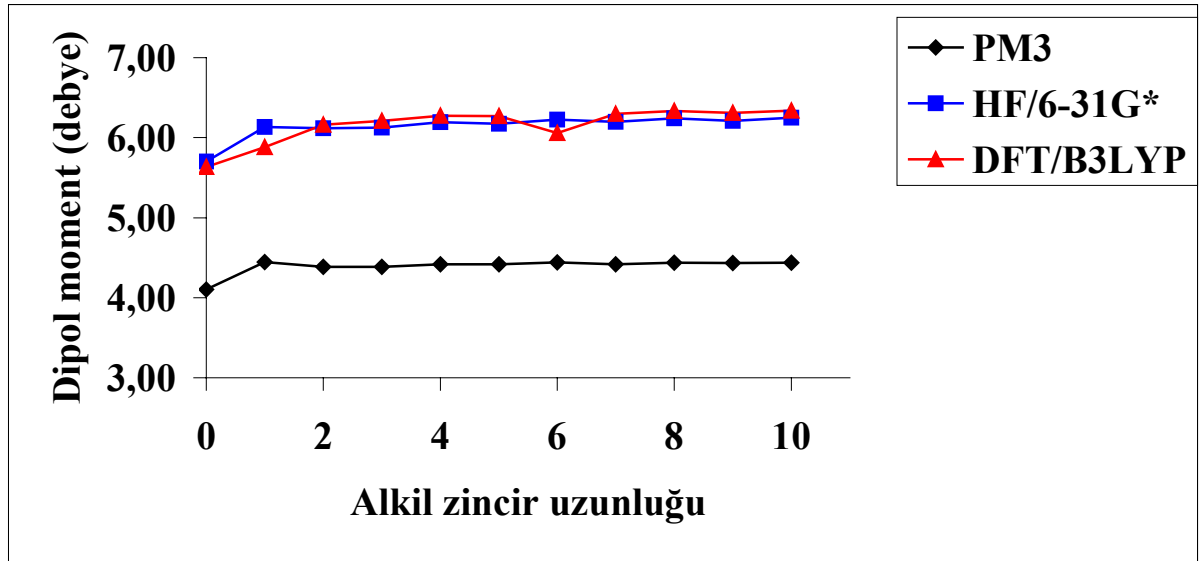
(***)Dunmur ve Tomes,(1983)



Şekil 5.78 nCSB serisine ilişkin dipol moment grafiği

Çizelge 5.73 nCST serisine ait dipol moment değerleri

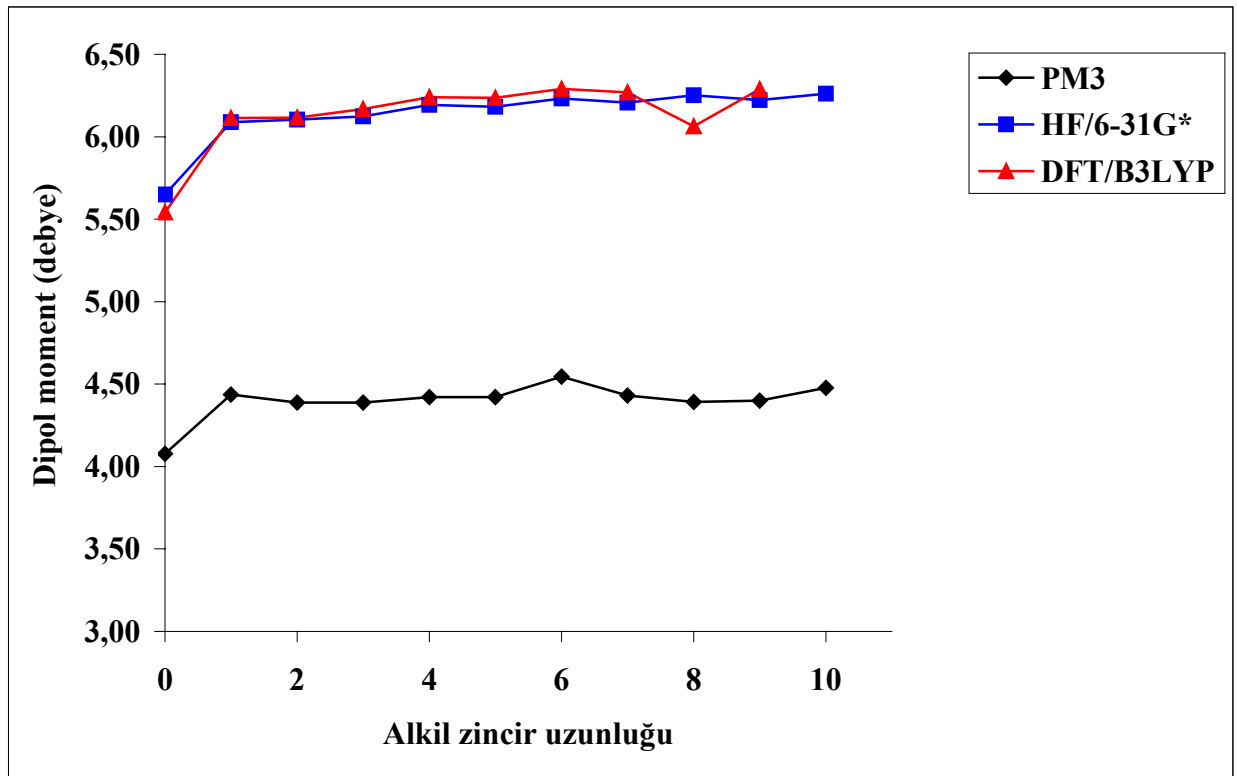
| | AM1 | PM3 | HF/3-21G | HF/6-31G* | DFT/B3LYP/6-31G* |
|----------------------------------|--------------|-------|----------|-----------|------------------|
| C_nH_{2n+1} | <i>debye</i> | | | | |
| -H | 3.894 | 4.102 | 5.2713 | 5.7016 | 5.6348 |
| -CH ₃ | 4.258 | 4.448 | 5.7467 | 6.1309 | 5.8796 |
| -C ₂ H ₅ | 4.240 | 4.386 | 5.7304 | 6.1159 | 6.1620 |
| -C ₃ H ₇ | 4.258 | 4.386 | 5.7500 | 6.1266 | 6.2086 |
| -C ₄ H ₉ | 4.283 | 4.417 | 5.7985 | 6.1920 | 6.2731 |
| -C ₅ H ₁₁ | 4.289 | 4.418 | 5.7956 | 6.1747 | 6.2673 |
| -C ₆ H ₁₃ | 4.301 | 4.442 | 5.8522 | 6.2228 | 6.0557 |
| -C ₇ H ₁₅ | 4.304 | 4.420 | 5.8159 | 6.1964 | 6.2959 |
| -C ₈ H ₁₇ | 4.304 | 4.437 | 5.8429 | 6.2392 | 6.3323 |
| -C ₉ H ₁₉ | 4.310 | 4.435 | 5.8272 | 6.2085 | 6.3074 |
| -C ₁₀ H ₂₁ | 4.308 | 4.437 | 5.8518 | 6.2487 | 6.3376 |



