

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI OKSAZOLON TÜREVLERİNİN
YAPISAL VE FOTOFİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Resul SEVİNÇEK

Kasım, 2012

İZMİR

**BAZI OKSAZOLON TÜREVLERİNİN
YAPISAL VE FOTOFİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Resul SEVİNÇEK

Kasım, 2012

İZMİR

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

RESUL SEVİNÇEK, tarafından YRD. DOÇ. DR. MUHİTTİN AYGÜN yönetiminde hazırlanan “BAZI OKSAZOLON TÜREVLERİNİN YAPISAL VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.


Yrd. Doç. Dr. Muhittin AYGÜN

Yönetici


Prof. Dr. Kemal KOCABAŞ

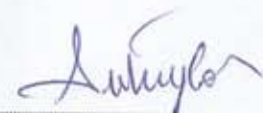
Tez İzleme Komitesi Üyesi


Prof. Dr. Mustafa Yavuz ERGÜN

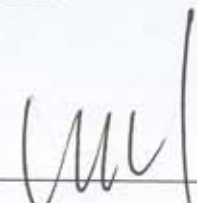
Tez İzleme Komitesi Üyesi


Prof. Dr. Mustafa EROL

Jüri Üyesi


Prof. Dr. Süheyla ÖZBEY

Jüri Üyesi


Prof. Dr. Mustafa SABUNCU

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Tez kapsamında yürüttüğüm çalışmalar sırasında desteğini esirgemeyen, beni yönlendiren danışmanım Yrd. Doç. Dr. Muhittin AYGÜN’e

Tez çalışması kapsamında incelenen örnekler ait tek kristal X-ışını kırınımı verilerinin toplanması konusundaki yardımlarından ötürü Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR’e

Bu tez çalışmasına konu olan bileşiklere ait tek kristal numunelerini sentezleyen Doç. Dr. Gülsiye ÖZTÜRK’e

Doktora eğitimim süresince sağladığı mali destekten dolayı TÜBİTAK-BİDEB Yurt İçi Doktora Burs Programı’na

Ayrıca sürekli desteğini hissettiğim her zaman yanımda olan aileme

Sonsuz teşekkürler.

Resul SEVİNÇEK

Ablam'a

BAZI OKSAZOLON TÜREVLERİNİN YAPISAL VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZ

Bu tez çalışmasında bazı 4-ariliden-2-ariloksazon türevlerinin tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle kristal yapıları incelenmiştir. Ayrıca kristal yapısı incelenen bileşiklerin kuantum mekaniksel hesaplamalarla modellenmesi yapılmış, taban durum geometrileri elde edilmiş ve kristalografik verilerle karşılaştırılarak kristal yapının geometri üzerine etkisi araştırılmıştır. Bunun yanında ilgili bileşiklerin fotofiziksel özellikleri modellenmiştir. Moleküllerin içinde bulundukları ortamın floresans özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir.

Kristalografik olarak incelenen bileşiklerin yanında 4-benziliden-2-feniloksazon bileşiğinin benziliden halkasının *para*- konumuna elektron verici olan *dimetilamin* grubu; fenil halkasının *para*-, *orto*- ve *meta*- konumlarına elektron alıcı olan *nitro*- grubunun eklenmesiyle altı farklı molekül elde edilmiştir. Bu moleküller üzerinde benziliden halkasındaki elektron verici grup olan amin grubundan fenil halkasındaki elektron alıcı nitro grubuna elektron akışı ve bu elektron akışının molekülün fotofiziksel özellikleri üzerine etkisi modellenmiştir. Nitro konumunun değişimi yanında, her molekül altı farklı çözücü içinde incelenmek suretiyle ortamın dielektrik özelliğinin farklılaşmasının, molekülün floresans özelliğindeki değişime etkisi incelenmiştir. Nitro konumuna bağlı olarak molekülün negatif veya pozitif solvatokromizm gösterebildiği gözlenmiştir. Solvatokromizmin molekülün taban durum ile uyarılmış durum arasındaki dipol momentlerindeki değişimin yanında, LUMO - HOMO enerji farkına da bağlı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. 4-benziliden-2-feniloksazon moleküllerinin moleküler orbitalleri üzerinde yük transferine, nitro grubunun konumunun ve ortamın etkilerinin incelenmesi için moleküler kısım analizi ile molekül üç kısma ayrılıp moleküler orbitallere bu kısımların katkıları incelenmiştir.

Anahtar sözcükler : Oksazonlar, x-ışını kristalografisi, moleküler modelleme, yoğunluk fonksiyoneli kuramı, konfigürasyon etkileşmesi tekliler.

INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF SOME OXAZOLONE DERIVATIVES

ABSTRACT

In this thesis, crystal structures of some 4-arylidene-2-aryloxazolone derivatives were investigated by single crystal X-ray diffraction technique. Furthermore, investigated molecules were modeled by quantum mechanical calculations, ground state geometries were determined and compared to crystallographically determined geometries to investigate the effects of crystallization on the molecular conformation. In addition, photophysical properties of these structures were modeled. Variation of fluorescence properties were investigated in different media.

Besides the crystallographically studied structures; dimethylamino, as electron donor, substituted on the *para*- position of benzylidene ring, nitro group, as electron acceptor, substituted to the *para*-, *ortho*- and *meta*- positions of phenyl ring of 4-benzylidene-2-phenyloxazolone to generate six molecular structures. Electrons transfer from the electron donor amino group at the benzylidene ring to the electron acceptor nitro group at the phenyl ring over the whole molecule, and effect on the photophysical properties of these molecules were modeled. In addition to the variation of nitro group position, to alter the dielectric property of the media of the molecule six different solvents were used on each molecule, and effects of these variations on the fluorescence properties of these molecules were investigated. The molecules exhibited positive and negative solvatochromism due to the nitro positions were observed. Solvatochromism of the molecules depend not only on the difference of the dipole moments between the ground and excited states, but LUMO - HOMO energy differences. Molecular fragment analysis were studied to investigate the effect of the position of nitro group, and the media of the molecules on the charge transfer along the molecules.

Keywords: Oxazolones, x-ray diffraction, molecular modeling, density functional theory, configuration interaction singles.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZ	v
ABSTRACT.....	vi
BÖLÜM BİR – GİRİŞ.....	1
1.1 Fotofiziksel Özellikler	2
1.2 Oksazolonların Kullanım Alanları	4
1.3 Amaç ve Anahatlar	4
BÖLÜM İKİ – X-IŞINI KRİSTALOGRAFİSİ.....	8
2.1 Kristal Seçimi	8
2.2 Kırınım Şiddetini Etkileyen Faktörler ve Veri İndirgeme	8
2.2.1 Lorentz Faktörü	9
2.2.2 Kutuplanma Çarpanı.....	9
2.2.3 Sıcaklık Çarpanı	10
2.2.4 Soğurma Faktörü	11
2.2.5 Sönüm Faktörü.....	11
2.3 Kırınım metreler	12
2.3.1 Xcalibur Eos Kırınım metresi	12
2.3.1.1 Veri Toplanması	15
2.3.2 STOE IPDS II Kırınım metresi	16
2.3.2.1 Veri Toplanması	17
2.4 Yapı Faktörü - Elektron Yoğunluğu İlişkisi	18
2.5 Doğrudan Yöntemler	19
2.5.1 Faz Belirleme Yöntemleri.....	23
2.5.1.1 Faz Seti Doğruluk Kriterleri	24

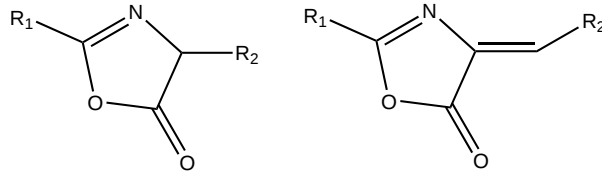
2.5.2 Elektron Yoğunluğu Haritaları	27
2.6 Arıtım Yöntemleri	27
2.6.1 Fark Fourier Sentezi	28
2.6.2 En Küçük Kareler Yöntemi	29
BÖLÜM ÜÇ – MOLEKÜLER MODELLEME.....	32
3.1 Giriş	32
3.2 Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı'na Genel Bir Bakış	34
3.2.1 Hohenberg - Kohn Teoremleri	34
3.2.2 Kohn - Sham Enerjisi ve Kohn - Sham Denklemleri	35
3.2.2.1 Kohn - Sham Enerjisi	35
3.2.2.2 Kohn - Sham Denklemleri	37
3.2.2.3 Kohn – Sham Denklemlerinin Çözülmesi	38
3.2.3 Değiş Tokuş – Korelasyon Enerjisi Fonksiyoneli	38
3.3 Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı	40
3.4 Konfigürasyon Etkileşimi Tekliler	41
3.4.1 Denklemlerin Türetilmesi	42
3.4.2 Özellikleri ve Limitleri.....	43
3.5 Kutuplanabilir Süreklilik Modeli.....	44
3.6 Geometri Optimizasyonu.....	48
3.7 Baz Seti	50
BÖLÜM DÖRT – DENEYSEL AYRINTILAR VE HESAPLAMALAR	53
4.1 Bileşik 1	54
4.1.1 X-Işını Kristalografisine Ait Ayrıntılar.....	54
4.1.2 Kuantum Mekaniksel Hesaplamalara İlişkin Ayrıntılar	56
4.2 Bileşik 2	56
4.2.1 X-Işını Kristalografisine Ait Ayrıntılar.....	56
4.2.2 Kuantum Mekaniksel Hesaplamalara İlişkin Ayrıntılar	58
4.3 Bileşik 3	59
4.3.1 X-Işını Kristalografisine Ait Ayrıntılar.....	59

4.3.2 Kuantum Mekaniksel Hesaplamalara İlişkin Ayrıntılar	59
4.4 4-benziliden-2-feniloksazol-5-on Grubunun Fotofiziksel Özellikleri	61
4.5 4-benziliden-2-feniloksazol-5-on Türevlerinin Kısım Analizi	62
BÖLÜM BEŞ – SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	64
5.1 Moleküler ve Kristal Yapı.....	64
5.1.1 Bileşik 1	64
5.1.2 Bileşik 2	68
5.1.3 Bileşik 3	71
5.2 Kristal Yapısı Verilen Bileşiklerin Fotofiziksel Özellikleri	74
5.2.1 Bileşik 1	74
5.2.2 Bileşik 2 ve 3	76
5.3 4-benziliden-2-feniloksazol-5-on Grubunun Fotofiziksel Özellikleri	79
5.4 4-benziliden-2-feniloksazol-5-on Türevlerinin Kısım Analizi	83
KAYNAKLAR	87
EKLER	102
A.1 Kristal Yapılara İlişkin Tablolar	102
A.2 Moleküler Modelleme Çalışmalarına İlişkin Tablolar Ve Şekiller	108

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Beş üyeli hetero halkalı {Moleküler yapısında karbon atomu haricinde atom bulunduran halkalı yapılardır} yapıda olan oksazolon halkasının moleküler yapısı şekilde verilmiştir. Oksazolon üç karbon, bir azot ve iki oksijen atomundan oluşur. Oksazol-5-on türevleri 2 ve 4 konumundaki alkil gruplarına dayalı olarak doymuş



Şekil 1.1 Doymuş ve doymamış oksazolon halkasının şematik gösterimi.

ve doymamış oksazolonlar olarak sınıflandırılabilirler. Karbon atomları arasında bir veya daha fazla çift bağ veya üçlü bağ yapmış yapılar doymamış yapılar (unsaturated structures) olarak adlandırılır. Moleküler yapının doymuş olması, π bağına katılan elektronun olmaması olarak da ifade edilebilir. Tez çalışmasında doymamış oksazolon türevleri üzerine araştırma yapılmıştır. Doymamış oksazolon halkasında 2 ve 4 konumları arasında azot atomu üzerinden elektron akışı doymuş oksazolona göre daha kayda değer düzeyde olacaktır.

Moleküler yapı incelenirken bazı elektronların sadece ilgili bağdaki atomlar arasında bulunmak yerine molekülde belirli diğer atomlar üzerinde de bulunma olasılığının olduğu görülmüştür. Bu konu ilk olarak benzen halkasındaki karbon atomları arasındaki bağ uzunluklarının karşılaştırılması üzerine anlaşılmıştır. Karbon atomları sırasıyla tek - çift - tek - çift bağ (- C = C - C = C -) şeklinde bağlanmaya sahipken benzen halkasında tüm bağ uzunlukları aynı ve 1,5 bağ uzunluğu kadardır. Buradan çift bağ yapmış atomlardaki elektronların tek bağlar üzerinde de bulundukları sonucuna ulaşılmıştır. Moleküldeki böyle sadece ilgili bağda bulunmak yerine diğer bağlar üzerinde de bulunan elektronlara delokalize (yerelleşmemiş) elektronlar denir. Molekülde atomlar arasındaki bağların tek - çift - tek - çift bağ şeklinde olması Kekulé

formunda olması olarak ifade edilir.

1.1 Fotofiziksel Özellikler

Moleküllerin fotofiziksel özellikleri denilince foton ile etkileşimleri sonucu oluşan olaylar ifade edilmektedir.

Moleküllerin görünür bölgedeki ışıkla etkileşimleri UV-Vis (*Ultra Violet - Visible*) spektrumuyla incelenmektedir. Bu spektrumda molekül üzerine gönderilen ışık görünür bölge ve morötesi bölgededir. Bu aralıktaki spektrumdan hangi frekanstaki ışığı soğurduğu ve buna karşılık hangi frekansta ışıma yaptığı molekülün karakteristik özelliğidir.

Morötesi ve görünür bölge ışınlamalarının organik moleküller tarafından soğurulması için molekülün düşük uyarılma enerjisine sahip fonksiyonel gruplara (kromoforlar) sahip olması gerekir. Molekülde titreşim, dönme ve elektronik düzeyde uyarılma seviyeleri üst üste bindiklerinden sürekli bir soğurulma bant yapısı vardır. π , σ ve n elektronlarının olası elektronik geçişleri $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $\sigma \rightarrow \sigma^*$ dir.

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ **geçiş:** Bağ yapan σ orbitalindeki bir elektronun ilgili orbitale karşılık gelen karşıt bağ σ^* orbitaline uyarılmasıdır. Bu geçiş UV-Vis spektroskopisinde gözlenemez. UV-Vis te kullanılan radyasyonun enerjisi bu geçiş için gerekli enerjiden düşüktür.

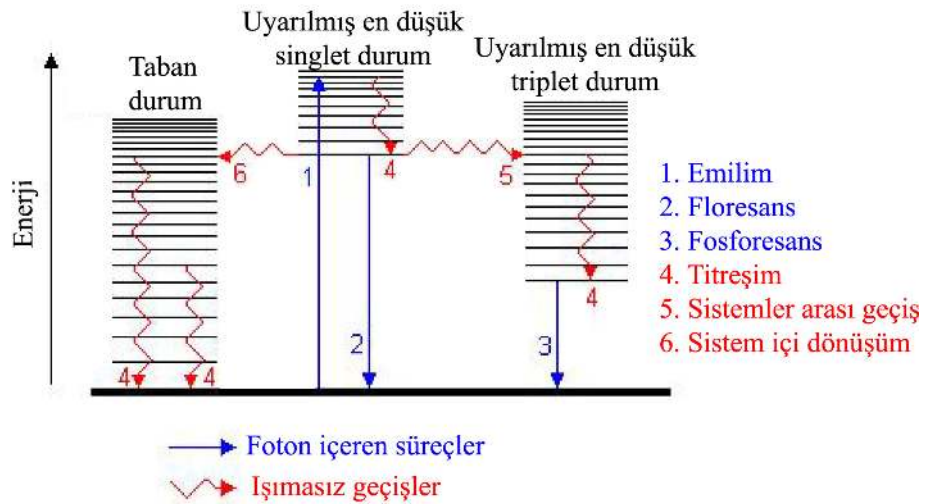
$n \rightarrow \sigma^*$ **geçiş:** Çiftlenmemiş elektronun bulunduğu orbitaldeki bir elektronun karşıt bağ orbitaline uyarılmasıdır. Bu uyarılma için gerekli enerji $\sigma \rightarrow \sigma^*$ uyarılması için gerekli enerjiden düşüktür ve UV-Vis spektrumunda gözlenebilir.

$n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ **geçişleri:** Organik moleküllerde en çok görülen uyarılma türüdür. Çiftlenmemiş elektron bulunan orbitaldeki veya bağ yapan π orbitalindeki elektronun karşıt bağ π^* orbitaline uyarılmasıdır. UV-Vis spektrumunda geniş bir bölgede gözlenebilir (200 - 700 nm arasında).

Spektrum, molekülün içinde bulunduğu çözücüye bağlıdır. Çözücünün polaritesine bağlı olarak $n \rightarrow \pi^*$ geçişi polarite arttıkça daha küçük dalgaboylarına kayıyorsa bu

"mavi kayma" olarak isimlendirilir. Bu kayma, çiftlenmemiş n orbitali elektronlarının enerjisinin çözücü etkisiyle düşmesinden kaynaklanır. Diğer durum yani çözücünün polaritesinin artmasıyla UV-Vis spektrumundaki pikin dalgaboyunun artması "kırmızı kayma" olarak adlandırılır. Daha çok $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde gözlenir. $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde de bu durum oluşur ancak $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri tarafından perdelendiği için çok az gözlenebilir (Palanna, 2009).

Elektronik olarak uyarılmış elektron taban durumuna dönerken farklı şekillerde uyarılma enerjisini kaybeder. Bu durumlar uyarılmış elektronun singlet veya triplet olmasına göre değerlendirilebilir. Singlet durum moleküldeki tüm elektronların spin çiftlenimli, triplet durum da moleküldeki çiftlenmiş elektron setlerinden birinin spin durumunun bozulmasıdır .



Şekil 1.2 Uyarılmış elektronun taban durumuna geçişindeki olası yolların şematik gösterimi.

Jablonski (1933) diyagramı olarak da adlandırılan Şekil 1.2 de verilen diyagramda uyarılmış elektronun taban durumuna geçiş yolları gösterilmiştir. Elektron fonon ve foton yayarak taban duruma geçebilmektedir. Singlet düzeyden taban duruma foton yayarak geçiş *floresans* olayı olarak adlandırılır. Elektronun uyarılmış durumda kalma süresi $10^{-8} - 10^{-5} s$ dir. Triplet durumdan taban duruma geçişi *fosforesans* olarak adlandırılır. Elektronun uyarılmış durumda kalma süresi $\sim 10s$ dir.

1.2 Oksazolonların Kullanım Alanları

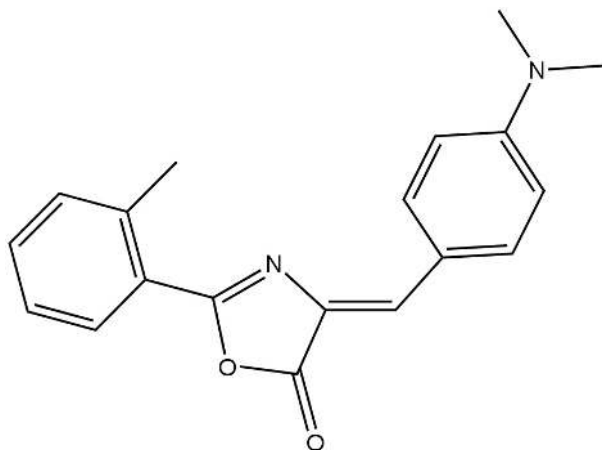
5-oksazolonlar çok sayıda önemli organik sentezde; özellikle [alfa]-keto aril asetik asit, aminoasit ve peptit sentezinde ara girdidir (Leplawy, Jones, Kenner ve Sheppard, 1960, Lehmann, Linden ve Heimgartner, 1999). Oksazolonların floresans kuantum verimi düşüktür. 5-oksazolon halkasının floresansı, emisyon karakterine sahip aril grupların eklenmesiyle artar (İcli, Doroshenko, Alp, Abmanova, Egorova ve Astley, 1999). 4-ariliden-2-aril-oksazol-5-on türevleri aminoasitler, amid içeren polimerler (Reed ve Kingston, 1986) ve geniş biyolojik aktifliği olan bileşikler gibi bazı organik moleküllerin sentezinde çıkış maddesi olarak çalışılmıştır (Baese ve Havsteen, 1989). Oksazolonlar metal dedektörü olarak (Sabermahania, Taherb, Bahramia ve Fozooni, 2011) kullanılmaktadır. Bunun yanında tıpta; deri üzerinde haricen kullanılan ilaçlara karşı etki artırıcı olarak (Zheng, Jeong, Song ve Ji, 2011, Ezendama, Vermeulena, de Klerka, de Jonga ve van Loveren, 2012), antidiyabetik olarak (Mariappan, Saha, Datta, Kumar ve Halder, 2011) kullanım alanına sahiptir.