Şekil 5.79 nCST serisine ilişkin dipol moment grafiği

Çizelge 5.74 nCSN serisine ait dipol moment değerleri

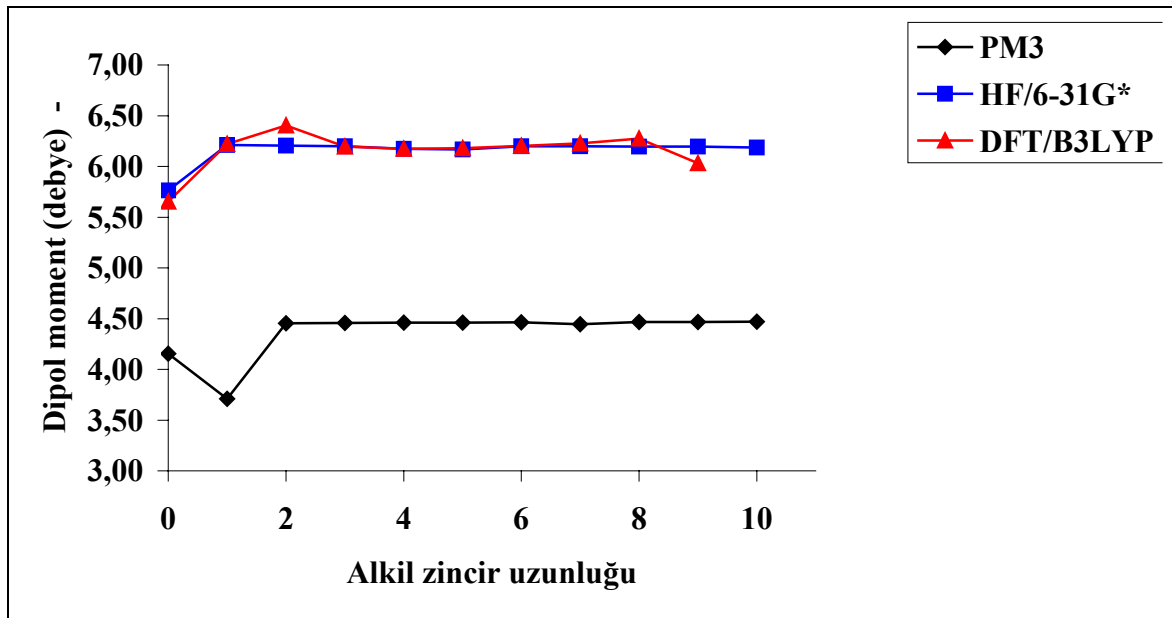
| | AM1 | PM3 | HF/3-21G | HF/6-31G* | DFT/B3LYP/6-31G* |
|----------------------------------|--------------|-------|----------|-----------|------------------|
| C_nH_{2n+1} | <i>debye</i> | | | | |
| -H | 3.849 | 4.078 | 5.2237 | 5.6495 | 5.5419 |
| -CH ₃ | 4.224 | 4.437 | 5.7178 | 6.0888 | 6.1143 |
| -C ₂ H ₅ | 4.218 | 4.387 | 5.7290 | 6.1036 | 6.1166 |
| -C ₃ H ₇ | 4.238 | 4.388 | 5.7592 | 6.1241 | 6.1684 |
| -C ₄ H ₉ | 4.266 | 4.421 | 5.8124 | 6.1941 | 6.2396 |
| -C ₅ H ₁₁ | 4.271 | 4.421 | 5.8142 | 6.1817 | 6.2351 |
| -C ₆ H ₁₃ | 4.276 | 4.546 | 5.8475 | 6.2313 | 6.2910 |
| -C ₇ H ₁₅ | 4.280 | 4.431 | 5.8385 | 6.2078 | 6.2682 |
| -C ₈ H ₁₇ | 4.282 | 4.392 | 5.8660 | 6.2506 | 6.0633 |
| -C ₉ H ₁₉ | 4.294 | 4.400 | 5.8519 | 6.2222 | 6.2876 |
| -C ₁₀ H ₂₁ | 4.297 | 4.478 | 5.8763 | 6.2622 | 6.2547 |



Şekil 5.80 nCSN serisine ilişkin dipol moment grafiği

Çizelge 5.75 nCFSN serisine ait dipol moment değerleri

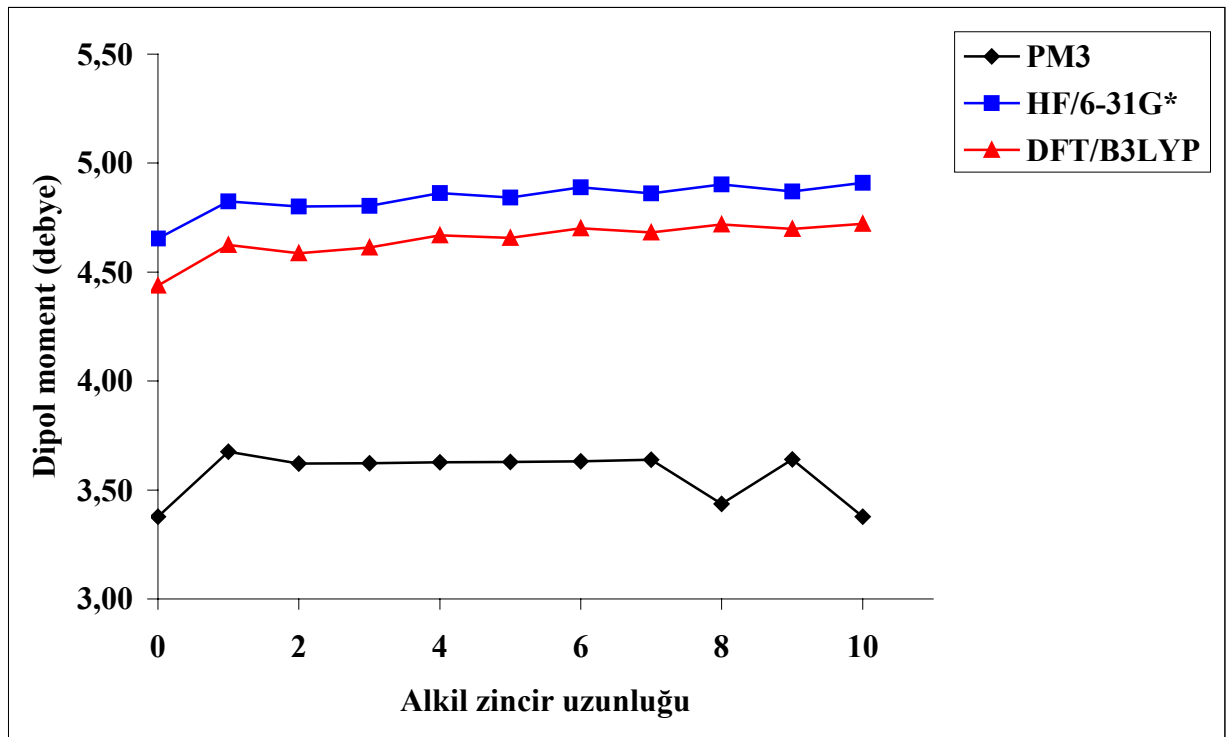
| | AM1 | PM3 | HF/3-21G | HF/6-31G* | DFT/B3LYP/6-31G* |
|----------------------------------|--------------|-------|----------|-----------|------------------|
| C_nH_{2n+1} | <i>debye</i> | | | | |
| -H | 3.915 | 4.155 | 5.3557 | 5.7633 | 5.6537 |
| -CH ₃ | 4.290 | 3.710 | 5.8512 | 6.2125 | 6.2210 |
| -C ₂ H ₅ | 4.277 | 4.454 | 5.9910 | 6.2066 | 6.4052 |
| -C ₃ H ₇ | 4.297 | 4.457 | 5.8089 | 6.1972 | 6.1954 |
| -C ₄ H ₉ | 4.304 | 4.461 | 5.7945 | 6.1727 | 6.1743 |
| -C ₅ H ₁₁ | 4.313 | 4.462 | 5.7870 | 6.1658 | 6.1802 |
| -C ₆ H ₁₃ | 4.314 | 4.464 | 5.8180 | 6.1988 | 6.2027 |
| -C ₇ H ₁₅ | 4.321 | 4.446 | 5.8166 | 6.1988 | 6.2266 |
| -C ₈ H ₁₇ | 4.320 | 4.467 | 5.8061 | 6.1948 | 6.2749 |
| -C ₉ H ₁₉ | 4.325 | 4.468 | 5.8020 | 6.1943 | 6.0309 |
| -C ₁₀ H ₂₁ | 4.323 | 4.470 | 5.8013 | 6.1855 | 6.1134 |