Oksazolon molekülleri hareketsizleştirilmiş polimer film matrislerinde, çözeltilerine göre daha fazla floresans emisyonu sergiler (Ertekin, Alp, Karapire, Yenigül, Henden ve İçli, 2000). 4-ariliden-2-aril-oksazol-5-on türevlerinin boyası enzimatik glikoz algılanmasında alternatif gösterge olabilir (Ertekin, Cinar, Aydemir ve Alp, 2005); uygun tampon kullanılmasıyla büyüyecek olan asidik matris içinde pH sensörü olarak daha az işlevsel olur (Ertekin, Karapire, Alp, Yenigül ve İçli, 2003).

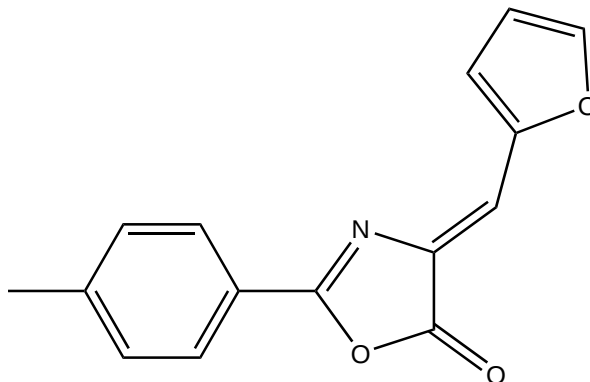
1.3 Amaç ve Anahatlar

Bu tez çalışması kapsamında 4-ariliden-2-aril-oksazolon türevlerinden üç tanesinin moleküler ve kristal yapıları, tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir. İncelenen bileşiklerin X-ışını kırınımı deneyinden elde edilen sonuçlar, kuantum mekaniksel modelleme çalışmaları sonucu elde edilen yapılar ile karşılaştırılmış ve moleküler konformasyona kristallenme sürecinin katkıları belirlenmeye çalışılmıştır.

Moleküler modelleme çalışmaları ile geometrik yapı belirlenmesi yanında moleküllerin floresans özellikleri de incelenmiş, farklı çözücüler içerisinde taban durum ve uyarılmış durum enerjileri ve uyarılma enerjilerinden Stokes kaymaları belirlenmiştir. Kristal yapıları incelenen moleküllerin diyagramları ve IUPAC isimleri Şekil 1.3, 1.4 ve 1.5 de verilmiştir.

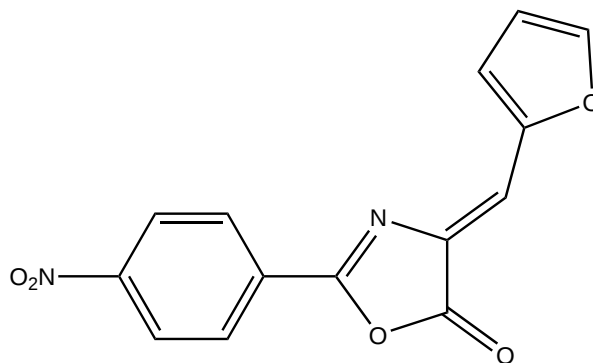


Şekil 1.3 2-o-tolil-4-(3-N,N-dimetaminofenilmetilen)-oksazol-5-on.



Şekil 1.4 (Z)-4-(furan-2-ylmetilen)-2-(p-tolil)oksazol-5(4H)-on.

4-ariliden-2-aril-oksazolon türevlerinin boyar madde olarak kullanılmasından dolayı bu molekül grubunun fotofiziksel özelliklerinin (UV-Vis spektrumlarının modellenmesi) aydınlatılması, molekül grubunun irdelenmesinde önemli bir yere sahiptir. Bu sebeple sadece tek kristal X-ışını kristalografisi çalışmaları yapılan moleküller değil, genel olarak 4-benziliden-2-fenil-oksazolon molekülleri üzerinde benziliden halkasının *para*- konumuna iyi bir elektron vericisi olan dimetilamino



Şekil 1.5 (Z)-4-(furan-2-ilmetilen)-2-(4-nitrofenil)oksazol-5(4H)-on.

($N(CH_3)_2$) grubu, fenil kısmının *orto*-, *para*- ve *meta*- konumlarına iyi bir elektron alıcısı olan nitro (NO_2^-) grubu eklenmiştir {Modelleme çalışmalarında NH_2 amino grubu yerine $N(CH_3)_2$ dimetilamino grubu tercih edilir. Dimetilamino grubu tek başına amino grubuna göre hesaplamalarda daha kararlı sonuçlar vermektedir. Metil grupları elektron transferinde etkili olmadıklarından elektron transferi çalışmalarında dimetilamino kullanılması daha uygun olmaktadır}. 4-benziliden-2-fenil-oksazolon molekülünde molekül boyunca atomlar arası bağlar Kekulé formundadır. Buradan hareketle benzilidene bağlı *dimetilaminodan* fenile bağlı *nitro* grubuna doğru elektron akışı olacaktır. Bu elektron akışı molekülün floresans özellik göstermesinde etkilidir. Bunun yanında molekülün içinde bulunduğu ortamın değişiminin molekülün floresans özelliği üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bunun için her bir molekül altı farklı çözücü içinde incelenmiştir.

İkinci bölümde tek kristal X-ışını kırınımı deneyi için yapılanlar ve kuramsal altyapısı anlatılmıştır. Kristal seçimi aşamasıyla başlayıp, kırınım verilerinin elde edilmesi, veri indirgeme aşamalarına, yapı çözümü ve arıtımına kadar ayrıntılı olarak tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi anlatılmıştır. Bu aşamada yapı faktörü kavramı, yapı faktörü ile elektron yoğunluğu ilişkisi, yapı çözümünde kullanılan doğrudan yöntemlerin kuramsal temelleri, yapı arıtımında kullanılan yöntemlerin kuramsal temelleri anlatılmıştır.

Üçüncü bölümde zamandan bağımsız Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı'nın (YFK)

temel yapısı hakkında bilgi verilmiş, Hohenberg ve Kohn (1964) tarafından önerilen teoremlerden ve Kohn ve Sham (1965) tarafından önerilen çözüm yönteminden bahsedilmiştir. YFK'nın çözümünde ihtiyaç duyulan değiş tokuş - korelasyon fonksiyonelleri hakkında temel bilgiler verilmiştir. Zamandan bağımsız YFK yanında zamana bağlı Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı'na da değinilmiş, uyarılma enerjilerinin zamana bağlı YFK ile hesaplanabileceği ifade edilmiştir. Uyarılmış geometrinin belirlenmesi aşamasında Konfigürasyon Etkileşmesi Tekliler (Configuration Interaction Singlets) kuramından yararlanıldığından bu kuram genel hatlarıyla incelenmiştir. Moleküllerin çözücü içinde modellenmesi aşamasında kutuplanabilir süreklilik modeli kullanıldığından bu bölümde kutuplanabilir süreklilik modeli de genel hatlarıyla ele alınmıştır. Modellemede geometrinin belirlenmesinde çekirdek konumlarının, toplam enerjinin minimum olacak şekilde konumlanması olarak ifade edilen geometri optimizasyonu anlatılmıştır. Son olarak kuantum mekaniksel modellemede yöntem ne olursa olsun kullanılan baz setleri incelenmiştir.

Dördüncü bölümde, tez çalışması kapsamında incelenen bileşiklerin tek kristal X-ışını kırınımı deneyi ile kuantum mekaniksel hesaplamalarına ilişkin ayrıntılar anlatılmıştır. Bunun yanında 4-benziliden-2-fenil-oksazolon bileşiklerinin modellenmesindeki kuantum mekaniksel hesaplamalara ilişkin ayrıntılara yer verilmiştir.

Beşinci bölümde bileşiklerin X-ışını kristalografisi ile belirlenen moleküler ve kristal yapıları, ilgili moleküllerin kuantum mekaniksel hesaplama sonuçları verilmiş ve karşılaştırılmıştır. Bunun yanında bileşiklerin fotofiziksel özellikleri hesaplanmış, Stokes kaymaları belirlenmiştir. Ayrıca 4-benziliden-2-fenil-oksazolon türevleri için fotofiziksel özellikleri hesaplanmış, Stokes kaymaları belirlenmiş, molekül boyunca elektron akışının elektron alıcı grubun konumuna ve molekülün içinde bulunduğu ortama göre değişimi incelenmiştir. Ayrıca 4-benziliden-2-fenil-oksazolon türevleri üzerindeki yük transferini incelemek için moleküler kısımanalizi yapılmıştır. Elektron verici, alıcı ve köprü olmak üzere üç kısma ayrılmış yük ayrışması analizi yapılmış, bu üç kısmın tüm molekülün HOMO ve LUMOsuna katkıları incelenmiştir.

BÖLÜM İKİ

X-IŞINI KRİSTALOGRAFİSİ

2.1 Kristal Seçimi

Tek kristal X-ışını kırınımı deneyine kristal seçimi ile başlanır. Seçilecek örneğin tek kristal olması gerekir. Örneğin tek kristal olup olmadığı gözle anlaşılamaz. Bu nedenle kutuplanma mikroskobu yardımıyla seçilen kristalin ışığı hangi açıyla kutupladığına bakılır. Kristal üzerine kutuplanmış ışık düşürülüp döndürüldüğünde 90° aralıklarla karanlık oluşuyorsa seçilen örnek tek kristaldir. Örnek seçiminde dikkat edilecek bir başka husus örneğin boyutlarıdır. Örnek büyük seçilirse çizgisel soğurmadan dolayı X-ışını şiddeti çok azalacak ve kırınım verileri belirlenemeyecektir. Tek kristal olduğu belirlenen boyutları büyük kristaller uygun şekilde kesilerek istenilen büyüklüğe getirilip seçilebilir.

Kristal seçildikten sonra gonyometre başlığına takılıp kırınım metreye yerleştirilerek merkezleme yapılır. Merkezleme, kristalin tamamının X-ışınına maruz kalması için yapılmaktadır. Merkezleme tam yapılamazsa kırınım verilerinin doğru bir şekilde değerlendirilmesi mümkün olmayacaktır.

2.2 Kırınım Şiddetini Etkileyen Faktörler ve Veri İndirgeme

X-ışını kırınımı deneyi sonucunda belirli θ açılarından kırınıma uğrayan ışının şiddet verileri elde edilir. Ölçülen bu şiddet verileri yapı çözümü sırasında kullanılacak yapı faktörü genliklerinin karesiyle orantılıdır (Bragg, 1929). Kristal yapı faktörünün genliği ($|F_h|$), kristalin birim hücresindeki elektron yoğunluğu tarafından saçılan X-ışınının genliğinin bir tek elektrondan saçılan X-ışını genliğine oranı olarak tanımlanır (Wallwork, 1980). Işının şiddeti ile yapı faktörü arasındaki ilişki şöyledir:

$$I_h = k_1 k_2 L P T A E |F_h|^2 \quad (2.2.1)$$

Burada $k_1 = \frac{e^4}{m^2 c^4}$ evrensel sabitlerden oluşan bir katsayı; $k_2 = \frac{\lambda^3 \Omega}{V}$ (Ω kristalin hacmi, V birim hücrenin hacmidir); L Lorentz faktörü; P kutuplanma çarpanı; T Debye - Waller sıcaklık çarpanı; A soğurma faktörü; E sönüm faktörüdür.

2.2.1 Lorentz Faktörü

Herhangi bir ters örgü noktasının Bragg yansıma koşulunu sağlaması için yansıma küresinin üzerinde olması gerekir. Bir (hkl) düzleminin yansıma konumunda kalma süresi, o düzlemin Bragg açısı $2\theta_h$ nin bir fonksiyonudur. Ters örgüdeki yansıma koşulunu sağlayan her bir noktanın yansıma konumunda kalma süresinin farklı olmasından dolayı bir düzeltmeye gereksinim vardır. Söz konusu bu düzeltme $\omega - 2\theta$ veya ω taramalı nokta detektör sistemleri için

$$L = \frac{1}{\sin(2\theta_h)} \quad (2.2.2)$$

şeklinde dir. Deney düzeneklerine göre L faktörünün değişimi Lipson (1959) tarafından incelenmiş ve tablolar oluşturulmuştur.

2.2.2 Kutuplanma Çarpanı

Kutuplanma düzeltmesi örnek üzerine gönderilen kutuplanmamış X-ışınlarının kırınımına uğradıktan sonra kutuplanmalarından kaynaklanır. Veri toplama sırasında $p = (1 + g \cos^2 2\theta)/(1 + g)$ çarpanıyla düzeltilir. Kırınım deneyinde monokromatör {Monokromatör: Geniş bir dalgaboyu aralığında elektromanyetik dalga girdisi olup çıkışında istenilen dalgaboyunda dar bir aralıkta çıktı veren cihazdır} kullanılmadıysa $g=1$ (McLachlan ve Christ, 1949), monokromatör kullanılması durumunda $g \neq 1$ olarak düzeltme uygulanır. Monokromatör kullanıldığında bile MoK_α ışıını için kutuplanma düzeltmesi ihmal edilebilir düzeyde olmaktadır (Massa, 2004).

2.2.3 Sıcaklık Çarpanı

Kristal yapı içindeki atomlar minimum enerjili olma eğilimindedirler. Taban durumdaki konumlarından küçük bir ötelenme olduğunu düşünelim. Bu durumda minimum enerjili konumları etrafında salınım yapacaklardır. Salınım yapan atomun elektron yoğunluğu dağılımı da salınım yapmadığı durumuna göre değişecek, böylece atomdan kırınıma uğrayan X-ışınlarının kırınım şiddetlerinde de atomun denge konumu etrafındaki salınımına bağlı bir değişim olacaktır.

Kristaldeki atomların minimum enerjili konum etrafında salınımı kristalin sıcaklığıyla orantılıdır. Kırınıma uğrayan X-ışınlarının şiddetlerindeki sıcaklığa bağlı azalma ‘T’ Debye - Waller sıcaklık çarpanı ile düzeltilir. ‘T’ çarpanı; B atomik sıcaklık faktörü, λ kullanılan X-ışınının dalgaboyu, θ kırınım açısı olmak üzere $\exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$ ile verilir (Wilson, 1949). Atomik sıcaklık faktörü ile ısıl yerdeğiştirme parametresi U arasında $B = 8\pi^2 U^2$ ilişkisi vardır ve birimi $\text{\AA}^2$ dir. Isıl yerdeğiştirme parametresi $U^2 = \langle r^2 \rangle$ olarak tanımlanmaktadır.

Atomun titreşimi yön-bağlı (anizotropik) olmaktadır {Herhangi bir atomun çevresi ele alındığında küresel simetrik olmayan bir potansiyel etkisi altında olduğu görülecektir. Eğer ele alınan atom tek başına küresel bir potansiyel etkisinde ise elektron yoğunluğu dağılımı küresel simetrik, sıcaklığa bağlı titreşimi de yön-bağısız (izotropik) olacaktır. Bu durumda ısıl yerdeğiştirme parametresi sadece yarıçapa bağlıdır, açıdan bağımsızdır}. Isıl yerdeğiştirme parametresi 3×3 tensör olduğunda atom elipsoidal yapıda olacaktır. Bu durumda atomik sıcaklık faktöründeki U yerine bu tensörün izinin üçte biri olan U_{iso} alınarak yön-bağısız sıcaklık çarpanı hesaplanabilir. Sıcaklık çarpanının matematiksel ifadesinden de anlaşılacağı gibi büyük kırınım açısı değerlerinde sıcaklık çarpanı etkisi büyük olmaktadır.

2.2.4 Soğurma Faktörü

Kristalden geçen X-ışınlarının bir kısmı kristal tarafından soğurulur. Soğurulma miktarı ise, X-ışınlarının kristal içinde aldığı yol t 'ye ve kristalin çizgisel soğurma katsayısı μ ' ye bağlı olup, Lambert - Beer yasası (Beer, 1852, Pfeiffer ve Liebhafsky, 1951) ile verilir,

$$I = I_0 \exp(-\mu t) \quad (2.2.3)$$

Burada; I_0 , kristale gelen, I geçen ışının şiddetidir. Çizgisel soğurma katsayısı μ , kristalin kimyasal bileşiminden aşağıdaki bağıntı ile elde edilebilir.

$$\mu = \rho_k \sum_i P_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (2.2.4)$$

Bu bağıntıda; moleküldeki atomların kütle soğurma katsayıları $\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i$, kristal yoğunluğu ρ_k , ve her bir atomun moleküldeki ağırlık yüzdeleri P_i ile verilmiştir. Organik kristaller hafif elementler içerdikleri için, soğurma katsayısı oldukça küçük olur. Fakat ağır atom içeren veya plaka, iğne gibi şekillenimdeki kristallerde veri kalitesi sağlamak için soğurma düzeltmesi yapılması gerekebilir.

2.2.5 Sönüm Faktörü

Sönüm düzeltmesi (E); kristal yapının tabakalı olması, gelen X-ışının bu tabakalardan yansıyarak kırınımına uğrayan X-ışınının iç tabakalar arasında şiddetinin daha az olmasından kaynaklanan hatayı düzeltmek için kullanılır. Birincil ve ikincil olmak üzere iki tür sönümden söz edilebilir. Asıl ele alınan ikincil sönümdür. Bu sönüm, gelen birincil ışının büyük bir kesrinin tabakalardan yansması sonucu şiddetinin azalmasıdır. Küçük $\sin \theta / \lambda$ değerlerinde ve yeterince mükemmel kristaller için bu azalma çok iyi gözlenebilir. Kristali oluşturan mozaik bloklar çok düzenli değilse, yani kristal mükemmellikten uzaklaştıkça, her blok için birbirine yakın ama farklı açılarda kırınım olacak ve ikincil sönümden kaynaklanan şiddet azalması doğrusal soğurma katsayısına dönüşecektir. İkincil sönüm faktöründen kaynaklı, yüksek şiddete sahip yansımalar için kristal yapı faktörü belirlenirken

$|F^{g\text{ zlenen}}| < |F^{\text{hesaplanan}}|$ olacaktır. Bu farktan yola çıkılarak en küçük kareler yöntemiyle *Sönüm Faktörü E* hesaplanır ve gerekli düzeltme yapılır (Giacovazzo, Monaco, Viterbo, Scordari, Gilli, Zonatti ve Catti, 2002).

Birincil sönüm ise her bir mozaik bloğun içindeki dinamik etkilerden kaynaklanmaktadır. Birincil ve ikincil sönüm faktörlerinin katkıları Zachariasen (1967) tarafından açıkça belirlenmiştir.

2.3 Kırınım metreler

Bragg şiddetlerini, kırınım verilerini toplamak için kullanılan cihazlardan biri tek kristal kırınım metreleridir. Günümüzde bu cihazlar, küçük molekül yapılarının çözümü için gerekli olan kırınım verilerinin toplanmasının yanı sıra, makro moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında da kullanılmaktadır.

Bir tek kristal kırınım metresi; bir X-ışını kaynağı, dedektör, örneği tutan ve yönlendiren bir gonyometre ve bu cihazların bağlı olduğu kristalin konumlarını ayarlayan bir bilgisayardan oluşur.