Şekil 5.81 nCFSN serisine ilişkin dipol moment grafiği

Çizelge 5.76 nCFSSH serisine ait dipol moment değerleri

| | AM1 | PM3 | HF/3-21G | HF/6-31G* | DFT/B3LYP/6-31G* |
|--------------------------------------|--------------|-------|----------|-----------|------------------|
| C_nH_{2n+1} | debye | | | | |
| -H | 3.029 | 3.377 | 4.2254 | 4.6546 | 4.4376 |
| -CH ₃ | 3.328 | 3.675 | 4.6228 | 4.8243 | 4.6243 |
| -C ₂ H ₅ | 3.303 | 3.621 | 4.5923 | 4.8014 | 4.5867 |
| -C ₃ H ₇ | 3.318 | 3.623 | 4.6029 | 4.8033 | 4.6130 |
| -C ₄ H ₉ | 3.082 | 3.627 | 4.6457 | 4.8631 | 4.6693 |
| -C ₅ H ₁₁ | 3.328 | 3.628 | 4.6398 | 4.8424 | 4.6570 |
| -C ₆ H ₁₃ | 3.340 | 3.632 | 4.6694 | 4.8884 | 4.7004 |
| -C ₇ H ₁₅ | 3.343 | 3.639 | 4.6565 | 4.8604 | 4.6823 |
| -C ₈ H ₁₇ | 3.346 | 3.436 | 4.6823 | 4.9020 | 4.7191 |
| -C ₉ H ₁₉ | 3.111 | 3.640 | 4.6659 | 4.8705 | 4.6982 |
| -C ₁₀ H ₂₁ | 3.348 | 3.377 | 4.6898 | 4.9102 | 4.7213 |

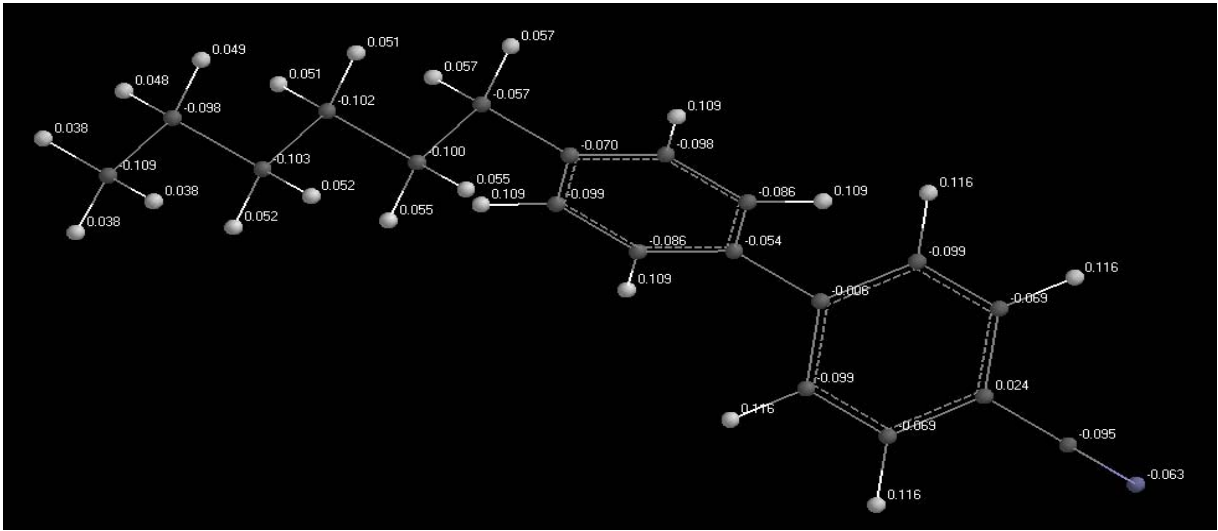


Şekil 5.82 nCFSSH serisine ilişkin dipol moment grafiği

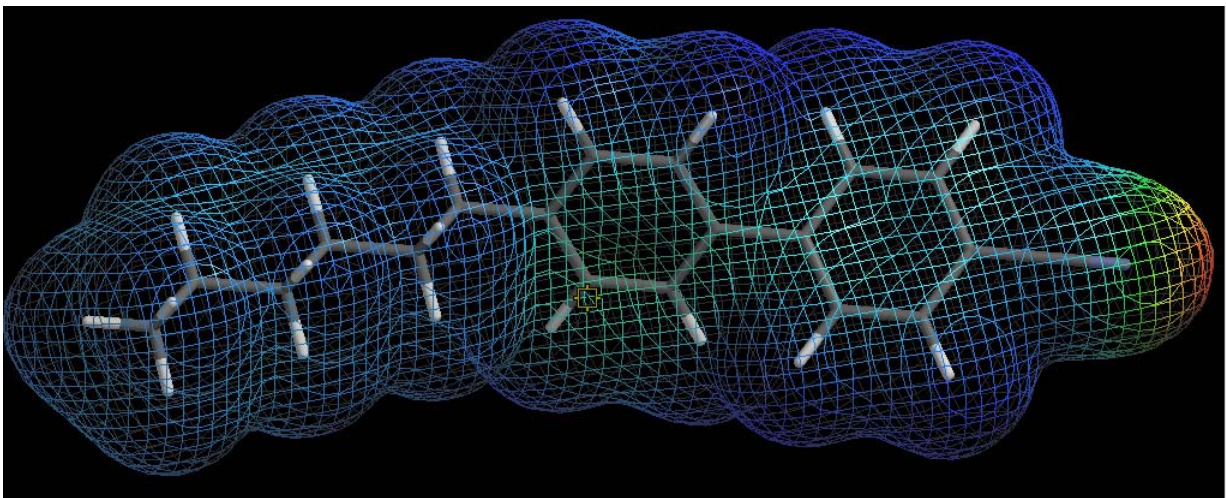
Sonuç olarak dipol moment hesaplarında yüksek temel set seçmek yerine elektron korelasyonuna dayanan yöntemleri tercih etmek daha doğru sonuçlar verebilir. Fakat yarı-ampirik PM3 yöntemi ile bu hesaplamaların da yapılabileceği açıkça görülmektedir.

5.6 Yük Yoğunlukları

Şekil 5.83 ve 84'da nCSB serisinin 6 karbonlu üyesinin lokal yük dağılımı gösterilmiştir. Bu seride alkil grubu hemen hemen nötral özelliktedir, +0.11 elektrik yüküne sahiptir. Aromatik halkalar pozitif yüklü, +0.13; siyano grubu ise -0.25 elektrik yüküne sahiptir. Sonuç olarak bu seridede moleküller siyano grupları ve fenil halkaları birbirini çekerek doğrusal bir düzen oluşturacaklardır. Ancak yük dağılımına göre çekim kuvvetleri oldukça düşük olacaktır.

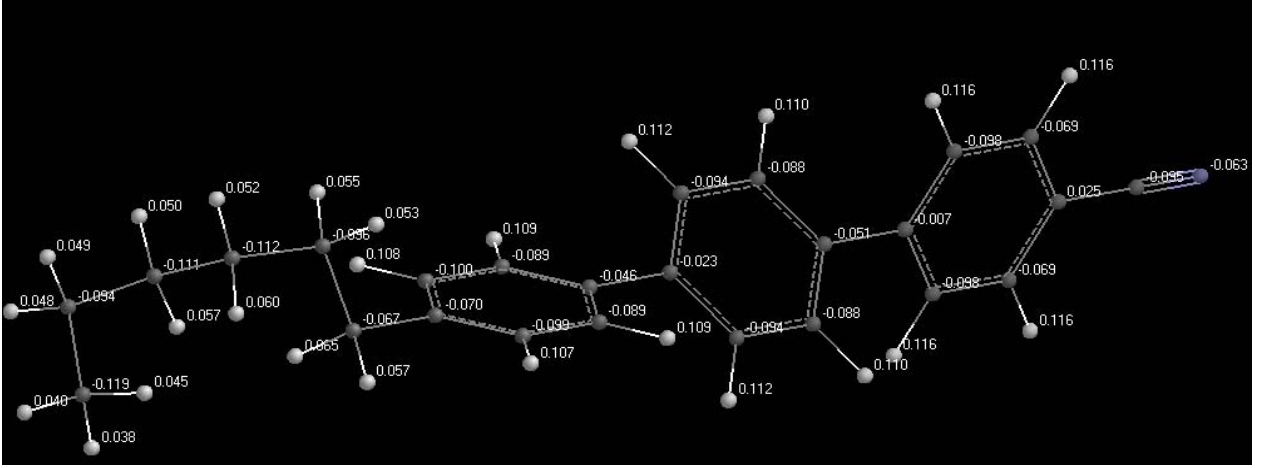


Şekil 5.83 6CSB molekülüne ait yük yoğunlukları



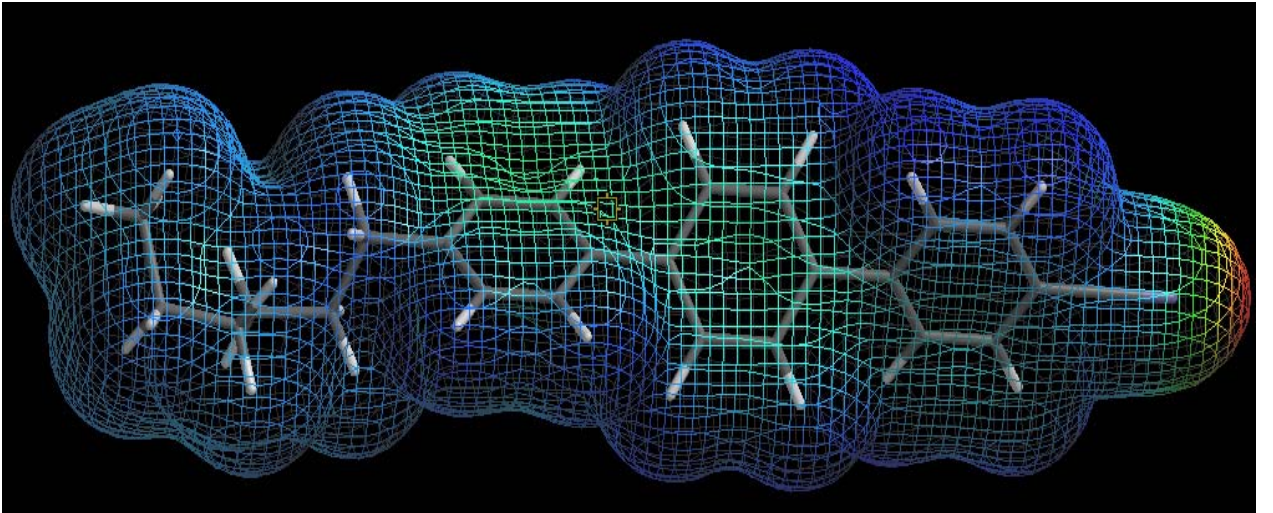
Şekil 5.84 6CSB molekülüne ait yük dağılımı

Şekil 5.85 ve 86'de nCST serisinin 6 karbonlu üyesinin lokal yük dağılımı gösterilmiştir. Değerlerden de görüldüğü gibi alkil grubunun +0.31, fenil halkalarının +0.052, siyano grubunun ise -0.83 elektrik yükü vardır.