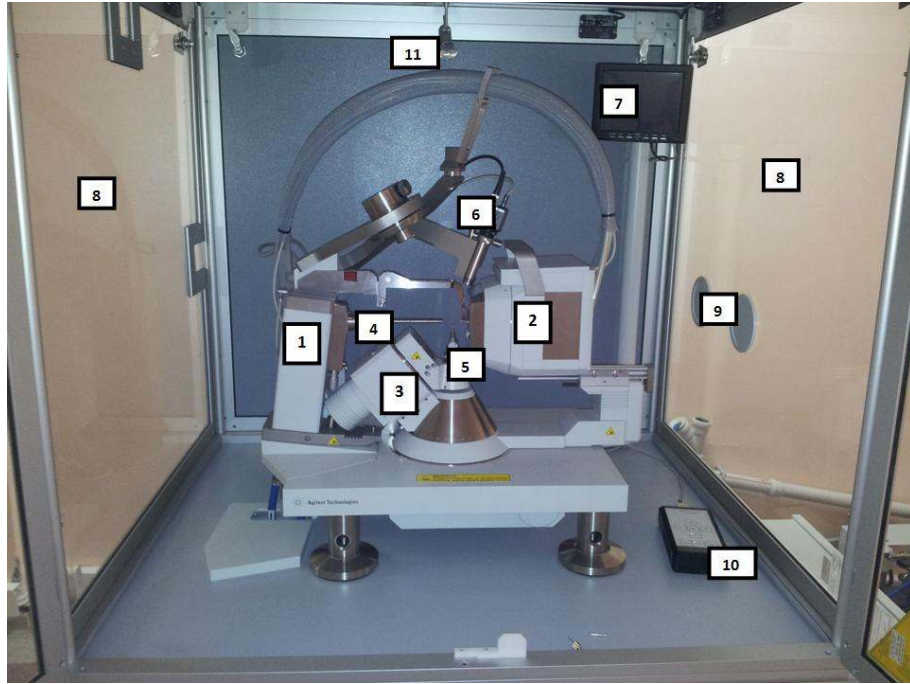
Tez çalışmasında kristal yapıları belirlenen kristallerin tek kristal kırınım verileri XCalibur Eos ve STOE IPDS II kırınım metrelerinden elde edilmiştir.

2.3.1 Xcalibur Eos Kırınım metresi

Küçük moleküller için kristal yapı belirlenmesinde, yüksek çözünürlüklü elektron yoğunluğu çalışmalarında yararlanılan, tek dalga boyu kullanılan bir sistemdir. İyi odaklanmış molibden X-ışını kaynağına ve Eos CCD dedektöre, bunun yanında kolay kullanıma sahip arayüzüne sahiptir.

Bileşenleri kısaca şöyledir (Şekil 2.1):

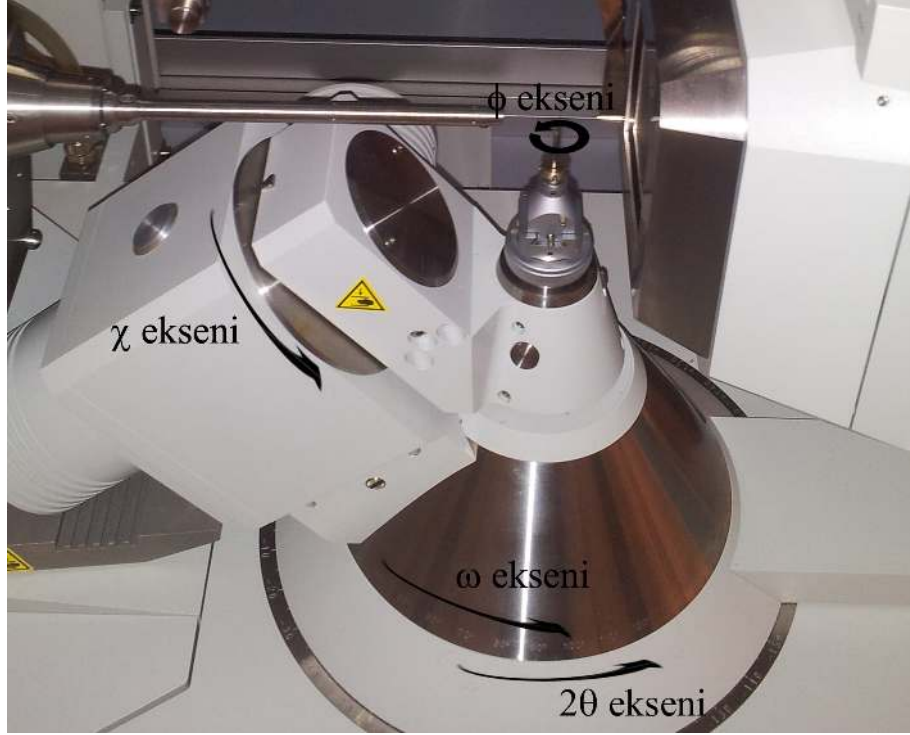
- Tek dalgaboylu X-ışını üreten molibden X-ışını kaynağı.
- Hızlı ve yüksek duyarlılığa sahip Eos CCD dedektör.
- 4 eksenli kappa gonyometre.
- CrysAlis Pro yazılımı.



Şekil 2.1 XCalibur Eos kırınım metresinin bileşenleri: (1) Molibden X-ışını kaynağı, (2) Eos CCD dedektör, (3) 4 eksenli kappa gonyometre, (4) Kolimatör, (5) Gonyometre başlığı, (6) Video kamera, (7) Video kameranın monitörü, (8) Kurşun eşdeğeri ışınım geçirmeyen cam, (9) Demet durdurucu, (10) Gonyometre hareket kumandası, (11) Kabin aydınlatma lambası.

Bileşenler ayrıntılı olarak incelenecek olursa;

Kappa Gonyometresi: Dört eksenli (2θ , χ , ω ve ϕ eksenleri) geometriye sahiptir (Şekil 2.2). 120× büyütme mikroskop ile bağlantılıdır. Kristal örneği, gonyometre başlığına takılıp gonyometreye yerleştirilerek, merkezleme yapıldıktan sonra ω taraması ile, yani ω açısının sistematik olarak değiştirilip ϕ açısının her ω açısında $0 - 180^\circ$ veya $0 - 360^\circ$ değerlerinin taraması ile veri toplanır.



Şekil 2.2 4-eksenli kappa geometrisine sahip gonyometredeki eksenlerin şekil üzerinde gösterimi.

X-Işını Kaynağı: Tek dalgaboylu X-ışını kaynağı, molibden yada bakır olabilir. Maksimum şiddet verecek şekilde üretilmiştir. Uzun ince seramik X-ışını tüpü (2,2 - 3kW), hızlı veri toplanmasını sağlayan X-ışını radyatör kapağı (shutter) ve tek kılcal kolimatörlerden oluşur (0,3 - 1 mm).

Eos CCD Dedektörleri:

Hız: ‘Görev Zamani’ (Duty Cycle), CCD çiplerin çıktısını alan, verileri sayısallaştıran ve verilerin kayıt ortamına yazılmasının sağlandığı zamandır. Eos dedektörleri için ‘görev zamanı’ 512x512 pixel alan içinde 0,28 saniyedir.

Duyarlılık: Yansıma şiddetlerini ölçme yeteneği olarak adlandırılır. Yani şiddetli ve zayıf yansımaların her ikisi de ölçülürken yüksek duyarlılıkla iletilir. Eos dedektörlerde %40 dır.

Verim: Elektronların X-ışını fotonlarına dönüşme oranı verim olarak nitelendirilir. Eos dedektör için verim 330 e/X-ışını değerine sahiptir.

Hassaslık: Her bir X-ışını şiddetinin dijital sinyal olarak dönüşümü ile ilişkilidir. Eos 18 bit iletim kablosu ile yüksek hassasiyette bir CCD dedektördür.

Dinamik Alan: Bu aynı alan üzerinde zayıf ve güçlü yansımaları aynı anda ölçebilme yeteneğidir. Eos'un dinamik alanı %50'den büyük eşittir. Eos dedektördeki aktif alan diyagonal 92 mm dir.

Crysalis Pro Yazılımı: Bu yazılım ile deney öncesinde birkaç dakikalık ön deney verisi alınarak kristal yapı hakkında bilgi elde edilir. Böylece birim hücresi belirlenen kristalin deneyi, kristal simetrisine bağlı olarak uygun strateji belirlenerek yapılır, zamandan kazanç sağlanır. Deney süresince veri indirgeme işlemleri eş zamanlı ve otomatik olarak yapılır. Crsyalis Pro yazılımı, AutoChem yazılımıyla bütünleşik olarak çalışarak mevcut alınmış verilerden yola çıkılıp deney daha sonlanmadan yapının kısmi veriyle çözümü yapılmasına olanak sağlar. Crysalis Pro yazılımı kırınım verilerini OLEX2 (Dolomanov, Bourhis, Gildea, Howard ve Puschmann, 2009), SHELX (Sheldrick, 1997), JANA2006 (Petricek, Dusek ve Palatinus, 2006) gibi kristal yapı çözüm programlarında ve MOSFLM (Leslie ve Powell, 2007) ve XDS (Kabsch, 2010) gibi veri indirgeme programlarında kullanılacak biçimde HKLF formatında verir.

2.3.1.1 Veri Toplanması

Yansıma Arama: Kristal sistemi veya birim hücre hakkında hiçbir bilgiye sahip değilken örnek kırınım metreye yerleştirilir, bu bilgiler kesin bir şekilde elde edilir. Dört-eksenli kırınım metrede başlangıç yönelim matrisi ve birim hücre belirlenmesinde iki temel yöntem vardır. İlk yöntemde $2\theta, \omega, \chi$ eksenleri rasgele değerler alır ve ϕ eksenini 180° veya 360° döndürülerek kırınımın gözlemlendiği değerler kaydedilir. Yansıma arama işlemi burada sistematik olarak yapılabildiği gibi rasgele konumlarda denenerek de yapılabilmektedir. Bir diğer yöntem, sabit film üzerine dönme veya titreşim fotoğrafı çekilmesiyle yansıma veren konumların belirlenmesidir.

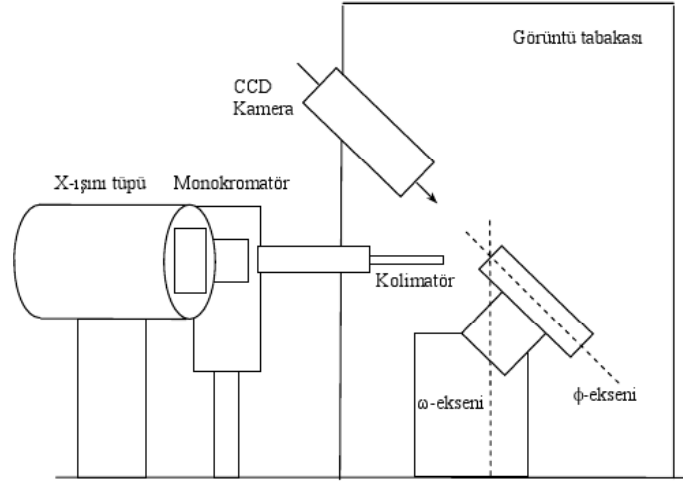
İndisleme, Yönelim Matrisi ve Birim Hücre Belirlenmesi: Yansıma arama işlemi sonucu yaklaşık 25 yansıma bulunur, yansımalarla ait $2\theta, \omega, \kappa, \phi$ açıları artırılır. Bu yansımalarla birim hücre parametreleri standart sapmalarıyla beraber hesaplanır. Böylece kristal sistemi tayin edilmiş olur. Seçilen eksene göre birim hücrenin dönüşümü yapılarak 25 yansıma yeniden indislenir. Bu yansımalarla ait ω taraması yapılarak yansıma şiddetlerinin profili belirlenir, yansıma piklerinin merkezlenmesinin ve simetrisinin iyi olup olmadığı incelenir. Bu aşamadan sonra veri toplama işlemine başlanır.

Birim hücre ve yönelim matrisinin hassas olarak belirlenmesi, kırınım verisi toplama aşamasının hızlı olmasını ve doğru veriler elde edilmesini sağlar. Birim hücre ve yönelim matrisi ters örgü uzayında iyi merkezlenmiş 20 - 25 yansıma kullanılarak en küçük kareler yöntemi kullanılarak artırılır. Veri toplama aşamasında ölçülen yansımaların indisleri, önceden (25 yansımayla belirlenen) tanımlanan birim hücre kullanılarak belirlenir.

2.3.2 STOE IPDS II Kırınım metresi

Şekil 2.3 de görüldüğü gibi kırınım metre iki eksenli bir gonyometreye sahiptir. Yarıçapı 340mm olan bir görüntü plakası bulunur ve plakanın bu çapa sahip olması $2\theta = 77^\circ$ ye kadar bir iç açı aralığına izin vermektedir. Ayrıca bu yarıçap ayarlanabilmektedir. Gonyometre başlığı ϕ eksenine üzerindedir. ϕ ve ω eksenleri $0^\circ - 180^\circ$ arasındadır. ϕ eksenine ω eksenine göre 45° açı ile eğimlendirilmiştir.

Görüntüleme plakası sayesinde çok kısa zaman aralıklarında çok fazla kırınım verisi elde edilebilmektedir. Kristalden gelen kırınım ışınının bu tabaka üzerinde görünmesini Eu^{+2} iyonu katkılandırılmış BaFBr sağlar. Elektronlar, BaFBr kristallerinin hazırlanması sırasında F veya Br noktalarında oluşturulan boşluklarda tuzaklanarak geçici renk merkezleri {Renk merkezi bir ya da daha fazla elektron ile doldurulan kristaldeki iyonik olmayan boşluklardır. Bu tip bir boşluktaki elektronlar görünür bölgede ışık yayma eğilimindedirler ve böylece saydam olan madde renkli



Şekil 2.3 Görüntü Plakalı (Imaging Plate) difraktometre geometrisinin şematik gösterimi.

hale gelir} oluştururlar (Zimmermann, Kolb, Hesse, Schlapp ve von Seggern, 2004). Böylece görüntüleme plakası, saçılan X-ışınının düştüğü bölgelerde renk değiştirir. X-ışınlarının plaka üzerine düşmesi işlemi bittiğinde kırınım deseni geçici olarak görüntüleme plakası üzerine kaydedilir. IPDS II kırınım metresinin ayrıntılı resmi ve bileşenleri Şekil 2.4 de gösterilmiştir.

2.3.2.1 Veri Toplanması

Örneğin iyi kristallenip kristallenmediği çok hızlı bir şekilde anlaşılır. Dört eksenli kırınım metresindeki gibi yansıma arama işlemi yerine burada yansımaların plaka üzerinde seri halinde fotoğrafları çekilir. Dört eksenlide 20 - 25 yansımayla birim hücrenin tayini yapılırken burada çekilen fotoğraflardaki yüzlerce yansıma kullanılır. İndisleme, birim hücre parametrelerinin belirlenmesi işlemleri dört eksenlidekiyle aynıdır, ancak burada çok daha fazla sayıda yansımadan yararlanılabilmektedir. Çok sayıda yansımanın bulunması, ikizlenmiş yapıyı, kristalleşmemiş yapıdan ayırmakta oldukça yararlıdır.

Karşıt örgü noktaları yerine tüm kırınım deseni ölçüldüğünden yönelim matrisinin belirlenmesi için tam veri toplanması gerekmemektedir. Hatalı matris oluşturulması problem olmaz. Tüm veri toplandıktan sonra matris düzeltilir ve toplanan verinin



Şekil 2.4 IPDS II kırınım metresinin iç kısmının ayrıntıları: (1) Görüntüleme plakası, (2) Okuyucu kafa, (3) Ana ışın tutucusu, (4) Silici ışıklar, (5a) ve (5b) Örnek aydınlatma lambaları, (6) Video kamera, (6a) Kamerayı hareket ettiren tutucu, (6b) Optik kısım, (7a) Eksenleştirici, (7b) Eksenleştirici tutucusu, (7c) Ek sabitleme vidası, (7d) Güvenlik düğmesi, (8) ω dönü eksen, (9) ϕ eksen-örneği döndüren eğik eksen, (10) Gonyometre başlığı, (11) Görüntüleme plakası taşıyıcısı.

yeniden gözden geçirilmesi sırasında veri kaybı oluşmaz.

2.4 Yapı Faktörü - Elektron Yoğunluğu İlişkisi

Birim hücredeki elektron yoğunluğu $\rho(\mathbf{r})$ 'nin Fourier dönüşümü olan yapı faktörü $F_{\mathbf{h}}$, kristale gelen ışının nasıl saçılmaya uğradığının matematiksel ifadesidir. f_j j. atomdan saçılan dalganın genliğinin bir elektrondan saçılan dalganın genliğine oranı olmak üzere yapı faktörü bu f_j lerin birim hücre üzerinden toplanmasıdır:

$$F_{\mathbf{h}} = \sum_j f_j \exp(2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{h}) \quad (2.4.1)$$

Burada $\mathbf{r}$ normal örgü öteleme vektörünü, $\mathbf{h}$ (hkl) kırınımın olduğu Miller indisleri ile ifade edilen düzlemi gösterir, $\mathbf{r} \cdot \mathbf{h}$ çarpımı $hx_j + ky_j + lz_j$ dir. Üstel ifadeyi Euler açılımını {Euler açılımı, Euler tarafından 1743'te sinüs ve kosinüs fonksiyonlarının üstel olarak ifade edilmesiyle işlevlik kazanmış olsa da ilk olarak 1714 yılında Cotes tarafından $ix = \ln(\cos x + i \sin x)$ şeklinde ifade edilmiştir} kullanarak trigonometrik formda yazmak istersek;

$$F_{\mathbf{h}} = \sum_j f_j (\cos(\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{h}) + i \sin(\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{h})) = A + iB \quad (2.4.2)$$

$F_{\mathbf{h}}$ nin reel eksenle yaptığı açı $\phi = \arctan\left(\frac{B}{A}\right)$ (faz açısı) olmak üzere yapı faktörü şu şekilde yazılabilir:

$$F_{\mathbf{h}} = |F_{\mathbf{h}}| \exp(i\phi) \quad (2.4.3)$$

Kristal yapının belirlenmesi, elektron yoğunluğunun belirlenmesi ile mümkündür. Yapı faktörünün Fourier dönüşümü olan elektron yoğunluğu şu şekilde yazılabilir:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} F_{\mathbf{h}} \exp(-2\pi i(\mathbf{r} \cdot \mathbf{h})) \quad (2.4.4)$$

Deneysel olarak kırınım verilerinden, veri indirgeme yöntemlerini de kullanarak yapı faktörünün mutlak değeri elde edilebilmektedir. Kristal yapının belirlenmesinde yapı faktörünün tam olarak bilinmesi gerektiğinden faz açılarına da ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak faz açıları deneysel olarak belirlenememektedir. Bu sorun kristalografide **faz problemi** olarak ifade edilir. Yapı faktörlerinin fazları ancak matematiksel yaklaşımlar sonucu elde edilebilmektedir (Stout ve Jensen, 1989).

2.5 Doğrudan Yöntemler

Tek kristal X-ışını kırınımı deneyi sonucu elde edilen kırınım şiddetlerinden, matematiksel yaklaşımlar kullanılarak, faz bilgisinin doğrudan elde edilmesinden dolayı bu yöntem “*Doğrudan Yöntemler*” olarak adlandırılır.

Harker ve Kasper (1948) tarafından bulunan, kendi isimleriyle anılan bu eşitsizliklerle kristal yapının sahip olduğu simetri elemanlarının sonuçlarından yola çıkarak bazı özel yansıma çiftleri arasında ilişki kurulabilmektedir. Örneğin $P\bar{1}$ uzay grubuna sahip kristaldeki yansımalar için: $U_{hkl}^2 \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2}U_{2h2k2l}$ $\{U$ birimsel yapı faktörüdür. F_{000} birim hücredeki toplam elektron sayısını veren yapı değişmezi olmak üzere $U = F/F_{000}$ olarak tanımlanır}. Eğer U_{hkl}^2 çok büyükse (2 den büyükse) bu yansımanın ikinci mertebesi olan U_{2h2k2l} yansımasının işareti pozitif olmalıdır. Cauchy-Schwarz eşitsizliği {Cauchy-Schwarz eşitsizliği: $|\mathbf{x} \cdot \mathbf{y}| \leq |\mathbf{x}||\mathbf{y}|$ } yapı faktörlerine uygulanırsa ve bu yapı faktörleri yeterince büyük genliğe sahipse, yapı faktörlerinin işaretleri arasında

$$s(\mathbf{h})s(\mathbf{k})s(\mathbf{h}-\mathbf{k}) \approx +1 \quad (2.5.1)$$

eşitliği bulunur. Burada $s(\mathbf{h})$ $\mathbf{h}$ indisli yapı faktörünün işaretini gösterir. $\approx$ işareti ifadenin matematiksel olarak eşit olmadığını, istatistiksel olarak eşit olabileceğini ifade etmektedir.

Her ne kadar şiddetli yansımalar için faz bilgisi belirlemede Harker-Kasper eşitsizlikleri kullanılabilse de kristal yapının belirlenmesi için gereken faz sayısını belirlemekte yetersiz kalmaktadır. Harker-Kasper eşitsizliklerinden elde edilen işaret ilişkisi Zachariasen (1952) tarafından fazlara semboller atfedilerek şu şekilde geliştirilmiştir:

$$s(\mathbf{h}) \approx s \left\{ \sum_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{h}-\mathbf{k}} \right\} \quad (2.5.2)$$

İşaret belirlenmesi matematiksel türetim yerine istatistiksel olarak ele alındığından doğruluğu da belirli bir olasılık ile verilir. Simetri merkezli yapılar için işaretin doğru olma olasılığı:

$$P^+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh(N|U_{\mathbf{h}} U_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{h}-\mathbf{k}}|) \quad (2.5.3)$$

Aynı $s(\mathbf{h})$ değerini veren birden fazla bağıntı olması durumunda

$$s(\mathbf{h}) \approx s(\mathbf{k}_j)s(\mathbf{h}-\mathbf{k}_j) \quad j = 1, 2, \dots, r \quad (2.5.4)$$

Buradan 2.5.3 şu şekilde yazılabilir (Cochran ve Woolfson, 1955, Woolfson, 1997):

$$P^+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left(|U_{\mathbf{h}}| \sum_{j=1}^r |U_{\mathbf{k}_j} U_{\mathbf{h}-\mathbf{k}_j}| \right) \quad (2.5.5)$$

Eşit olmayan atomlardan oluşan yapılara hassas bir şekilde faz işareti belirleme işleminin uygulamasını Cochran ve Woolfson (1955), Bertaut (1955) ve Klug (1958) yapmışlardır.

Kristal yapıdaki elektron yoğunluğu üzerine getirilen iki yaklaşım vardır. Bu yaklaşımlardan ilki; kristal yapıda elektron yoğunluğu negatif değer alamaz (pozitiflik). Bu özellikten yararlanarak Harker ve Kasper (1948) ve Karle ve Hauptman (1950) kendi isimleriyle anılan eşitsizlikleri geliştirmişlerdir. İkinci yaklaşım ise; elektron yoğunluğu iyi tanımlı maksimumlara sahiptir (ayrık atomluk). Sayre (1952) elektron yoğunluğu ($\rho(\mathbf{r})$) ve karesi ($\rho^2(\mathbf{r})$) fonksiyonlarının aynı karakterde olmasından yararlanarak doğrudan yöntemlerde kullanılan kendi adıyla anılan eşitliği türetmiştir.

$\rho(\mathbf{r})$ ve $\rho^2(\mathbf{r})$ için yapı faktörleri $F_{\mathbf{h}}$ ve $G_{\mathbf{h}}$; atomik saçılma faktörleri $f_{\mathbf{h}}$ ve $g_{\mathbf{h}}$ olarak ele alındığında, tüm atomların aynı olduğu durum için;

$$F_{\mathbf{h}} = \frac{f_{\mathbf{h}}}{g_{\mathbf{h}}} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} F_{\mathbf{k}} F_{\mathbf{h}-\mathbf{k}} \quad (2.5.6)$$

şeklinde yapı faktörleri arasında bir ilişki kurulur. Bu ilişki *Sayre denklemi* olarak bilinir ve simetri merkezinin olup olmamasından bağımsızdır {Simetri Merkezli Yapı: Simetri elemanlarından birinin terslenme (inversiyon) simetrisi olduğu uzay grubuna sahip yapılardır. Bu yapılarda faz belirlenme süreci simetri merkezi olmayanlardan daha kolaydır. Simetri merkezli yapılarda yapı faktörünün faz açısı 0° veya 180° değerlerini alacağından faz değeri yapı faktörünün genliğini değiştirmeyecektir. Simetri merkezi olmayan yapılarda ise faz açısı tüm değerleri alabilir}.

2.5.6 denkleminin gerçel ve sanal kısımlarının oranlanması ile

$$\tan(\phi_{\mathbf{h}}) = \frac{\sum_{\mathbf{k}} |F_{\mathbf{k}} F_{\mathbf{h}-\mathbf{k}}| \sin(\phi_{\mathbf{k}} + \phi_{\mathbf{h}-\mathbf{k}})}{\sum_{\mathbf{k}} |F_{\mathbf{k}} F_{\mathbf{h}-\mathbf{k}}| \cos(\phi_{\mathbf{k}} + \phi_{\mathbf{h}-\mathbf{k}})} \quad (2.5.7)$$

eşitliği elde edilir. $F_{\mathbf{h}}$ yapı faktörü yerine $E_{\mathbf{h}}$ normalize yapı faktörü {Normalize yapı faktörü (Hauptman ve Karle, 1953) yapı faktöründeki saçılma açısına olan bağımlılığın ortadan kaldırılması için kullanılmaktadır. Yapı faktörü ile aynı işlevi görür, yapı faktörünün açıdan bağımsız olarak normlanmış şeklidir; $|E_{\mathbf{h}}|^2 = \frac{|F_{\mathbf{h}}|^2}{\langle |F_{\mathbf{h}}|^2 \rangle}$ olarak tanımlanır} cinsinden 2.5.7 denklemini tekrar yazacak olursak:

$$\tan(\phi_{\mathbf{h}}) = \frac{\sum_{\mathbf{k}} |E_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{h}-\mathbf{k}}| \sin(\phi_{\mathbf{k}} + \phi_{\mathbf{h}-\mathbf{k}})}{\sum_{\mathbf{k}} |E_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{h}-\mathbf{k}}| \cos(\phi_{\mathbf{k}} + \phi_{\mathbf{h}-\mathbf{k}})} \quad (2.5.8)$$

denklemleri elde edilir. Bu eşitlik simetri merkezi olmayan kristallerin fazlarının belirlenmesinde kullanılan *tanjant eşitliği*dir (Karle ve Hauptman, 1956). Tanjant formülü kullanılarak, fazı bilinen yansımalarla yola çıkılarak faz bilgisi bulunmayan yansımaların fazları elde edilebilir.

Yapı Değişmezleri ve Yapı Yarı-değişmezleri Doğrudan yöntemler ile ölçülen genliklerden doğrudan faz bilgisi elde edilir. Genlikler seçilen referans sisteminden bağımsız olmasına karşın, fazlar referans sistemine bağlıdır. Ölçülen genliklerden, orijin seçiminden bağımsız fazlar veya bu fazların doğrusal bileşimleri hakkında bilgi elde edilir. Bu fazlar sadece yapıya bağımlı olduklarından **yapı değişmezleri** (Hauptman ve Karle, 1953, 1956) olarak adlandırılır.

Başlıca yapı değişmezleri:

- $F_{000} = \sum_{j=1}^N Z_j$ birim hücredeki elektron sayısıdır; fazı her zaman sıfırdır.
- $F_{\mathbf{h}}F_{-\mathbf{h}} = |F_{\mathbf{h}}|^2$ faz bilgisi içermez.
- $F_{-\mathbf{h}}F_{\mathbf{k}}F_{\mathbf{h}-\mathbf{k}}$ nın fazı $\phi_{-\mathbf{h}} + \phi_{\mathbf{k}} + \phi_{\mathbf{h}-\mathbf{k}}$ dir ve ‘*üçlü (triplet)*’ değişmez olarak anılır.
- $F_{-\mathbf{h}}F_{\mathbf{k}}F_{\mathbf{l}}F_{\mathbf{h}-\mathbf{k}-\mathbf{l}}$ nın fazı $\phi_{-\mathbf{h}} + \phi_{\mathbf{k}} + \phi_{\mathbf{l}} + \phi_{\mathbf{h}-\mathbf{k}-\mathbf{l}}$ dir ve ‘*dörtlü (quartet)*’ değişmez olarak anılır.
- Üçlü ve dörtlüler gibi benzer şekilde beşli, altılı yapı değişmezleri de türetilir.

Yapı yarı-değişmezleri (Hauptman ve Karle, 1953, 1956); aynı nokta simetrisi özelliğine sahip noktalara orijinin kaydırılmasıyla değişmez kalan faz ve/veya fazların doğrusal bileşimleridir. Yapı değişmezleri uzay grubundan bağımsızken, yapı yarı-değişmezleri uzay grubuna bağlıdır; her uzay grubu için ayrı ayrı türetilmeleri gerekmektedir.

2.5.1 Faz Belirleme Yöntemleri

Normlama: Normalize yapı faktörleri hesaplanır; $|E|$ ler azalan olarak sıralanır ve dağılımına bakılır. İncelenen yapının simetri merkezine sahip olup olmadığı belirlenir.

Faz İlişkilerini Belirleme: Büyük $|E|$ değerleri için üçlüler belirlenir. Her $\mathbf{h}$ yansıması için büyük $|E|$ değerine sahip $\mathbf{k}$ ve $\mathbf{h} - \mathbf{k}$ yansımaları bulunarak başlangıç faz seti için kullanılacak üçlüler belirlenir.

En Uygun Başlangıç Faz Setinin Tanımlanması: Başlangıç faz setinin uygun seçimi, diğer fazların da daha güvenilir olarak belirlenmesini sağlayacaktır. Faz seti belirlenmesindeki yöntemlerden biri, fazlara sembollerin atanması (Zachariasen, 1952, Karle ve Karle, 1966) ve diğer fazların bu sembollerin kombinasyonu olarak belirlenmesidir. Bu işlem geleneksel olarak SIMPEL bilgisayar programı (H.Schenk ve Kiers, 1985, Peschar ve Schenk, 1987) yardımıyla yapılmaktadır. Bir başka başlangıç fazları belirleme yöntemi *çoklu çözüm* yöntemi (Germain ve Woolfson, 1968, Germain, Main ve Woolfson, 1970a) olarak bilinen fazlara sayısal değerler atanmasıdır.

Başlangıç fazları belirlendikten sonra, diğer fazlar tanjant formülünü kullanarak zincirleme olarak belirlenir. Ancak başlangıç fazlarının seçimi çok önemlidir. En uygun başlangıç faz seti belirlenmesi, yakınsaklık yöntemi ile yapılmaktadır (Baggio, Woolfson, Declercq ve Germain, 1978). G_j üçlünün genliği, $\Phi_j = \langle \phi_{\mathbf{h}} \rangle - \phi_{\mathbf{k}_j} - \phi_{\mathbf{h}-\mathbf{k}_j} \approx \Phi_{\mathbf{h}\mathbf{k}_j}$ bu üçlünün fazı, $\alpha_{\mathbf{h}}$ r tane üçlünün toplamı olan vektörün büyüklüğü olmak üzere

$$\alpha_{\mathbf{h}} = \sum_{j=1}^r G_j \cos \Phi_j \quad (2.5.9)$$

şeklinde tanımlanır. Başlangıç fazları bilinmediğinden $\alpha_{\mathbf{h}}$ hesaplanamaz, fakat 2.5.9'deki her $\cos \Phi_j$ nin beklenen değeri yerine koyularak tahmin edilebilir {Üçlünün fazı olan $\Phi_j = \Phi_{\mathbf{h}\mathbf{k}}$ nın işaretinin doğru belirlenme olasılığı Cochran (1952) tarafından

$P(\Phi_{hk}) = \frac{1}{L} \exp\{G_{hk} \cos \Phi_{hk}\}$ olarak tanımlanmıştır}.

$$\begin{aligned} \langle \cos \Phi_j \rangle &= \int_0^{2\pi} \cos \Phi_j P(\Phi_j) d\Phi_j = \frac{1}{L} \int_0^{2\pi} \cos \Phi_j \exp(G_j \cos \Phi_j) d\Phi_j \\ &= \frac{I_1(G_j)}{I_0(G_j)} = D_1(G_j) \end{aligned} \quad (2.5.10)$$

Burada I_0 ve I_1 sıfırncı ve birinci derece modifiye Bessel fonksiyonlarıdır ve sayısal değerleri bulunabilir (Abramowitz ve Stegun, 1972). G arttıkça oran 1 e asimptotik olarak yaklaşır. Tahmini $\langle \alpha_h \rangle$ değeri $\langle \alpha_h \rangle = \sum_{j=1}^r G_j D_1(G_j)$ ile verilir. Bu değer herhangi bir faz bilgisi elde edilmeden G değerlerini kullanarak hesaplanabilir. α tüm üçlülerden oluşturulur, bazı üçlüler hariç tutulduğunda α nın yakınsak kalması sağlanacak şekilde üçlüler azaltılır. Sadece yakınsaklığı bozacak üçlüler (şiddetli yansımalarından elde edilmiş üçlüler) kalır. En son kalan üçlüler başlangıç faz seti olarak ele alınır. Bu aşamadan sonra 2.5.8 denklemindeki tanjant bağıntısı yardımıyla bilinmeyen fazlara da değer atanır.

Tanjant eşitliğinin 2.5.8 şeklinde kullanılması yerine, ağırlıklı tanjant eşitliği kullanılmasına yönelik birçok çalışma yapılmıştır (Germain ve Woolfson, 1968, Hull ve Irwin, 1978, Debaerdemaeker ve Woolfson, 1989). Yakınsaklık koşulunu da içerecek şekilde Giacovazzo (1979) tarafından ağırlıklı tanjant eşitliği şu şekilde ifade edilmiştir:

$$\tan \phi_h \simeq \frac{\sum_k \beta_k \sin(\phi_k + \phi_{h-k})}{\sum_k \beta_k \cos(\phi_k + \phi_{h-k})} \quad (2.5.11)$$

$\alpha_h^2 = [\sum_k G_{hk} \cos(\phi_k + \phi_{h-k})]^2 + [\sum_k G_{hk} \sin(\phi_k + \phi_{h-k})]^2$ ve $G_{hk} = K|E_h E_k E_{h-k}|$ (K : normalizasyon sabiti), I_0 ve I_1 sırasıyla sıfırncı ve birinci dereceden modifiye Bessel fonksiyonları olmak üzere β_k

$$\frac{I_1(\beta_k)}{I_0(\beta_k)} = \frac{I_1(G_{hk})I_1(\alpha_k)I_1(\alpha_{h-k})}{I_0(G_{hk})I_0(\alpha_k)I_0(\alpha_{h-k})} \quad (2.5.12)$$

denkleminin çözümünden elde edilir.

2.5.1.1 Faz Seti Doğruluk Kriterleri

Faz değerlerinin belirlenmesi işleminde birden fazla sonuç elde edilir. Hangi faz setinin doğru olduğu FOM (Figures of Merit) değerleri olarak adlandırılan bazı

kriterler göz önünde bulundurularak belirlenir. En çok kullanılan FOM değerleri şöyle sıralanabilir:

- **MABS** (Germain, Main ve Woolfson, 1970b): Tahmini fazlardaki üçlü ilişkilerinin kendi aralarındaki öz-uyumunun bir ölçütüdür.

$$MABS = \frac{\sum_h \alpha_h}{\sum_h \langle \alpha_h \rangle} = \frac{A}{A_e} \quad (2.5.13)$$

Gerçek yapı A , kuramsal tahmini yapı A_e değerine yakın olmalı; $MABS \approx 1.0$ olmalıdır. Uygulamada bu değerin $0.9 - 1.3$ aralığında olması kabul edilebilir.

- **R_α** : (Roberts, Petterson, Sheldrick, Isaacs ve Kennard, 1973) Beklenen istatistiksel davranıştan kaç farklı üçlünün türetildiğinin ölçüsüdür. Doğru faz seti için minimum olmalıdır. Şu şekilde tanımlanır:

$$R_\alpha = 100 \frac{\left(\sum_{\mathbf{h}} |\alpha_{\mathbf{h}} - \langle \alpha_{\mathbf{h}} \rangle| \right)}{\sum_h \langle \alpha_h \rangle} \quad (2.5.14)$$

- **R_{Karle}** : (Karle ve Hauptman, 1956) Sayre denklemi (2.5.6) $|E|$ cinsinden yazılıp gözlenen (kırınım sonucu elde edilen) $|E_{\mathbf{h}^{hes}}|$ ler ile karşılaştırıldığındaki artık kısım:

$$R_{Karle} = \frac{\sum_{\mathbf{h}} ||E_{\mathbf{h}}| - K|E_{\mathbf{h}^{hes}}||}{\sum_{\mathbf{h}} |E_{\mathbf{h}}|} \quad (2.5.15)$$

K skala faktörüdür ve $K = \frac{\sum_{\mathbf{h}} |E_{\mathbf{h}}|}{\sum_{\mathbf{h}} |E_{\mathbf{h}^{hes}}|}$ olarak tanımlanır. R_{Karle} değerinin doğru faz seti için minimum olması beklenir ($0,2 - 0,3$ aralığında).

- **ψ_0** : (Cochran ve Douglas, 1957)

$$\psi_0 = \frac{\sum_{h_w} \left\{ \left| \sum_k |E_k E_{h_w-k}| \exp[i(\phi_k + \phi_{h_w-k})] \right| \right\}}{\sum_{h_w} \left(\sum_k |E_k E_{h_w-k}|^2 \right)^{1/2}} = \frac{\sum_{h_w} \alpha'_{h_w}}{\sum_{h_w} \nu_{h_w}^{1/2}} \quad (2.5.16)$$

Dış toplam en düşük $|E_{h_w}|$ değerleri üzerinden belirli bir sayıdadır (100–300). Toplanandaki iç toplam, her h_w yanması için Sayre denklemidir. $|E_{h_w} \approx 0|$ olduğundan toplanandaki büyük terimler birbirini götürür. İç toplam şu şekli alır:

$$\sum_k A' \sin(\phi_k + \phi_{h_w-k}) = \alpha'_{h_w} \sin \theta'_{h_w}$$

$$\sum_k A' \cos(\phi_k + \phi_{h_w-k}) = \alpha'_{h_w} \cos \theta'_{h_w}$$

$A' = 2|E_k E_{h_w-k}| / \sqrt{N}$ dir.

$$\tan \theta'_{h_w} = \frac{\sum_k A' \sin(\phi_k + \phi_{h_w-k})}{\sum_k A' \cos(\phi_k + \phi_{h_w-k})} = \frac{T'_{h_w}}{B'_{h_w}} \quad (2.5.17)$$

ve

$$\alpha'_{h_w} = (T'^2_{h_w} + B'^2_{h_w})^{1/2} \quad (2.5.18)$$

tanımlanabilir. Ancak 2.5.17 denklemi tanjant formülü değildir, çünkü $|E_{h_w}| = 0$ ise ϕ_h anlamsızdır. ψ_0 fom değeri diğer fom değerlerinden farklıdır, çünkü belirlenen yansımalar üzerinden özuyumluluğunun yanında, faz belirlemede kullanılmayan düşük şiddetli yansımalarla da uyum içindedir. Örneğin; $P_{\bar{1}}$ için tüm fazlar sıfıra eşit ve büyük MABS değeri bulunmuş olabilir. Ancak iç toplamdaki $\phi_k + \phi_{h_w-k}$ terimleri de sıfıra eşittir. Bunun yanında $\sum_k \alpha'_{h_w}$ çok büyük olacağından önerilen çözüm yanlıştır (Giacovazzo, Monaco, Viterbo, Scordari, Gilli, Zonatti ve Catti, 2002).