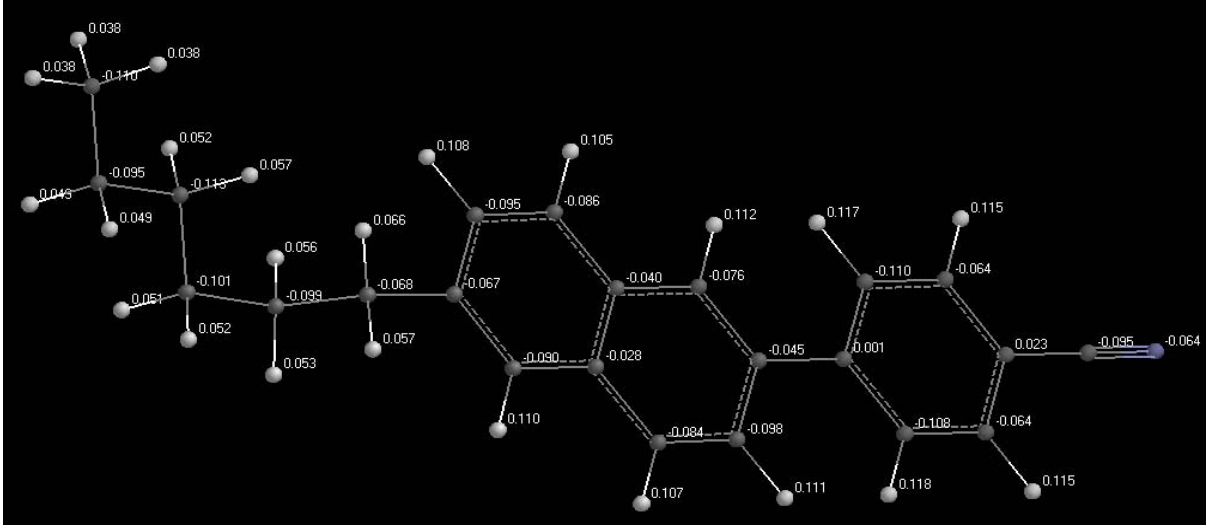
Şekil 5.85 6CST molekülüne ait yük yoğunlukları

Bunun sonucu olarak bu serideki moleküllerin, fenil halkaları ve alkil zincirleri siyano grubu uçlarını çekecektir ve yönelimsel düzenlenme bu şekilde gerçekleşecektir. Moleküller daha doğrusal şekilde düzenlenecek ve böylece nematik faz dayanıklılığı artacaktır.

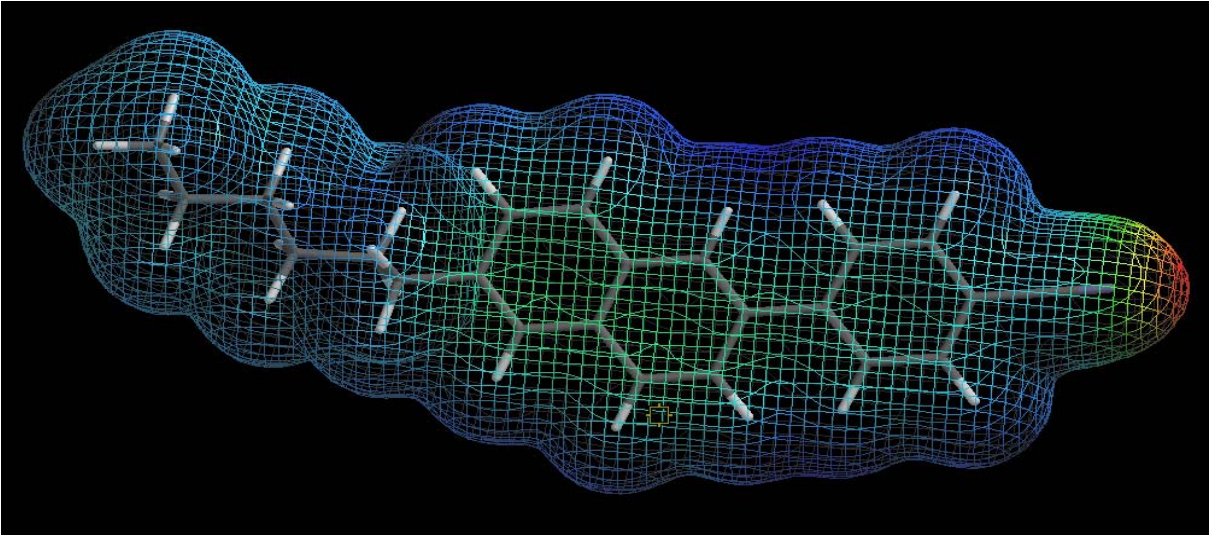


Şekil 5.86 6CST molekülüne ait yük dağılımı

Şekil 5.87 ve 88'da nCSN serisinin 6 karbonlu üyesinin lokal yük dağılımı gösterilmiştir. Yük dağılımı olarak bu seri nCSB serisine büyük benzerlik göstermektedir. Bu nedenle alkil ve siyano gruplarının birbirlerini çekerek çubuksu bir düzenlenmeye neden olacakları sonucuna varılabilir.