- **NQUAL Fonksiyonu η_h :**

$$\eta_h = \frac{1}{N} |E_h| \sum_{kl} E_k E_l E_{h-k-l} \quad (2.5.19)$$

olarak tanımlanmak üzere NQUAL fonksiyonu şu şekilde tanımlanır:

$$NQUAL = \frac{\sum_h |\alpha_h \eta_h|}{\sum_h |\alpha_h| |\eta_h|} \quad (2.5.20)$$

NQUAL fonksiyonun -1 olması faz setinin doğru olduğunu ifade eder.

Ağırlıkları farklı olmak üzere yukarıda ifade edilen faz seti doğruluk kriterlerinin birleşimi, *birleşik doğruluk kriteri* (CFOM: *Combined Figures of Merit*) olarak

kullanılır. Yapı çözümünde kullanılan yazılımlar için birleşik doğruluk kriteri değişiklik göstermektedir. Bu tez çalışmasında yapı çözümünde SHELX programı kullanılmıştır. SHELX programında kullanılan CFOM fonksiyonu şu şekilde tanımlanmıştır (Sheldrick, 1990):

$$CFOM = \begin{cases} R_{\alpha} & , \quad NQUAL < wn \\ R_{\alpha} + (wn - NQUAL)^2 & , \quad NQUAL \geq wn \end{cases} \quad (2.5.21)$$

Burada wn parametresi beklenen NQUAL değerinden 0,1 daha negatif bir sayıdır.

2.5.2 Elektron Yoğunluğu Haritaları

Elektron yoğunluğu haritalarında $|F|$ yerine $|E|$ değerlerinin kullanılmasından dolayı elektron yoğunluğu haritaları **E-haritalar** olarak anılır. Büyük $|E|$ değerine sahip yansımalar iki şekilde oluşur: Büyük $|F|$ değeri küçük $\sin \theta / \lambda$ değerinden, veya küçük $|F|$ değeri büyük $\sin \theta / \lambda$ değerinden. Küçük $|F|$ lerin hesaba katılması küçük açılardan dolayı elektron yoğunluğu haritasının çözünürlüğüne olumsuz etki yaparken; $|E|$ lerin kullanılması haritaların çözünürlüğünü artırıcı etkide bulunur. SHELXS(Sheldrick, 1997), SIR(Altomare, Cascarano, Giacovazzo, Guagliardi, Burla, Polidori ve Camalli, 1994, Altomare, Cascarano, Giacovazzo ve Viterbo, 1991, Burla, Caliandro, Camalli, Carrozzini, Cascarano, Giacovazzo, Mallamo, Mazzone, Polidori ve Spagna, 2012) gibi programlar ile üçlü ilişkilerinden yararlanarak, belirli $|E|$ eşik değerinin üzerindeki yansımaların da fazlarını tanjant formülünden yararlanarak bulunup E-haritaları elde edilmektedir. Haritada bulunan pikler atomların yaklaşık konumlarını vermektedir. Bu konumların hangi atom türlerine ait oldukları da belirlenerek ve atomik yarıçaplar elde edilerek yapı çözülür.

2.6 Arıtım Yöntemleri

Kristal yapı analizinde, örnek (model) yapı için belirlenen atomların yaklaşık konumları ile gerçek yapının uyuşması, örnek yapı için hesaplanan yapı faktörlerine karşılık gelen elektron yoğunlukları ile, deneysel olarak elde edilen yapı faktörlerine

karşılık gelen elektron yoğunluklarının uyuşmasına bağlıdır. Bu uyuşmayı sağlamak için hesaplanan yapı modeline karşılık gelen parametreler sistematik olarak değiştirilerek, gerçek yapıya en iyi yaklaşımın sağlanmasına çalışılır. Yapının aydınlatılmasında bu sürece “arıtım” denir. Arıtım işlemiyle yapıdaki eksiklikler ortaya çıkarılabilir; Yapı çözümü sırasında bulunmayan atomlar ve hidrojen atomlarının konumları belirlenmeye çalışılır. Arıtım işleminde en yaygın kullanılan iki yöntem “Fark Fourier Sentezi” ve “En Küçük Kareler Yöntemi” dir.

2.6.1 Fark Fourier Sentezi

Bilindiği gibi elektron yoğunluğu yapı faktörünün Fourier dönüşümü ile elde edilir. Bunun için faz bilgisine ihtiyaç duyulmaktadır. Faz bilgisi doğrudan yöntemler yardımıyla elde edilmişti. Bu fazlardan yararlanarak elektron yoğunluğu hesaplanabilir. Doğrudan yöntemlerle elde edilen piklerin, kristal yapıyı oluşturan molekülün kimyasal diyagramından da yola çıkılarak, hangi atomlara ait oldukları belirlenir. Bu işlem sırasında konumları belirlenemeyen atomlar olabilir. Önerilen model yapı için yapı faktörleri hesaplanır. Bu yapı faktörlerinin belirlenmesinde deneysel yapı faktörleri için hesaplanmış faz bilgisi kullanılır. Böylece aynı faz bilgisine sahip deneysel olarak bulunan ve hesaplanan olmak üzere iki yapı faktörü seti ve iki elektron yoğunluğu haritası elde edilir. Deneysel elektron yoğunluğu

$$\rho^{den}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} F_{\mathbf{h}}^{den} \exp[-2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r})] + \mathfrak{D} \quad (2.6.1)$$

ve hesaplanan elektron yoğunluğu

$$\rho^{hes}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} F_{\mathbf{h}}^{hes} \exp[-2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r})] + \mathfrak{D}' \quad (2.6.2)$$

eşitliğiyle verilmiştir. Fourier dönüşümü yapılırken tüm (hkl) ler üzerinden sonsuz toplam alınmalıdır. Oysa ki deneysel veriler sonlu değerdedir. Bu nedenle Fourier dönüşümü ile hesaplanan elektron yoğunluklarında serinin sonlu değerde kesilmesinden kaynaklanan hata (artık kısım) oluşacaktır. Bu artık kısım deneysel ve hesaplanan elektron yoğunlukları için sırasıyla $\mathfrak{D}$ ve $\mathfrak{D}'$ terimleriyle ifade edilmiştir.

Elektron yoğunlukları arasındaki farka bakıldığında bu artık kısımların birbirlerini götürdüğü yaklaşımı sonuçta belirgin bir hataya neden olmayacaktır.

Fark Fourier Sentezi yönteminde hesaplanan ve deneysel elektron yoğunlukları arasındaki fark ($\Delta\rho = \rho^{den} - \rho^{hes}$) incelenir. Bu inceleme sonucunda yapı çözümünde konumu belirlenemeyen, kısmen çözülmüş yapılarda eksik atomların konumları belirlenir (Drenth, 1994). Bunun yanında atomların hesaplanan ısıt titreşimleri ile deneysel ısıt titreşimleri farklı ise hesaplanan değerler düzenlenir, böylece bağ uzunlukları, bağ açıları gibi kristalografik parametrelerdeki hassasiyetler artırılır.

Fark sentezindeki hatanın deneysel ve hesaplanan yapı faktörü genliklerinin ağırlık katsayıları kullanılarak düzenlenmesiyle azaltılabilir (Sim, 1960, Namba ve Stubbs, 1987).

Fark Fourier sentezi sadece tek kristal yapılardaki eksikliklerin giderilmesini yanında kristal olmayan veya makromoleküler sistemler için; helikal virüslerdeki ağır atomların konumlarının bulunmasında, atomik modeldeki hataların düzeltilmesinde ve su gibi küçük çözücülerin konumlarının belirlenmesinde de kullanılır (Mandelkow, Stubbs ve Warren, 1981, Lobert, Heil, Namba ve Stubbs, 1987).

2.6.2 En Küçük Kareler Yöntemi

Kristal yapının belirlenmesinde yapı çözümü yapıp (doğrudan yöntemlerle fazların belirlenmesi, elektron yoğunluğu haritalarının oluşturulması ve atomik konumların belirlenmesi), ardından atom tiplerinin belirlenmesi, daha sonra fark Fourier sentezi ile yapıdaki eksiklerin giderilmesi işlemleri kristal yapıyı çok incelikli olarak belirlemeye yetmemektedir. Bu nedenle model yapı ile deneysel veriler arasındaki farkın mertebesinin sayısal olarak belirlenmesi ve bu farkın, kristalografik parametrelerin sistematik olarak değiştirilmesiyle, minimum hale getirilmesi gerekmektedir. Bu işlem en küçük kareler yöntemiyle yapılmaktadır {Tez çalışmasında arıtım aşamasında SHELXL programı kullanılmıştır. SHELXL programı tam matris en küçük kareler yöntemi ile küçük moleküllerin arıtımını gerçekleştirmektedir. SHELXL programı

ayrıca büyük moleküller ve protein yapıların arıtımında konjuge gradyent yöntemini de kullanmaktadır. Küçük moleküllerin arıtımında bağ uzunlukları, bağ açıları gibi kristalografik parametrelerde duyarlılığın fazla olması ve standart sapmaların kolay belirlenebilmesinden dolayı tam matris yöntemi tercih edilir(Müller, Herbst-Irmer, Spek, Schneider ve Sawaya, 2006)}.

Deneysel olarak ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki farkın ($\Delta_1 = ||F_{\mathbf{h}}^{den}| - |F_{\mathbf{h}}^{hes}||$) veya şiddetler arasındaki farkın ($\Delta_2 = |(F_{\mathbf{h}}^{den})^2 - (F_{\mathbf{h}}^{hes})^2|$) minimum olacak şekilde model yapıdaki kristalografik parametrelerin düzenlenmesi gerekmektedir {burada Δ_2 şiddetler arasındaki fark olarak ifade edilse de yapı faktörlerinin kareleri ele alınmıştır; şiddetin F^2 ile orantılı olduğu bilgisinden yola çıkılmıştır}. Bu düzenlemeden sonra oluşturulan model yapı *kristal yapı* olarak ifade edilebilir. Minimize edilecek fonksiyon;

$$M = \sum_{\mathbf{h}} w \Delta_i \quad (i = 1, 2) \quad (2.6.3)$$

Burada w ağırlık faktörüdür. SHELXL programında ağırlık faktörü; σ standart sapmayı, a ve b minimize edilecek parametreleri göstermek üzere $w = 1/(\sigma^2 + (aP)^2 + bP)$, P sayısı da $P = \frac{1}{3} [(F^{den})^2 + 2(F^{hes})^2]$ olarak ele alınmıştır.

Minimize edilecek fonksiyonun F veya F^2 ye bağlılığı keyfi olarak seçilir. Ancak F ye bağlı olarak seçildiğinde; öncelikle $I \propto |F|^2$ olduğundan buradan yapı faktörlerinin belirlenmesi gerekecektir. Yapı faktörlerinin belirlenme işlemi her ne kadar doğrudan yöntemlerde yapılmışsa da en küçük kareler yönteminde F nin kullanılması standart sapmayı artıracaktır. Bunun yanında arkaplan şiddetlerinin ölçülen şiddetlerden fazla olduğu çok zayıf şiddete sahip durumlar için standart sapma negatif olacağından bu durumlarda da ilgili şiddet sıfır veya çok küçük bir değer olarak ele alınır. Bu da standart sapmaların belirlenmesinde ve buna bağlı olarak ağırlık fonksiyonun belirlenmesinde hatalara sebep olacaktır. Oysa minimize edilecek fonksiyon olarak F^2 nin seçilmesi durumunda bu problemlerle karşılaşılmayacaktır (Hirshfeld ve Rabinovich, 1973, Arnberg, Hovmöller ve Westman, 1979).

Arıtım sürecinden sonra, çözülen yapının doğruluğu belli kriterlere bağlıdır. En

önemli faktörlerden biri olan güvenilirlik faktörü R, deneysel olarak elde edilen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki uyumu gösterir;

$$R = \frac{\sum_{\mathbf{h}} (||F_{\mathbf{h}}^{den}|| - |F_{\mathbf{h}}^{hes}|)}{\sum_{\mathbf{h}} (|F_{\mathbf{h}}^{den}|)} \quad (2.6.4)$$

Deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki fark ne kadar küçük ise, kristal yapı çözümü o kadar doğrudur. Yapının doğruluğunu ortaya koyan bir başka kriter de ağırlıklı güvenilirlik faktörüdür. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü ile amaçlanan, hatası olan yansımaların arıtımda daha az kullanılması ve böylece gerçek yapıya daha iyi bir yakınlığın sağlanmasıdır. Yapı faktörü ölçümündeki doğruluk ölçütleri aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır (Müller, Herbst-Irmer, Spek, Schneider ve Sawaya, 2006). Ağırlıklı güvenilirlik faktörü,

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{\mathbf{h}} w (||F_{\mathbf{h}}^{den}|| - |F_{\mathbf{h}}^{hes}|)^2}{\sum_{\mathbf{h}} w (|F_{\mathbf{h}}^{den}|)^2}} \quad (2.6.5)$$

şeklinde tanımlanır. Burada w , ağırlık fonksiyonudur. R değerinin 0,06'dan, wR değerinin 0,15'den küçük olması beklenir.

Yapının doğruluğu için diğer bir kriter, yerleştirme faktörü olarak bilinir;

$$GOF = \sqrt{\frac{\sum_{\mathbf{h}} w [(F_{\mathbf{h}}^{den})^2 - (F_{\mathbf{h}}^{hes})^2]^2}{(n - m)}} \quad (2.6.6)$$

ile verilir. Burada; n , arıttımdaki yansıma sayısı; m , toplam parametre sayısıdır. Arıtım sonunda GOF değerinin yaklaşık 1 olması istenir.

BÖLÜM ÜÇ

MOLEKÜLER MODELLEME

3.1 Giriş

Moleküllerin davranışlarının kuramsal yöntemlerden yararlanarak ve bilgisayar hesaplamaları yardımıyla betimlenmesi *moleküler modelleme* olarak ifade edilir. Moleküler modelleme, klasik mekanik ve kuantum mekaniği yasalarının kullanıldığı yöntemler olmak üzere başlıca iki kategoride incelenebilir. Klasik mekanik yasaları kullanılarak modelleme *Moleküler Mekanik*; kuantum mekaniği yasaları kullanılarak modelleme *ab initio* {*ab initio* kelimesi Latince ‘-den beri’ anlamındaki *ab* ve ‘başlangıç’ anlamındaki *initio* kelimelerinin birleşimidir. Burada *ab initio* yöntemler olarak adlandırılmasının nedeni, bu yöntemlerin her basamağının başlangıçtan beri adım adım türetiler olduğu, dışarıdan herhangi bir kabul gerekmediği içindir} yöntemler ve *Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (YFK)* olarak isimlendirilir.

Ab initio yöntemlerin temeli Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan (HF-ÖUA) yaklaşımıdır. Bir ortalama alan yaklaşımı olan HF-ÖUA yaklaşımda moleküllü betimleyen dalga fonksiyonu belirlenmeye çalışılır. Kuantum mekaniğine göre bir sistemi betimleyen dalga fonksiyonu biliniyorsa, ilgili sistemin tüm gözlenirleri hesaplanabilir. Buradan yola çıkılarak sistemin hamiltonyeni yazılıp uygun başlangıç dalga fonksiyonu önerilir, bu dalga fonksiyonu iteratif yöntemlerle öz uyum sağlanana kadar Roothaan-Hall denklemleri (Roothaan, 1951, Hall, 1951) yardımıyla değiştirilerek sistemin gerçek dalga fonksiyonuna en yakın dalga fonksiyonu bulunmaya çalışılır. N tane parçacıktan oluşan bir sistem için dalga fonksiyonundaki parametre sayısı $3N$ tanedir {Her parçacık için 3 koordinat ele alınır. Spin göz önüne alınırsa parametre sayısı $4N$ olacaktır}. Diğer bir deyişle HF-ÖUA yaklaşımında bu $3N$ tane parametre iteratif yöntemlerle arıtılacak ve sistemin gerçek dalga fonksiyonuna en yakın dalga fonksiyonu bulunmaya çalışılacaktır. Bu da hesaplama zamanını artırıcı bir etkidir. Bunun yanında her ne kadar *ab initio* bir yöntem olsa da, sistem için önerilen hamiltonyen belirli yaklaşımlar içermektedir. Bu yaklaşımlar sonucu elde

edilen dalga fonksiyonu ile gözlenirlerin hesaplanmasında bazı sistematik hatalar oluşacaktır. Bu hataların en önemlisi elektron korelasyonudur {Elektron korelasyon enerjisi, sistemin gerçek enerjisi ile HF enerjisi arasındaki fark olarak tanımlanır (Löwdin, 1959, Gruninger, Öhrn ve Löwdin, 1970). Slater determinantı paralel spinler arasındaki korelasyonu barındırırken anti-paralel spinler arasındaki korelasyon HF-ÖUA yaklaşımında ele alınmamaktadır}. Bu hataların giderilmesi için HF-ÖUA yaklaşımı yerine ikinci mertebe pertürbasyon içeren Møller - Plesset pertürbasyon yöntemi (MP2), dördüncü mertebe pertürbasyon içeren Møller - Plesset pertürbasyon yöntemi (MP4), konfigürasyon etkileşimi (configuration interaction) yöntemi, çiftlenmiş küme (Sinanoğlu, 1962) gibi yöntemler geliştirilmiştir. Ancak bu yöntemler her ne kadar sonuçlarda iyileşme sağlasa da hesaplama zamanını ciddi ölçülerde artırmaktadır. Örneğin Roothaan-Hall eşitliklerinin yürütülmesiyle HF-ÖUA yaklaşımı için hesaplama zamanı N^4 iken MP2 yönteminde N^5 , MP4 ve çiftlenmiş küme yöntemlerinde N^7 mertebesindedir. Bu sebeple, hassas sonuç almak istendiğinde *ab initio* yöntemlerin büyük sistemlere uygulanması olanaksız hale gelmektedir.

Kuantum mekaniği yasalarına dayanan bir diğer hesaplama yöntemi YFK dır. YFK da gözlenirler elektronik yoğunluğun fonksiyonu olarak ifade edilir. Elektronik yoğunluk da argüman olarak konumu ele aldığından, gözlenirlerin argümanı herhangi bağımsız değişken yerine fonksiyon olmaktadır. Bu sebeple YFK da gözlenirler elektronik yoğunluğun *fonksiyoneli* olarak isimlendirilir. Dalga mekaniği çözümlerinde N parçacıklı sistem $3N$ değişken ihtiva ederken YFK da elektronik yoğunluk 3 değişken içerir. Değişken sayısının *ab initio* yöntemlere göre bu kadar farklı olması YFK nın en belirgin üstünlüklerindendir. Bir diğer belirgin özelliği, *ab initio* yöntemlerde HF-ÖUA kuramına yapılan düzeltmelerle elektron korelasyonu hamiltonyene dahil edilirken, YFK elektron korelasyonunu formalizminde barındırır. Formalizminde fonksiyonellerin kapalı formda olmasına karşın açık olarak elektronik yoğunluğa bağlı enerji ifadesini veren fonksiyonellerin doğrudan elde edilememesinden dolayı YFK *ab initio* bir yöntem olarak ele alınmamaktadır. Bu bakımdan YFK da en temel problem bu fonksiyonellerin bulunması problemidir.