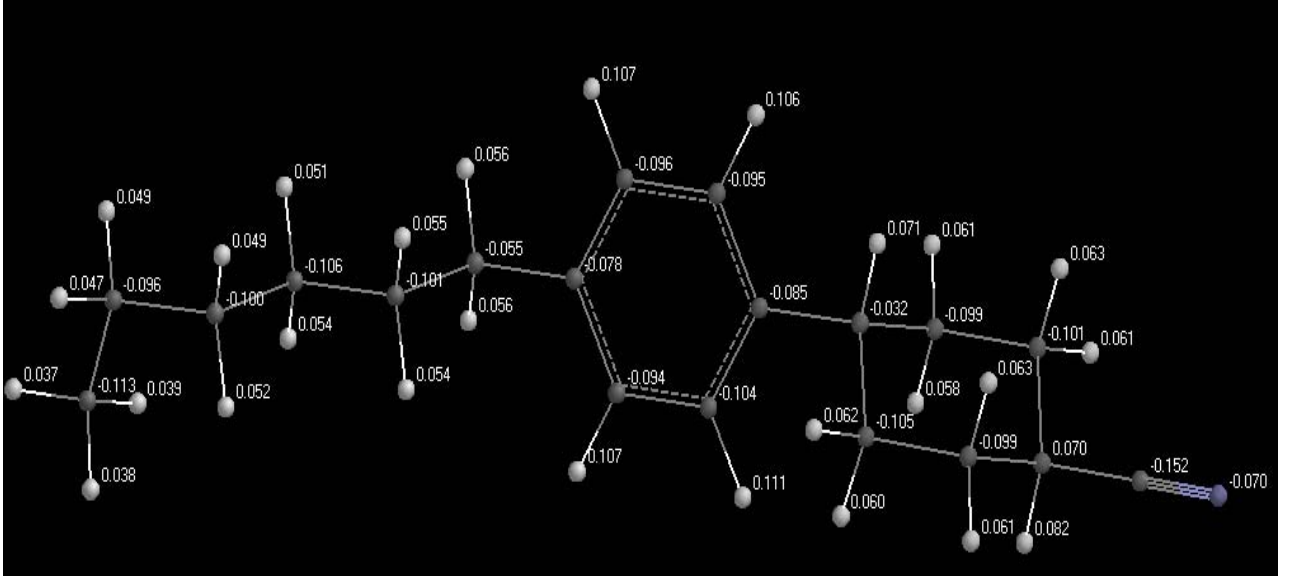


Şekil 5.87 6CSN molekülüne ait yük yoğunlukları

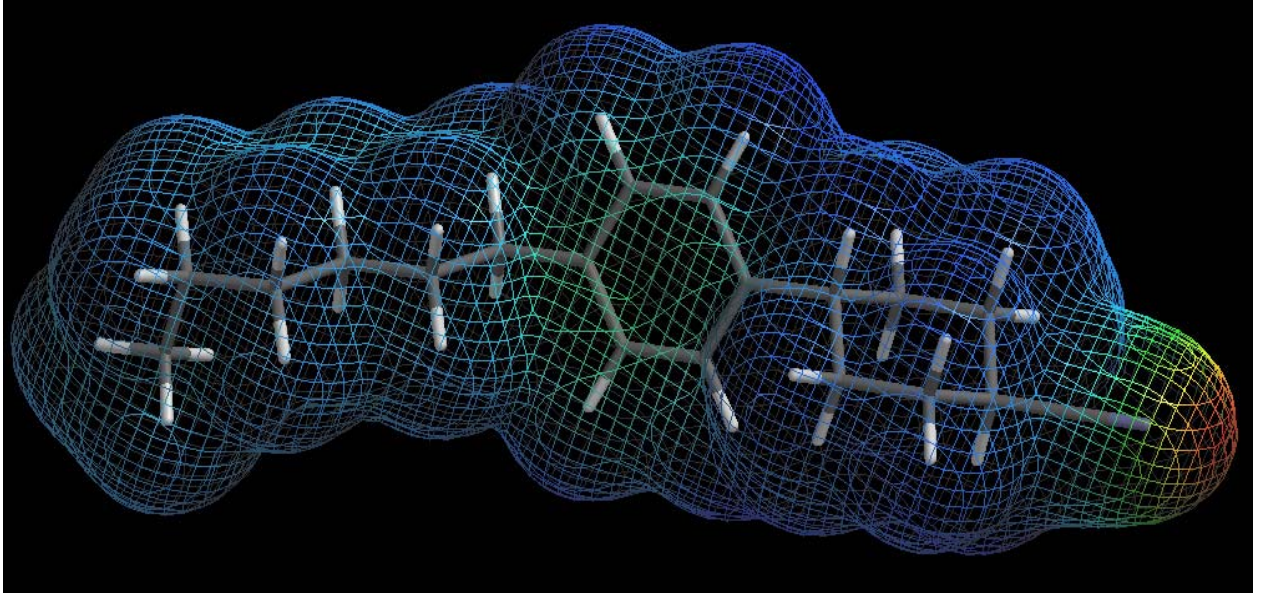


Şekil 5.88 6CSN molekülüne ait yük dağılımı

Şekil 5.89 ve 90'da nCFSN serisinin 6 karbonlu üyesinin lokal yük dağılımı gösterilmiştir. Bu seride yük dağılımı çekirdek yapı ile siyano grubu arasında dağılmıştır. Bu durumda daha önceki serilerden farklı olarak siyano grupları sadece aromatik halkalar tarafından çekilecektir. Bu sonuç moleküllerin doğrusal düzenlenmeleri yerine tabakasal bir düzenlenme meydana getireceklerini göstermektedir.