3.2 Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı'na Genel Bir Bakış

Fiziksel gözlenirlerin sistemin dalga fonksiyonundan yola çıkılarak bulunabilmesi yanında, sistemin elektronik yoğunluğundan da hesaplanabileceği fikri ilk olarak 1920 lerde birbirlerinden bağımsız olarak Enrico Fermi ve Paul Adrien Maurice Dirac tarafından öne sürülmüştür. Thomas (1927) ve Fermi (1927, 1928) atomların modellenmesinde, atomları serbest elektron gazı içindeki pozitif merkezlerin oluşturduğu şeklinde ele almışlardır. Bu model Thomas-Fermi (TF) modeli olarak bilinir. Sonrasında Dirac (1930) tarafından TF modeli değiş-tokuş etkisini içerecek şekilde geliştirilmiş ve Thomas-Fermi-Dirac modeli olarak anılmıştır. Bu model atomlar için deneysel sonuçlarla oldukça uyumlu sonuçlar üretse de moleküller için başarısız olmuştur. HF-ÖUA yaklaşımının Slater (1951) tarafından modifiye edilmesi ile YFK yaklaşımına benzer bir elektronik yoğunluğa bağlı X_α yaklaşımı atomlar ve moleküller için kullanılmış, moleküllerde TF yaklaşımına göre oldukça iyi sonuçlar vermiştir{ X_α yaklaşımı Slater (1975) tarafından katılar için kullanılacak şekilde geliştirilmiştir}. Ancak daha sonra deneylerle daha uyumlu olduğundan Kohn-Sham (KS) eşitliklerinin ve enerjisinin kullanıldığı YFK yöntemleri kullanılmaya başlanmıştır.

3.2.1 Hohenberg - Kohn Teoremleri

YFK'nın bugünkü formalizmi Hohenberg ve Kohn (1964)'un elektronik yoğunluk hakkındaki iki teoremi üzerine kurulmuştur. Bu teoremler, ilk olarak dejenere olmayan temel halde, manyetik alanın olmadığı durumlar için ifade edilmiştir. Sonradan dejenere sistemler için de geçerliliği kanıtlanmıştır. Hohenberg ve Kohn'un teoremleri:

1. Çok parçacıklı sistemin temel halindeki gözlenebilirler, sadece üç uzaysal koordinata bağlı elektronik yoğunluk fonksiyonunun fonksiyoneli olarak betimlenebilir.
2. Bu sistem için tanımlanan enerji fonksiyoneli, ancak taban durumu betimleyen

bir ve yalnız bir elektronik yoğunluk için minimumdur.

Hohenberg – Kohn teoremlerinden ilki ‘varlık teoremi’, ikincisi de ‘teklik teoremi’ olarak ifade edilebilir. Hohenberg ve Kohn’un teoremlerinin uygulanabilir olmaları, fiziksel gözlenirler için ifade edilen eşitliklerin bu teoremler kapsamında yeniden türetilmesi ile mümkün olacaktır. Günümüze kadar uygulamalarda süre gelen YFK eşitlikleri Kohn ve Sham (1965) tarafından türetilmiş eşitliklerdir.

3.2.2 Kohn - Sham Enerjisi ve Kohn - Sham Denklemleri

Kohn ve Sham (1965) eşitlikleri ile, N parçacık için spin de dahil edilmek üzere $4N$ parametreye sahip dalga fonksiyonunu Hohenberg - Kohn teoremlerinden yararlanarak üç uzaysal parametreye indirger. Kohn - Sham (KS) yaklaşımının ardında yatan iki temel düşünce şunlardır:

1. Moleküler enerjiyi, bilinmeyen fonksiyonel içeren terim diğerlerine göre küçük katkı verecek şekilde bir toplam olarak yazmak.
2. Bir başlangıç elektronik yoğunluk ρ ile KS orbitalleri yazmak ve bu orbitalleri öz uyumlu hale getirerek son durumdaki elektronik yoğunluğu belirleyebilmek.

3.2.2.1 Kohn - Sham Enerjisi

Çok parçacıklı sistemin taban durum elektronik enerjisi; elektronların kinetik enerjileri, çekirdek - elektron çekim enerjisi, elektron - elektron itici potansiyel enerjisi toplamıdır. Tüm bu terimler temel hal (taban durum) elektron yoğunluğunun fonksiyoneliidir.

$$E_o = \langle T[\rho] \rangle + \langle V_{Ne}[\rho] \rangle + \langle V_{ee}[\rho] \rangle \quad (3.2.1)$$

$$\langle V_{Ne} \rangle = \sum_{i=1}^{2n} \sum_{\text{ekirdek A}} \frac{-Z_A}{r_{iA}} = \sum_{i=1}^{2n} v(r_i) \quad (3.2.2)$$

$v(r_i)$ dış potansiyel olarak ifade edilebilir. Çekirdek - elektron etkileşim terimi

$$\langle V_{Ne} \rangle = \int \rho_o(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) \quad (3.2.3)$$

olarak yoğunluk cinsinden ifade edilebilir. Bu durumda taban durum enerjisi şu şekilde yazılır:

$$E_o = \int \rho_o(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) + \langle T[\rho_o] \rangle + \langle V_{ee}[\rho_o] \rangle \quad (3.2.4)$$

$\langle T[\rho_o] \rangle$ ve $\langle V_{ee}[\rho_o] \rangle$ terimleri açık olarak bilinmediğinden hesaplamalarda kullanılabilirlik açısından enerjinin bu formda yazılması uygun değildir.

Kohn ve Sham etkileşmeyen elektronlardan oluşan sistemin referans olarak alınabileceğinden yola çıkarak, $\Delta\langle T[\rho_o] \rangle$ gerçek sistemin kinetik enerjisinin referans sisteminkine göre sapması:

$$\Delta\langle T[\rho_o] \rangle = \langle T[\rho_o] \rangle - \langle T[\rho_r] \rangle \quad (3.2.5)$$

$\Delta\langle V_{ee}[\rho_o] \rangle$ gerçek sistemin elektron - elektron itme enerjisinin klasik Coulomb itme enerjisinden sapması:

$$\Delta\langle V_{ee}[\rho_o] \rangle = \langle V_{ee}[\rho_o] \rangle - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_o(\mathbf{r}_1)\rho_o(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.2.6)$$

olarak yazılabilir. Taban durum enerjisi bu tanımlamalardan yola çıkılarak tekrar yazılacak olursa;

$$E_o = \int \rho_o(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) + \langle T[\rho_r] \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_o(\mathbf{r}_1)\rho_o(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \Delta\langle T[\rho_o] \rangle + \Delta\langle V_{ee}[\rho_o] \rangle \quad (3.2.7)$$

Son iki terim değiş tokuş - korelasyon enerjisi terimleridir. Taban durum enerjisi;

$$E_o = \int \rho_o(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) + \langle T[\rho_r] \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_o(\mathbf{r}_1)\rho_o(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{XC}[\rho_o] \quad (3.2.8)$$

Enerji ifadesinde 1. ve 3. terimler ρ_o yoğunluğunun bilinmesi durumunda hesaplanabilirler. 2. terim de KS orbitalleri kullanılarak birbirleriyle etkileşmeyen elektronlar için kinetik enerji terimidir ve ρ_o 'dan KS orbitallerinin türetilmesi sonucu hesaplanabilir. Değiş tokuş - korelasyon ifadesi olan son terimin hesaplanması için uygun bir yöntem ihtiyacı vardır.

Taban durum enerjisi ifadesi açık olarak yazılırsa:

$$E_o = - \sum_{\text{ekirdek A}} Z_A \int \frac{\rho_o(\mathbf{r}_1)}{r_{1A}} d\mathbf{r}_1 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{2n} \langle \Psi_i^{KS}(1) | \nabla_i^2 | \Psi_i^{KS}(1) \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_o(\mathbf{r}_1)\rho_o(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{XC}[\rho_o] \quad (3.2.9)$$

Hesaplamada en çok hata yapılabilecek terim, diğerlerinin yanında oldukça küçük değerler alan $E_{XC}[\rho_o]$ terimidir ve bilinmeyen bir fonksiyonel formdadır.

3.2.2.2 Kohn - Sham Denklemleri

Referans sisteminin elektron yoğunluğu gerçek sistemin elektron yoğunluğuna eşit olduğundan, $\Psi_i^{KS}(1)$ KS uzaysal orbitalleri olmak üzere, şöyle yazılır.

$$\rho_o = \rho_r = \sum_{i=1}^{2n} |\Psi_i^{KS}(1)|^2 \quad (3.2.10)$$

Yoğunluk ifadesi taban durum enerji ifadesinde kullanılırsa KS denklemleri elde edilir.

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\text{ekirdek A}} \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + v_{XC}(1) \right] \Psi_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \Psi_i^{KS}(1) \quad (3.2.11)$$

(3.2.12)

ε_i^{KS} KS enerji düzeylerini ifade eder, v_{XC} değiş tokuş - korelasyon potansiyelidir. ‘(1)’ kullanılmasının nedeni KS denklemlerinin tek elektron denklemlerinin seti olmasındandır. ‘i’ indisi 2n elektronlu sistemde 1 den n ye kadar değer alır. v_{XC} potansiyeli E_{XC} nin ρ ya göre fonksiyonel türevidir.

$$v_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (3.2.13)$$

Denklem 3.2.11 formundaki KS denklemi şu şekilde yazılabilir:

$$\widehat{h}^{KS}(1) \Psi_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \Psi_i^{KS}(1) \quad (3.2.14)$$

YFK formalizminde dalga fonksiyonu yerine sadece elektronik yoğunluk bulunmasına karşın Kohn - Sham denklemlerinin çözümü için Ψ^{KS} dalga fonksiyonlarına ihtiyaç duyulmaktadır.

3.2.2.3 Kohn – Sham Denklemlerinin Çözülmesi

3.2.14 denklemindeki $\widehat{h}^{KS}(1)$ operatörünün daha açık şekli 3.2.11 denkleminde görülmektedir.

$$\widehat{h}^{KS}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\text{ekirdek A}} \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + v_{XC}(1)$$

Üçüncü terim elektron - elektron Coulomb itmesini betimleyen Hartree terimidir. Son terim v_{XC} *değiş tokuş - korelasyon potansiyeli* olarak bilinir. v_{XC} terimi tüm çok parçacık etkileşimlerini içerir. Hartree ve v_{XC} terimi elektron yoğunluğu $\rho(\mathbf{r})$ ye, elektron yoğunluğu terimi Ψ_i^{KS} orbitallerine, bu orbitaller de $\widehat{h}^{KS}(1)$ ye bağlıdır. Bu terimlerin birbirlerine bağlı olması Kohn - Sham denklemlerinin öz-uyumlu olarak çözülebilmesini olanaklı kılar. Problem çözümünde başlangıç $\rho(\mathbf{r})$ yoğunluğu ile başlanıp bundan $\widehat{h}^{KS}(1)$ hesaplanır, Ψ_i^{KS} ler için Kohn - Sham denklemleri çözülür. Bulunan Ψ_i^{KS} lerden yeni yoğunluk hesaplanır. Bu işlem öz uyum sağlanana kadar {Ardışık iki döngüde hesaplanan yoğunluklar arasındaki fark istenilen eşik değerinin altında olana kadar döngüye devam edilir} devam eder.

3.2.3 Değiş Tokuş – Korelasyon Enerjisi Fonksiyoneli

Çok parçacıklı bir sistemin toplam enerjisinin ifade edildiği 3.2.11 denkleminde değiş tokuş - korelasyon potansiyeli $v_{XC}(\mathbf{r})$ açık olarak bilinirse sistemin taban durum enerjisi tam olarak hesaplanabilir. Ancak $v_{XC}(\mathbf{r})$ açık olarak bilinmemektedir, sadece bazı yaklaşımlar kullanılarak potansiyel önerilerinde bulunulabilir {YFK'nın HF-ÖUA yaklaşımından temel farkı; HF-ÖUA kuramı yöntemde yaklaşıklıkla barındırırken YFK kuramında formalizm tam olarak ifade edilmiştir. Ancak değiş tokuş - korelasyon potansiyeli tam olarak bilinmediğinden bu potansiyel için yaklaşımlar kullanılır}. YFK da $v_{XC}(\mathbf{r})$ için kullanılan temel yaklaşımlar şu şekilde ifade edilebilir:

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA): Elektronik yoğunluk ρ nun çok yavaş değiştiği sistemler için geliştirilmiş bir yaklaşımdır. ‘Yerel’ ifadesi elektronik yoğunluğun

sadece konuma bağlı olarak hesaplanmasındandır. YFK kuramından önce Slater (1951) tarafından bulunan X_α yaklaşımı, LDA'nın indirgenmiş şeklidir.

Yerel Spin Yoğunluk Yaklaşımı (LSDA): LDA'daki gibi v_{XC} potansiyeli ele alınır, ancak burada parçacıkların spinleri de göz önüne alınır. Yüarı ve aşağı spine sahip Ψ_α^{KS} ve Ψ_β^{KS} Kohn - Sham orbitalleri farklı uzaysal orbitallermiş gibi ele alınır.

Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA): Elektron yoğunluğu atom veya molekülde konuma bağlı olarak değişir. Konuma bağlılığın nasıl olduğu, noktasal değerlerin yanında ele alınan nokta komşuluğunda da yoğunluğun nasıl değiştiğinin bilinmesi ile mümkündür. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımında elektronik yoğunluğunun sadece ilgili noktadaki değeri değil, o noktadaki gradyenti de ele alınarak hesap yapılır.

Harman Fonksiyoneller: Farklı yaklaşımlarla tanımlanmış değiş tokuş – korelasyon enerji fonksiyonellerinin, belirli ağırlık faktörleriyle çarpılarak bütünleşik halde kullanan fonksiyonellerdir. 1993 sonrasında HF değiş tokuş teriminin fonksiyonellere dahil edilmesiyle kullanılmaya başlanmıştır. HF değiş tokuş terimi şu şekildedir:

$$E_x^{HF} = -\frac{1}{2} \sum_{ij\sigma} \int \int \frac{\phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{j\sigma}(\mathbf{r}) \phi_{j\sigma}^*(\mathbf{r}') \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (3.2.15)$$

Literatürde en çok ele alınan ve bu tez çalışmasında da kullanılan harman fonksiyonel B3LYP fonksiyoneli'dir. Becke'nin üç parametrelili B3 fonksiyoneli'nden türetilmiştir. Becke'nin üç parametrelili değiş tokuş - korelasyon fonksiyoneli (Becke, 1993):

$$E_{xc}^{B3} = aE_x^{HF} + (1-a)E_x^{LDA} + b\Delta E_x^{B88} + cE_c^{GGA} + (1-c)E_c^{LDA} \quad (3.2.16)$$

a , b ve c deneysel verilerle hesap sonuçlarının karşılaştırılmasından elde edilebilecek parametrelerdir. LYP (Lee, Yang ve Parr, 1988, Miehlich, Savin, Stoll ve Preuss, 1989) ve VWN (Vosko, Wilk ve Nusair, 1980) korelasyon fonksiyonelleri kullanılarak B3LYP harman fonksiyoneli oluşturulmuştur. Tez çalışmasında kullanılan paket programda Stephens, Devlin, Chabalowski ve Frisch (1994) tarafından katsayılar belirlenip kullanılan B3LYP fonksiyoneli:

$$E_{xc}^{B3LYP} = 0,2E_x^{HF} + 0,8E_x^{LDA} + 0,72\Delta E_x^{B88} + 0,81E_c^{LYP} + 0,19E_c^{VWN} \quad (3.2.17)$$

YFK da fonksiyonel olarak en çok B3LYP fonksiyoneli kullanılmaktadır. Öyle ki B3LYP kısaltması YFK yerine kullanılmaktadır (Cohen, Mori-Sánchez ve Yang, 2012). Literatürde farklı birçok harman fonksiyonel üretilmiş (Becke, 1996, 1997, 1998, Zhao ve Truhlar, 2008) ve kullanılmıştır. Ancak en kapsamlı olarak kullanılan B3LYP fonksiyonelidir. Diğer harman fonksiyoneller sadece istenilen hesaplama sonuçlarında (frekans hesaplamaları, periyodik sınır koşulları içeren hesaplamalar gibi) daha duyarlıyken, farklı hesaplamalarda deneysel verilerle uyumu iyi olmayan sonuçlar üretmektedir.

3.3 Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı

YFK ilk olarak sıfır kelvinde yozlaşmış olmayan taban durum için formüle edilmiştir. Ancak ilerleyen yıllarda sonlu sıcaklıklarda (Mermin, 1965), üstün iletkenlerde (Oliveira, Gross ve Kohn, 1988, Kurth, Marques, Lüders ve Gross, 1999), göreliliğin işlemlere dahil edildiği çalışmalarda (Rajagopal ve Callaway, 1973) kullanılacak şekilde yeniden düzenlenmiştir.

Elektromanyetik alanın maddeyle etkileşmesinin ve zamana bağlı saçılma deneylerinin açıklanabilmesi / modellenebilmesi için ZB-YFK na ihtiyaç duyulmuştur. Bu sebeple Runge ve Gross (1984) tarafından Ando (1977) ve Zangwill ve Soven (1980) çalışmalarından yola çıkarak zamana bağlı Schrödinger denklemi formalizmine benzer şekilde Hohenberg - Kohn benzeri zamana bağlı yoğunluk fonksiyoneli kuramı (ZB-YFK) ortaya koyulmuştur. ZB-YFK hesaplamaları uyarılmış durum toplam enerjileri yerine açık olarak hesaplanamayan uyarılmış duruma geçiş enerjilerinin (Bauernschmitt ve Ahlrichs, 1996, Casida, Jamorski, Casida ve Salahub, 1998, Stratmann, Scuseria ve Frisch, 1998) hesap edilmesini sağlar.

Hohenberg ve Kohn (1964) zamandan bağımsız elektronik yoğunlukla zamandan bağımsız dış potansiyel arasında bire bir ilişki tanımladıkları gibi Runge ve Gross (1984) da zamana bağlı elektronik yoğunluk $\rho(\mathbf{r}, t)$ ile zamana bağlı dış potansiyel $v_{d1}(\mathbf{r}, t)$ arasında bire bir ilişki tanımlamışlardır. Zamana bağlı elektronik yoğunluk,

zamandan bağımsız kuramdakine benzer şekilde zamana bağlı $\phi_i(\mathbf{r}, t)$ Kohn - Sham orbitalleri ile $\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r}, t)|^2$ olarak tanımlanır. YFK daki Kohn - Sham denklemlerinin benzeri zamana bağlı olarak şöyle yazılır:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(\mathbf{r}, t) = \left(-\frac{\nabla^2}{2} + v_s[\rho(\mathbf{r}, t)] \right) \phi_i(\mathbf{r}, t) \quad (3.3.1)$$

Burada v_s Kohn - Sham potansiyeli şu şekildedir:

$$v_s[\rho(\mathbf{r}, t)] = v_{\text{d1}}(\mathbf{r}, t) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}[\rho(\mathbf{r}, t)] \quad (3.3.2)$$

Değiş tokuş - korelasyon potansiyeli 3.3.2 denkleminde tanımlanabilir. Adyabatik yaklaşım altında (Gross ve Kohn, 1990) zamana bağlı değiş tokuş - korelasyon potansiyeli $v_{xc}[\rho(\mathbf{r}, t)]$, taban durum değiş tokuş - korelasyon enerjisi E_{xc} nin türevi olarak yazılabilir.

$$v_{xc}[\rho(\mathbf{r}, t)] \approx \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (3.3.3)$$

Kohn - Sham ZB-YFK denklemlerinde $v_s(\mathbf{r}, t)$ potansiyelinde zamana bağıllık tedirgenme olarak ele alınabilir. Bu durumda

$$v_s(\mathbf{r}, t) = v_0(\mathbf{r}, 0) + v_1(\mathbf{r}, t)$$

şeklinde yazılabilir. Potansiyelin zamana bağımlının tedirgenme olarak ele alındığında doğrusal yanıt kuramıyla (Runge ve Gross, 1984, Burke, Werschnik ve Gross, 2005) 3.3.1 denklemini çözülebilir.

Zamandan bağımsız yoğunluk fonksiyoneli kuramındaki hesaplamalarda iyi sonuçlar veren B3LYP fonksiyoneli zamana bağlı yoğunluk fonksiyoneli kuramında da deneylerle uyumlu sonuçlar vermektedir. Bu bakımdan zamana bağlı YFK için de B3LYP harman fonksiyoneli sıklıkla kullanılan fonksiyoneldir (Fiedler, Bryngelson, Maroney ve Brunold, 2005, Jackson, Karapetian, Miller ve Brunold, 2005).

3.4 Konfigürasyon Etkileşimi Tekliler

Çok parçacıklı sistemlerin kuantum mekaniksel olarak betimlenmesinde elektronik yoğunluğa bağlı olarak türetilen YFK veya dalga fonksiyonu tabanlı türetilen *ab initio*

yöntemler kullanılır. Taban durum özelliklerinin hesaplanmasında YFK veya HF öz uyumlu alan yaklaşımı uyarılmış durum özelliklerinin hesaplanmasında zamana bağlı YFK (Runge ve Gross, 1984), rasgele faz yaklaşımı (Bohm ve Pines, 1951, Pines ve Bohm, 1952, Bohm ve Pines, 1953), konfigürasyon etkileşimi (Roos ve Siegbahn, 1977, Shepard, 1987) ve çiftlenimli küme (Sinanoğlu, 1962) yaklaşımları kullanılır (Szabo ve Ostlund, 1996). Elektromanyetik alanla etkileşim hesaplanmasında ve uyarılmış durum geometri optimizasyonunda konfigürasyon etkileşimi tekliler kuramı sonuçların uyumu, çok atomlu moleküllere uygulanabilirliği, hesaplama zamanı açılarından tercih edilmektedir.

3.4.1 Denklemlerin Türetilmesi

Elektronik uyarılma enerjileri ve uyarılmış durum özelliklerinin betimlendiği dalga fonksiyonu tabanlı *ab initio* yöntemlerden olan *Konfigürasyon Etkileşimi Tekliler* (KET) yöntemi, Slater determinantı ile türetilmiş taban durum HF eşitliğinden elde edilir {Elektronik taban durum Slater determinantı $\Phi_0(r) = |\phi_1(r)\phi_2(r)\cdots\phi_n(r)|$ ile verilir. Burada kapalı kabuk yani her orbitalin spin yukarı ve spin aşağı olmak üzere iki elektron ile doldurulduğu durum ele alınmıştır. ϕ_i ler çift elektronlu uzaysal orbitallerdir, N elektron sayısı olmak üzere $n=N/2$ dir. $\Phi_0(r)$ zamandan bağımsız HF denklemlerinin çözümünden elde edilir. HF denklemleri $\hat{F}(r)\Phi_0(r) = E_0\Phi_0(r)$, $\hat{F}(r) = \sum_i^n \hat{f}_i(r)$ ve $\hat{f}_i(r) = \hat{h}_i(r) + \hat{J}_i(r) + \hat{K}_i(r)$ dir. $\hat{h}_i(r)$ etkileşmeyen tek elektron hamiltonyeni, $\hat{J}_i(r)$ Coulomb işlemcisi, $\hat{K}_i(r)$ değiş tokuş işlemcisidir; $\hat{J}_i(r)\phi_i(r) = \left[\sum_j^N \int dr' \frac{\phi_j^*(r')\phi_j(r')}{|r-r'|} \right] \phi_i(r)$ ve $\hat{K}_i(r)\phi_i(r) = \left[\sum_j^N \int dr' \frac{\phi_j^*(r')\phi_i(r')}{|r-r'|} \right] \phi_j(r)$ şeklinde tanımlanır}. K büyüklüğünde baz setinin n tanesi dolu $\phi_i(r)$ orbitalleriyle, $v = K - n$ tanesi boş $\phi_a(r)$ orbitalleriyle gösterilsin (bu kısımda i, j, k indisleri dolu orbitalleri, a, b, c indisleri de boş orbitalleri betimlemek için kullanılacaktır). Konfigürasyon etkileşimi dalga fonksiyonu HF taban durum ve uyarılmış durum dalga fonksiyonlarının doğrusal bileşimidir. Konfigürasyon etkileşimi tekliler için dalga fonksiyonu taban durum ve tek elektron uyarılmış durumları içerir. $\Phi_i^a(r)$ orbitali i durumundan a durumuna uyarılmış elektronun dalga fonksiyonu olmak üzere KET

dalga fonksiyonu şu şekilde verilir:

$$\Psi_{KET} = \sum_{ia} c_i^a \Phi_i^a(r) \quad (3.4.1)$$

Toplamdan da anlaşılacağı gibi sistemin KET dalga fonksiyonu $n \times v$ boyutlu olacaktır. KET dalga fonksiyonu zamandan bağımsız Schrödinger dalga denkleminde yazılırsa;

$$\hat{H}(r)\Psi(r) = [\hat{T}(r) + \hat{V}_{e\zeta}(r) + \hat{V}_{ee}(r)]\Psi(r) \quad (3.4.2)$$

Burada $\hat{T}(r)$ kinetik enerji işlemcisi $\hat{T}(r) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2$; $\hat{V}_{e\zeta}$ elektron ile çekirdek arası etkileşim potansiyeli $\hat{V}_{e\zeta}(r) = -\sum_i \sum_K \frac{Z_K}{r_i - r_K}$ (i tüm elektronlar ve K tüm çekirdekler üzerinden toplamı simgeler); $\hat{V}_{ee}$ de elektron - elektron arası etkileşim potansiyeli $\hat{V}_{ee} = \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_i - r_j}$ dir. 3.4.2 denklemini soldan Φ_j^b ile çarpılırsa;

$$\sum_{ia} \langle \Phi_j^b | \hat{H} | \Phi_i^a \rangle c_i^a = E_{KET} \sum_{ia} c_i^a \delta_{ab} \quad (3.4.3)$$

Burada

$$\langle \Phi_j^b | \hat{H} | \Phi_i^a \rangle = (E_0 + \epsilon_a - \epsilon_i) \delta_{ij} \delta_{ab} + \langle ij | ab \rangle \quad (3.4.4)$$

ve $\langle ij | ab \rangle$ terimi antisimetrik iki elektron integralidir; şu şekilde tanımlanmıştır:

$$\langle ij | ab \rangle = \int \int dr dr' \left[\frac{\phi_i(r) \phi_a(r) \phi_j(r') \phi_b(r') - \phi_i(r) \phi_j(r) \phi_a(r') \phi_b(r')}{|r - r'|} \right] \quad (3.4.5)$$

uyarılma enerjisi $w_{KET} = E_{KET} - E_0$ olarak tanımlanır. Bu tanımdan ve 3.4.3 ve 3.4.4 denklemlerinden yola çıkarak, ϵ_i ve ϵ_a sırasıyla ϕ_i ve ϕ_a orbitallerinin enerjileri olmak üzere;

$$\sum_{ia} [(\epsilon_a - \epsilon_i) \delta_{ij} \delta_{ab} + \langle ij | ab \rangle] c_i^a = w_{KET} \sum_{ia} c_i^a \delta_{ij} \delta_{ab} \quad (3.4.6)$$

şeklinde yazılır. 3.4.6 denklemini $\mathbf{AX} = w\mathbf{X}$ şeklinde matris formunda yazılıp Hamiltonyen matrisi $\mathbf{A}$ köşegen hale getirilerek uyarılma enerjileri hesaplanır. Buradan bulunan $\mathbf{X}$ matrisi de KET dalga fonksiyonunun katsayılar matrisidir.

3.4.2 Özellikleri ve Limitleri

KET denklemlerinden elde edilen enerji değerleri, gerçek taban durum enerjisi için bir üst sınır oluşturur. Tekli uyarılmış orbitaller için $\langle \Phi_i^a(r) | \hat{H} | \Phi_0 \rangle = 0$ dır. Yani taban

durumla çiftlenim oluşturmazlar. KET denklemleri çözülürken köşegenleştirilecek hamiltonyen matrisi baz setinin büyüklüğüne bağlıdır. Diğer bir ifadeyle ele alınan sistemin büyüklüğüne bağlıdır.

Zamana bağlı YFK hesaplamalarında da uyarılmış durum enerjileri bulunabilir. KET hesaplamaları zamana bağlı YFK hesaplamalarına göre zaman bakımından daha düşük maliyete sahiptir. Bunun yanında KET hesaplamaları zamandan bağımsız Schrödinger formalizminden yola çıkılarak elde edildiğinden *ab initio* yöntemidir.

3.4.6 denkleminde taban durum enerjisi E_0 eklenip uygun KET dalga fonksiyonuyla çarpıldığında toplam enerji için analitik bir ifade elde edilmiş olur.

$$E_{KET} = E_{HF} + \sum_{ia} (c_i^a)^2 (\epsilon_a - \epsilon_i) + \sum_{ia,jb} c_i^a c_j^b \langle ij|ab \rangle \quad (3.4.7)$$

KET toplam enerjisini ifade eden 3.4.7 denklemini çekirdeklerin uzaklıkları, dış alan gibi dışsal parametrelere göre türevlenebilir formdadır. Buradan yola çıkılarak analitik olarak birinci ve ikinci türevler alınabilir (Foresman, Head-Gordon, Pople ve Frisch, 1992, Maurice ve Head-Gordon, 1999), analitik gradyent yöntemleri kullanılarak uyarılmış durum geometri optimizasyonu yapılabilir.

3.5 Kutuplanabilir Süreklilik Modeli

Moleküler sistemlerin modellenmesinde sadece molekülü oluşturan atomlar değil, molekülün çevresinin de modelleme hesaplamalarına dahil edilmesi, sonuçların daha gerçeğe yakın olmasını sağlayacaktır. Çevresel etkilerin hesaplamalara dahil edilmesinde ilk akla gelen katkı, molekülün bir çözücü içerisinde yer aldığı düşüncesidir. Molekülün çözücü içerisinde ele alınmasını olanaklı kılan yöntemler, klasik mekanik yasaları kullanılarak betimlenen çözücü modeller veya molekülün dielektrik ortam içerisinde ele alınması ön görüşünden yola çıkılan süreklilik benzeri yaklaşımlardır (Tomasi ve Persico, 1994, Cramer ve Truhlar, 1999, Tomasi ve Cammi, 2005, Mennucci ve Cammi, 2007). En çok kullanılan yöntemlerden biri olan *Kutuplanabilir Süreklilik Modeli (Polarizable Continuum Model)* ilk olarak Miertuš,

Scrocco ve Tomasi (1981) tarafından geliştirilmiştir. Kutuplanabilir süreklilik modeli, çözücü etkisini molekülün modellenmesinde kuantum mekaniksel yaklaşım kullanılmasını olanaklı kılan bir modeldir. Diğer bir deyişle moleküler hamiltonyene gelen ek bir terim ile molekülün çözücü içerisinde incelenmesini sağlar (Mennucci, 2012).

Süreklilik modelleri, formulasyonunda temel olarak klasik elektrostatik problemi olan Poisson denkleminin çözümüne dayanır.

$$-\nabla \times [\varepsilon(\mathbf{r}) \nabla V(\mathbf{r})] = 4\pi \rho_M(\mathbf{r}) \quad (3.5.1)$$

Burada $\rho_M(\mathbf{r})$ çözücü içinde bulunan molekülün yük yoğunluğu ve $\varepsilon(\mathbf{r})$ de konum bağımlı elektriksel geçirgenliğidir. $\rho_M(\mathbf{r})$ yük yoğunluğu düzgün şekle sahip homojen yön-bağımsız C hacimsel bölgesi içinde olduğunda elektriksel geçirgenlik $\varepsilon(\mathbf{r})$ şu şekilde ele alınır:

$$\varepsilon(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1 & \mathbf{r} \in C \\ \varepsilon & \mathbf{r} \notin C \end{cases} \quad (3.5.2)$$

ε molekülün dielektrik sabitidir. Bu sınır şartları kullanılarak 3.5.1 denkleminin çözümü $\sigma(\mathbf{s})$ yüzeyce yük yoğunluğu olmak üzere $V(\mathbf{r}) = V_M(\mathbf{r}) + V_\sigma(\mathbf{r})$ olarak ifade edilir. C hacimsel bölgenin yüzey alanı Γ olmak üzere $V_\sigma(\mathbf{r})$ şu şekildedir:

$$V_\sigma(\mathbf{r}) = \int_\Gamma \frac{\sigma(\mathbf{s})}{|\mathbf{r} - \mathbf{s}|} d^2 s \quad (3.5.3)$$

$\sigma(\mathbf{s})$ bilindiğinde tüm problem çözülür ve çözücü serbest enerjisinin elektrostatik bileşeni:

$$G^{el} = \frac{1}{2} \int_\Gamma \sigma(\mathbf{s}) \left[\int_V \frac{\rho_M(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{s}|} d^3 r \right] d^2 s \quad (3.5.4)$$

şeklinde yazılıp hesaplanabilir.

Kutuplanabilir süreklilik modelinde $\sigma(\mathbf{r})$ için farklı alternatif formülasyonlar türetilmiştir. Bunlardan en çok kullanılanı (diğerlerinin bir bileşimi olarak da ifade edilir) *İntegral Denklem Formülasyonu - Kutuplanabilir Süreklilik Modelidir* (Cancès, Mennucci ve Tomasi, 1997, Mennucci, Cancès ve Tomasi, 1997, Cancès ve Mennucci, 1998). Yüzey yük yoğunluğunu veren denklem bu formalizmde şu şekildedir:

$$\left(2\pi \frac{\varepsilon + 1}{\varepsilon - 1} \mathbb{I} - D \right) S \sigma(\mathbf{s}) = -(2\pi \mathbb{I} - D) V_M(\mathbf{s}) \quad (3.5.5)$$

Burada $\mathbb{I}$ birim matristir, D ve S integral işlemcileridir ve şu şekilde tanımlanmışlardır ($\hat{D}^*$ işlemcisi $\hat{D}$ işlemcisinin hermitiyen eşleniğidir):

$$\hat{D}^* \sigma(\mathbf{s}) = \int_{\Gamma} \left\{ \frac{\partial}{\partial \hat{n}_s} \frac{1}{|\mathbf{s} - \mathbf{s}'|} \right\} \sigma(\mathbf{s}') d^2 s'$$

$$\hat{S} \sigma(\mathbf{s}) = \int_{\Gamma} \frac{1}{|\mathbf{s} - \mathbf{s}'|} \sigma(\mathbf{s}') d^2 s'$$

Kutuplanabilir süreklilik modelinde yüzeyden taşan kısımlardaki yük dağılımının hesaba katılmamasından kaynaklanan hatalar integral denklem formülasyonu ile düzeltilmiştir (Chipman, 2000, Cancès ve Mennucci, 2001a,b). İntegral denklem formülasyonundaki S ve D işlemcilerinin tanımlarının kapsamlı olmasından dolayı bu formalizmdeki çözücü - çözünen çeşitliliği genişletilebilir: gaz - sıvı, sıvı - sıvı karışımları gibi (Frediani, Cammi, Corni ve Tomasi, 2004a, Frediani, Mennucci ve Cammi, 2004b, Bondesson, Frediani, gren ve Mennucci, 2006).

3.5.5 denklemi daha basit formda $T\sigma(\mathbf{s}) = -RV_M(\mathbf{s})$ şeklinde yazılabilir. Budada T ve R 3.5.5 denkleminde açıkça görülmektedir. Yüzey integralleri farklı ve basit bir notasyonla yazılmak istenirse;

$$\langle f, g \rangle = \int_{\Gamma} f(\mathbf{s}) g(\mathbf{s}) d^2 s \quad (3.5.6)$$

Bu tanımdan yararlanarak elektronik serbest enerji şu şekli alır:

$$G[\tilde{\sigma}] = \frac{1}{2} \langle \tilde{\sigma}, TR^* \tilde{\sigma} \rangle_{\Gamma} + \langle \tilde{V}_M, \tilde{\sigma} \rangle \quad (3.5.7)$$

Burada $\sigma = R^* \tilde{\sigma}$ ve $\tilde{V}_M = RV_M$ olarak kısaltılmıştır. Serbest enerjinin yüzey yük yoğunluğuna göre değişimi incelendiğinde;

$$\frac{\delta G}{\delta \tilde{\sigma}} = TR^* \tilde{\sigma} + \tilde{V}_M = T\sigma + RV_M = 0 \quad (3.5.8)$$

eşitliği elde edilir. $\tilde{\sigma}$ 'ın minimum değeri için serbest enerji şu şekli alır:

$$G(\tilde{\sigma}^{min}) = \frac{1}{2} \langle \tilde{V}_M, \tilde{\sigma}_{\Gamma} \rangle = \frac{1}{2} \langle V_M, \sigma \rangle_{\Gamma} \quad (3.5.9)$$

Son eşitlik 3.5.4 denkleminin farklı notasyondaki gösterimidir. Yukarıda elde edilen varyasyonel kutuplanabilir süreklilik denklemleri istenilen modelleme yöntemine kolayca uyarlanabilir, istenilen sistem varyasyonel yaklaşımla çözülebilir.

Süreklilik modeli her ne kadar yük dağılımının sürekli olmasından yola çıkılarak elde edilmiş olsa da uygulamada yüzeyin küçük parçalara bölünerek hesap yapılmasını gerektirir. Burada her bir parça için yüzeyce yük yoğunluğu yerine noktasal yük tanımlanması daha uygun olacaktır: $q(S_i) = \sigma(S_i)a_i$. Bu tanımlama ile $T\sigma(\mathbf{s}) = -RV_M(\mathbf{s})$ denklemi matris formunda {Sayısal hesaplama yöntemlerinde problemin çözümü, matris formunda denklemlerin tanımlanmasıyla mümkün olduğundan son ifade çözülecek denklem takımını oluşturmaktadır} şu şekli alır:

$$\mathbf{T}\mathbf{q} = -\mathbf{R}\mathbf{V}_M \quad (3.5.10)$$

Çözücü içindeki molekülün (sistemin) hamiltonyeni H^0 vakum hamiltonyeni olmak üzere şu şekilde yazılır:

$$\hat{H}^{etkin} = \hat{H}^0 + \hat{V}^R \quad (3.5.11)$$

$\hat{V}^R = \sum_i q(\mathbf{s}_i)\hat{V}(\mathbf{s}_i)$ ve $\hat{V}(\mathbf{s}_i)$ küçük yüzey elemanı üzerinden hesaplanan elektrostatik potansiyel operatörüdür. Etkin hamiltonyen doğrusal olmayan karakterde olduğundan elektronik serbest enerji de doğrusal olmayacaktır.

$$G^{el} = \langle \Psi | \hat{H}^{etkin} | \Psi \rangle - \frac{1}{2} \langle \Psi | \hat{V}^R | \Psi \rangle \quad (3.5.12)$$

Doğrusal olmayan denklemler kuantum mekaniksel hesaplamalara varyasyonel yaklaşımla dahil edilebilir. YFK daki Kohn - Sham işlemcisi Kutuplanabilir Süreklilik Modeli'nin dahil edilmesiyle şu şekli alacaktır:

$$\hat{\mathbf{h}}^{KS} = \hat{\mathbf{h}}^{KS,0} + \tilde{\mathbf{q}}^T \mathbf{V} \quad (3.5.13)$$

KS işlemcisine gelen katkı KS orbitallerinin çözümünde ek bir işlem gerektirmemektedir, önceden de ifade edildiği gibi KS orbitallerinde öz uyum sağlanarak çözüme ulaşılır.

Uyarılma enerjileri hesaplanırken kutuplanabilir süreklilik modelinin kuantum mekaniği yöntemleriyle uygulanmasında iki farklı yaklaşım vardır: Durum Bağımlı (DB, State Specific) yöntem ve Doğrusal Yanıt (DY, Linear Response) yöntemi. Durum bağımlı yöntemde taban durum veya uyarılmış durum enerjileri hesaplanabilirken doğrusal yanıt yönteminde uyarılma enerjileri hesaplanmaktadır.