Şekil 5.91 6CFSH molekülüne ait yük yoğunlukları



Şekil 5.92 6CFSH molekülüne ait yük dağılımı

5.7 Sonuç

Sonuçlar, uygulama alanları açısından büyük önem taşıyan siyano grubu içeren mesogen moleküllerinin davranışlarının kuantum kimyasal yöntemlerle açıklanabileceğini göstermektedir. DFT hesaplamaları, ab initio HF ve yarı-ampirik yöntemlere kıyasla daha doğru sonuçlar vermektedir. Kullanılan yönteme ilişkin temel seti arttırmak yerine DFT gibi elektron korelasyonuna dayanan yöntemleri kullanmak sonuçları olumlu yönde

etkilemektedir. Sonuçlar dikkatle incelendiğinde, yarı-ampirik PM3 yöntemi deneysel değerele oldukça yakın sonuçlar vermektedir. Buna dayanarak, elektron korelasyonuna dayanan yöntemlerin bilgisayar kaynakları bakımından maliyetinin yüksek oluşu ve daha fazla zaman gerektirmesinden dolayı, yarı-ampirik yöntemlerin de özellikle alkil zincir uzunluğunun bağıl değeriendirilmesinde rahatlıkla kullanılabileceğini göstermektedir. Bu şekilde, hem bilgisayar hesaplamaları bakımından zamandan kazanılmış hem de çok kısa sürede çok daha fazla bilgiye erişilmiş olacaktır.

KAYNAKLAR

- Atkins, P.W., Physical Chemistry, Sixth edition, Oxford University Press, 1998
- Atkins, P.W. ve Friedman, R.S. (1997), Molecular Quantum Mechanics, 3rd Ed., Oxford University Press Inc., New York
- Bremer, M., And Tarumi, K., 1993, Adv. Matter., 5, 842
- Clark, T. (1995), A Handbook of Computational Chemistry, John Wiley and Sons Inc., USA
- Castellan, G.W., (1983), Physical Chemistry, 3rd Ed., Addison – Wesley Publishing Company Inc., USA
- Carlsson T., Zeks B., Phys. Rev. A 42, 877 (1990)
- Colling P. and Hird, M. ; (2001) “Introduction to Liquid Crystals, Chemistry And Physics”, Taylor & Francis Ltd
- Çınar, Z., (1988), “Kuantum Kimyası”, Çağlayan Kitabevi, 2. Baskı, Beyoğlu, İstanbul
- De Jeu, W.H., 1992, in Phase Transitions in Liquid Crystals, Edited By S. Martellucci and A.N. Chester (New York: Plenum Press), P. 17 – – – –
- Demus D., Goodby J., Gray G.W., Spiess H.-W., Vill, V.; (1998) “Handbook of Liquid Crystals”, Wiley-VCH
- Dewar, M.J.S. ve Thiel, W. (1977), “Grand States of Molecules 38. ‘The MNDO Method Approximations and Parameters’”, J. Am. Chem. Soc., 99: 4899-4907
- Dunmur, D.A., and Tomes, A.E., (1983), Mol. Cryst. liq. Cryst., 97, 241
- Gaussian 98W (Revision 6.0, Pittsburgh, USA, 1998)
- Eikelschulte, F., Yakovenko, S., Paschek, D., Geiger, A.; (2000) “Electrostatic properties of cyano-containing mesogens”, Liquid Crystals, Vol. 27, No. 9, 1137-1146
- Foresman J.B. ve Frish E., (1996); Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Gaussian Inc., USA
- Geue, K.P., Megnessan, E., ve Proutire, A., (1986), Mol. Cryst. liq. Cryst., 132, 303
- Hanna, M.W. (1981), Quantum Mechanics in Chemistry, 3rd Ed., Benjamin/Cummings Pub. Co., Massachusetts.
- Kim, K.H., Ishikawa, K., Takezoe, H., And Fukuda, A., 1995, Phys. Rev. E, 51, 2155
- Leach, A.R., “Molecular Modelling Principles and Applications”, (2001) 2nd Ed., Pearson Education Limited,
- Levine, I.N. (1983), Quantum Chemistry, Allyn and Bacon Inc., Boston
- Lowe, J.P. (1993) Quantum Chemistry, 2nd Ed., Academic Press, USA
- Moore, W.J. (1983), Basic Physical Chemistry, Prentice Hall Inc., USA.
- Ojda D.P. and Pisipati V.G.M., (2002), “Molecular Ordering of a Cyano Compound at a Displacive Transition Temperature: A Stastical Analysis Based on a Quantum Mechanics and Computer Simulations”, Liquid Crystals, , Vol. 29, No. 7, 979-984
- Popelier, P., “Atom in Molecules”; (2000), Pearson Education, USA
- SPARTAN PRO (Wavefunction, Inc., CA, USA, 1999)

Stewart, J.J.P.; (1990) Reviews in Computational Chemistry, Edited by Lipkowitz, K.B., Boyd, D.B., VCH Publishersa Inc., USA.

Stewart, J.J.P.; (1990a) Reviews in Computational Chemistry, Edited by Lipkowitz, K.B., Boyd, D.B., VCH Publishersa Inc., USA.

Stewart, J.J.P.; (1990b), "MOPAC6.00 Release Notes", USA

Zerner, M.C.(1990)Reviews in Computational Chemistry, edited by Lipkowitz, K.B, Boyd, D.B., VCH Publishers Inc., USA

ÖZGEÇMİŞ

| | | |
|---------------|------------|--|
| Doğum Tarihi | 03.01.1980 | |
| Doğum Yeri | İstanbul | |
| Lise | 1995-1997 | Bahçelievler Kemal Hasođlu Lisesi |
| Lisans | 1998-2002 | Uludađ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölümü |
| Yüksek Lisans | 2002-2003 | İngilizce Hazırlık |
| | 2003-2004 | Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Bölümü |