Zaman bağımlı YFK ve KET kuramlarında doğrusal yanıt yöntemi kullanılmaktadır. (0) taban durumundan (1) birinci uyarılmış duruma geçişteki uyarılma enerjisi iki yöntem için şu şekilde verilir. DB yöntem için:

$$\{G_1^{el} - G_0^{el}\}_{DB} = \Delta E_{01}^0 + \frac{1}{2} \sum_i [\langle \Psi_1 | \hat{q}_i | \Psi_1 \rangle \langle \Psi_1 | \hat{V}_i | \Psi_1 \rangle - \langle \Psi_0 | \hat{q}_i | \Psi_0 \rangle \langle \Psi_0 | \hat{V}_i | \Psi_0 \rangle] \quad (3.5.14)$$

DY yönteminde ise:

$$\{G_1^{el} - G_0^{el}\}_{DY} = \Delta E_{01}^0 + \frac{1}{2} \sum_i \langle \Psi_1 | \hat{q}_i | \Psi_0 \rangle \times \langle \Psi_1 | \hat{V}_i | \Psi_0 \rangle \quad (3.5.15)$$

İki yöntemde de aynı değere sahip ΔE_{01}^0 taban durum enerjileri ifadesi vardır. Ancak değişiklik çözücü enerjilerindedir. DB yöntemde taban durum ve uyarılmış durum için çözücü enerjileri (diğer bir ifadeyle elektronik yoğunluklar $\rho_0 = |\Psi_0\rangle\langle\Psi_0|$ ve $\rho_1 = |\Psi_1\rangle\langle\Psi_1|$) ayrı ayrı hesap edilirken DY yönteminde geçiş enerjisi (geçiş elektronik yoğunluğu $\rho_{01} = |\Psi_0\rangle\langle\Psi_1|$) hesap edilmektedir.

3.6 Geometri Optimizasyonu

Moleküllerde elektronların ve çekirdeklerin hareketleri karşılaştırıldığında, elektronların hareketi yanında çekirdeklerin durağan ele alınması oldukça makul bir yaklaşım olacaktır. Kinetik enerjilerindeki bu farktan yola çıkarak Born ve Oppenheimer (1927) toplam hamiltonyen yazılırken çekirdeklerin kinetik enerjileri her ne kadar açık olarak hamiltonyene dahil edilse de sabit kabul edileceğini, yani çekirdek konumlarının sabit olarak ele alınabileceğini ifade etmişlerdir. Bu kabulden yola çıkarak, molekülün elektronik enerjisinin sadece çekirdek konumlarına bağlı olarak değiştiği söylenebilir. Moleküldeki çekirdeklerin konumları molekülün bağ uzunluğu, bağ açısı gibi geometrik parametrelerini belirlediğinden; elektronik enerji molekülün geometrik parametrelerine bağlıdır.

Molekülün elektronik enerjisinin N tane geometrik parametresine bağlı değişimini veren N+1 boyutlu grafiğin oluşturduğu yüzey *Potansiyel Enerji Yüzeyi (PEY)* veya hiper-yüzey olarak adlandırılır. Moleküldeki atomların konumları değiştirilerek elde edilen PEY deki minimum noktalar, molekülün minimum enerjili konumdaki

çekirdeklerin şekillenimini verecektir. Bu şekillenim *optimize geometri* olarak adlandırılır. PEY deki minimumun aranması işlemi de *geometri optimizasyonudur*.

Molekülün geometrisinin optimize edilmesi için toplam elektronik enerjisinin sürekli ve türevlenebilir formda olması gerekir. Çünkü optimize geometri için (PEY deki minimum nokta için) $\frac{\partial E}{\partial q_i} = 0$ ve $\frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} > 0$ olması gerekir. Burada q_i ve q_j çekirdek konumlarıdır {Moleküler modellemede (x,y,z) kartezyen koordinatlar kullanıldığı gibi orijin olarak seçilen bir atoma göre diğer atomların konumlarının belirlendiği içsel koordinatlar da kullanılabilir. İçsel koordinat sayısı N tane atom için $3N-6$ tanedir. Kartezyen koordinatlar atomlar arası bağ uzunluğu, bağ açısı gibi geometrik parametreleri doğrudan vermezken içsel koordinatlar bu geometrik parametrelerden meydana gelir (Jensen, 2004)}.

İki atomlu bir molekülde q_i başlangıç koordinatı ve E_i başlangıç geometrideki enerjisi, q_0 da optimize geometri koordinatı ve E_0 bu geometrideki enerjisi olsun. Başlangıç geometrisi ve optimize geometri arasındaki potansiyel enerji farkı $E_i - E_0 = k(q_i - q_0)^2$ şeklinde yazılabilir. Başlangıç noktası için $(dE/dq)_i = 2k(q_i - q_0)$ ve tüm noktalar için $d^2E/dq^2 = 2k$ (kuvvet sabiti) eşitlikleri yazılabilir. Bu eşitliklerden

$$q_0 = q_i - \frac{(dE/dq)_i}{d^2E/dq^2} \quad (3.6.1)$$

şeklinde başlangıç geometrisi ile optimize geometri arasında ilişki kurulabilir. Koordinat sayısı fazla olduğunda 3.6.1 eşitliği matris formunda şu şekli alır:

$$\mathbf{q}_0 = \mathbf{q}_i - \mathbf{H}^{-1} \mathbf{g}_i \quad (3.6.2)$$

Burada $\mathbf{q}_0$ ve $\mathbf{q}_i$ ler optimize ve başlangıç geometrisi koordinatlarıdır. Gradyent matrisi olan $\mathbf{g}_i$ N tane koordinat için şu şekilde tanımlanmıştır:

$$\mathbf{g}_i = \begin{bmatrix} q_1 \\ q_2 \\ \vdots \\ q_N \end{bmatrix}_i \quad (3.6.3)$$

Kuvvet sabitlerinin tanımlandığı, Hessian matrisi olarak adlandırılan $\mathbf{H}_i$ matrisi N tane

koordinat için şu şekilde tanımlanmıştır:

$$\mathbf{H}_i = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_2} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_N} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial q_2 \partial q_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_2 \partial q_2} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_2 \partial q_N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial q_N \partial q_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_N \partial q_2} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_N \partial q_N} \end{bmatrix}_i \quad (3.6.4)$$

Başlangıç geometrisi bilindiğinde $\mathbf{g}_i$ gradyent matrisi analitik olarak hesaplanabilir. Ancak Hessian matrisi ikinci mertebeden hesaplanamaz, yaklaşım olarak başlangıç Hessian belirlenir. Buradan optimize geometri hesaplanamaz, ancak başlangıç geometrisine göre optimize geometriye yakın geometri hesaplanır. İkinci adımda başlangıç geometrisi yerine bu geometri ele alınır. Yine gradyent matrisi analitik olarak hesaplanır. Hessian ise $\frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} \approx \frac{\Delta(\partial E / \partial q_j)}{\Delta q_i}$ yaklaşımı ile ilk ve ikinci adımdaki q_i değerlerinden yararlanarak hesaplanır. 3.6.2 denkleminde yeni gradyent ve Hessian matrisleri yerine koyularak yeni bir başlangıç koordinat seti bulunur. İteratif olarak devam eden süreçte, belirlenen ardışık iki başlangıç seti, gradyent ve Hessian matrisleri arasındaki fark tolerans olarak belirlenen değerlerin altında olduğunda elde edilen koordinat değerleri optimize geometri olarak kabul edilir. Geometri optimizasyonu ve optimizasyon algoritmaları Jensen (2004) ve Leach (2001) tarafından ayrıntılı olarak incelenmiştir.

3.7 Baz Seti

Baz seti, doğrusal kombinasyonlarının moleküler orbitalleri oluşturduğu matematiksel fonksiyon setleridir. Baz seti olarak molekülü oluşturan atomların atomik orbitalleri kullanılır, moleküler orbitaller de atomik orbitallerin doğrusal kombinasyonu olarak yazılırlar. Atomik orbitaller Slater tipi orbitaller (STO) ve gaussian tipi orbitaller (GTO) olmak üzere iki farklı formda şu şekilde gösterilebilir:

$$\text{STO : } \chi_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\phi) = NY_{l,m}(\theta,\phi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (3.7.1)$$

$$\text{GTO : } \chi_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\phi) = NY_{l,m}(\theta,\phi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2} \quad (3.7.2)$$

N normalizasyon sabiti, $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ küresel harmoniklerdir.

Baz setleri oluşturulurken atomik orbitaller sadece bir tek STO veya GTO ile gösterilmek yerine bunların doğrusal kombinasyonlarıyla ifade edildiğinde deneysel verilerle daha uyumlu sonuçlar elde edilir. Bilindiği gibi hidrojen atomunun dalga fonksiyonu STO formundadır. Ancak hesaplama yapılırken STO yerine GTO kullanılması sayısal işlemleri daha da kolaylaştırır. Bu nedenle STO lar GTO ların doğrusal kombinasyonu olarak yeniden yazılır. İşte atomik orbitallerin nasıl bir doğrusal kombinasyon ile oluşacağı sorusu sonucu birçok baz setleri ortaya çıkmıştır {Baz setleri ile ilgili ayrıntılı çalışma Hehre, Radom, von R. Schleyer ve Pople (1986), Hehre (1995) tarafından yapılmıştır}.

Modellemede STO-3G, 3-21G, 6-31G* gibi adlandırılan baz setleri kullanılır. Bu kısaltmalar ele alınan baz setinde GTO ların nasıl bir doğrusal kombinasyonla atomik orbitalleri oluşturduğunu gösterir. En temel baz seti olan STO-3G baz setinde her Slater tipi orbital 3 tane GTO nun doğrusal kombinasyonu olarak yazılır (Hehre, Stewart ve Pople, 1969, Collins, v. R. Schleyer, Binkley ve Pople, 1976).

Atomlar bağ yaparken valans orbitalleri üzerinden bağ yaparlar, iç kısımlarındaki kor orbitalleri bağlanmaya katkıda bulunmadığı kabul edilir. Bu kabulden yola çıkarak baz setlerinin oluşturulurken, atomların orbitallerinin tamamını aynı şekilde ele almak yerine kor (iç tabaka) ve valans orbitalleri şeklinde ayırıp kor için ayrı valans için ayrı formda doğrusal kombinasyonlar yazılır. Kor ve valans şeklinde orbitalleri ayrı ayrı ele alan baz setleri *bölünmüş valans baz setleri* olarak adlandırılır. En temel bölünmüş valans baz seti 3-21G baz setidir (Binkley, Pople ve Hehre, 1980, Gordon, Binkley, Pople, Pietro ve Hehre, 1982). Bölünmüş valans baz setlerinde kor orbitalleri STO-3G baz setindeki gibi ele alınır. Yani her orbitale bir fonksiyon karşılık gelir. Valans orbitallerinin karşılık geldiği fonksiyon sayısı baz setine göre değişmektedir. 3-21G baz setinde valans orbitalleri iç ve dış kabuk olarak ikiye ayrılır. İç kabuk iki gaussian, dış kabuk bir gaussian fonksiyondan oluşmuştur (3-21G ismindeki '21' eki bu şekilde bölünmeyi ifade eder). Örneğin H ve He atomları sadece 1s orbitaline sahip olduklarından bu orbital valans orbitalidir ve $1s'$ ve $1s''$ olmak üzere iki baz fonksiyonundan oluşur. C atomunda 1s orbitali 3 gaussian fonksiyonundan oluşur. 2s, $2p_x$, $2p_y$ ve $2p_z$ valans orbitalleri iç ve dış valans kabuğu olarak iki defa incelenir, iç

kabuk için her biri ($2s'$, $2p'_x$, $2p'_y$ ve $2p'_z$) 2 gaussian, dış kabuk için her biri ($2s''$, $2p''_x$, $2p''_y$ ve $2p''_z$) 1 gaussian fonksiyonu ile betimlenir. Bu durumda C atomu için 3-21G baz setinde 9 baz fonksiyonu kullanılır.

Atomik orbitallerin geometrileri sadece dolu orbitaller tarafından belirlenmez. Bir üst tabakalarındaki boş orbitaller de dolu orbitalin şeklini etkileyecektir. Bu düşünceden hareketle baz fonksiyonları yazılırken kutuplanma etkisi olarak adlandırılan etki de hesaba katılır. Bu etkinin hesaba katılması baz setinin yanına '*' işareti koyularak veya baz setinin sonuna hangi orbitalin kutuplanma etkisinin katılacağı açık olarak belirtilerek gösterilir (3-21G*, 6-31G(d,p) gibi).

6-31G baz setinde de 3-21G baz setindeki gibi atomik orbitaller kor ve valans olarak ikiye ayrılır. Valans orbitalleri de iç ve dış kabuk olarak ikiye ayrılır. Kor orbitalleri 6 gaussian fonksiyonundan, iç kabuk valans orbitalleri 3 gaussian fonksiyonundan ve dış kabuk orbitalleri de 1 gaussian fonksiyonundan oluşturulur.

Bağ yapmış valans elektronları ve kor elektronları çekirdek etrafında daha yüksek elektronik yoğunluk oluşturacak şekilde bir hacim kaplarken, bağ yapmamış valans elektronları daha büyük bir elektron bulutu oluşturacaktır. Bu düşünceden hareketle baz setleri oluşturulmasında valans orbitalleri için nüfuz etme etkisi de hesaba katılır. Nüfuz etme etkisi '+' işareti ile gösterilir. Fonksiyon sayısını valans orbitalleri sayısı kadar attırır. C atomu için 6-31+G* baz setinde $1s$, $2s'$, $2p'$, $2p'_x$, $2p'_y$, $2p'_z$, $2s''$, $2p''_x$, $2p''_y$, $2p''_z$, $3d$, $3d$, $3d$, $3d$, $3d$, $3d$, $2s+$, $2p+$, $2p+$, $2p+$ olmak üzere 19 baz fonksiyonu bulunur (Lewars, 2003).

BÖLÜM DÖRT

DENEYSEL AYRINTILAR VE HESAPLAMALAR

Bu bölümde tez çalışması kapsamında incelenen 4-ariliden-2-aril-oksazolon türevi bileşiklerin X-ışını kırınımı deneyi, yapı çözümü ve yapı arıtımına ilişkin ayrıntılar ve ilgili bileşiklerin moleküler modellemeye dayalı hesaplamalarının ayrıntıları anlatılacaktır.

Bileşiklerin geometri optimizasyonu yapılırken başlangıç geometrisi olarak kristalografik çalışmalardan bulunan geometri alınmıştır. Taban durum geometri optimizasyonu YFK ile Becke'nin üç parametrelili harman değişim-tokuş korelasyon fonksiyoneli B3LYP kullanılarak 6-31G(d) baz seti üzerinden yapılmıştır. Uyarılmış durum geometri optimizasyonu KET ile 6-31G baz seti kullanılarak yapılmıştır. Taban durum ve uyarılmış durumdaki geometri optimizasyonları *Kutuplanabilir Süreklilik Modeli* ile çözücü içerisinde gerçekleştirilmiştir. Taban durum ve uyarılmış durumdaki uyarılma enerjilerinin hesaplanması için zamana bağlı yoğunluk fonksiyoneli kuramı B3LYP fonksiyoneli ile 6-31G(d) baz seti üzerinden yapılmıştır. Tez çalışmasındaki tüm kuantum mekaniksel hesaplamalar Gaussian09 paket programı (Frisch ve diğer., 2010) ile yapılmıştır.

Bileşiklerin fotofiziksel özelliklerini araştırmak için tekli uyarılma enerjileri hesaplanıp floresans etkisinin hangi dalga boyunda ışınlam ile gerçekleştiği araştırılmıştır. Bu etkinin molekülün içinde bulunduğu ortama göre nasıl değiştiğinin araştırılması için molekül, altı farklı çözücü içinde incelenmiştir. Çözücü seçiminde, çözücülerin dielektrik sabitlerine ve ışığı kırma indislerine bağlı tanımlanmış Bakhshiev fonksiyonları $\{f_{Bakhshiev}(\epsilon, n) = \left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2}\right) \cdot \left(\frac{2n+1}{n+2}\right) + \frac{n-1}{n+2}$; burada ϵ ilgili çözücünün dielektrik sabiti, n de kırma indisidir} değerleri göz önüne alınmıştır. Tüm bilinen çözücüler için Bakhshiev fonksiyonu 0,3 ile 1,2 arası değerler alabildiğinden incelenen molekül için bu aralığın eşit aralıklarla taranabileceği altı çözücü seçilmiştir {Seçilen çözücüler ve Bakhshiev değerleri şu şekildedir: Toluen: 0,3204; Kloroform: 0,6293; THF: 0,7889; Diklorometan: 0,8455; Asetonitril: 1,0705 ve DMSO: 1,1243. THF kısaltması tetrahidrofuran, DMSO kısaltması da dimetilsülfoksit çözücülerini için

yapılmıştır}. Bileşiğin floresans etkisinin çözücüye bağıminin incelenmesinde, taban durumda molekülün uyarılmasını sağlayan ışınımın frekansı ile uyarılmış durumda molekülün yayımladığı ışınımın frekansı arasındaki fark olarak tanımlanan *Stokes Kayması*nın çözücünün Bakhsiev değerlerine göre değişimi incelenmiştir.

4.1 Bileşik 1

4.1.1 X-Işını Kristalografisine Ait Ayrıntılar

2-o-tolil-4-(3-N,N-dimetiaminofenilmetilen)-oksazol-5-on (TDPO, $C_{19}H_{18}N_2O_2$) bileşiğine ait $(0,52 \times 0,32 \times 0,12)$ mm ebatlarında tek kristal seçilip kırınım metrenin gonyometre başlığına yerleştirilmiştir. Kırınım deneyi oda sıcaklığında (293 K) ve MoK_{α} ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) ışınımı kullanılarak STOE-IPDS II kırınım metresiyle gerçekleştirilmiştir. Kırınım desenindeki sistematik yokluklar ve şiddet simetrisi değerlendirilerek bileşiğin monoklinik $P 2_1/c$ uzay grubunda kristallendiği belirlenmiştir. Birim hücre parametreleri $1,94^\circ < \theta < 27,52^\circ$ aralığında toplanan 14228 yansımayla X-Area (Stoe ve Cie, 2002) yazılımı kullanılarak belirlenmiştir. Kristal yapının belirlenmesinde $1,94^\circ < \theta < 27,54^\circ$ aralığında 3638 tanesi bağımsız olmak üzere toplam 20714 yansıma $-8 < h < 8$, $-14 < k < 14$ ve $-28 < l < 27$ değerleri için toplanmıştır. Toplanan veriler üzerinden Lorentz ve kutuplanma düzeltmesi X-RED yazılımı ile yapılmış, soğurma düzeltmesi yapılmamıştır. Yapı WINGX (Farrugia, 1997) tümleşik programı arayüzü kullanılarak SHELXS-97 (Sheldrick, 2008) programı ile çözülmüştür. Yapı arıtımı asimetrik birimdeki hidrojen dışındaki atomlara ait konumsal ve yön bağımsız ısıl yer değiştirme parametrelerini içeren 270 kristalografik parametre üzerinden tam matris en küçük kareler yöntemi ve SHELXL-97 yazılımı aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. C18 metil grubu için C-H bağ uzunlukları $0,96 \text{ \AA}$ olacak şekilde binici modelle hidrojen atomları konumlandırılmış, diğer hidrojen atomlarının konumları fark fourier haritasından belirlenmiştir. Bileşiğe ait kristalografik verilerin ayrıntıları Tablo 4.1 de verilmiştir.

2-o-tolil-4-(3-N,N-dimetiaminofenilmetiylen)-oksazol-5-on bileşiğinin yapı

faktörleri dışındaki kristalografik verilerine CCDC 744697 kayıt numarası ile www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif adresinden elde edilebilen kristalografik enformasyon dosyasından (cif) ulaşılabilir.

Tablo 4.1 Bileşik 1'e ait kristalografik veriler, veri toplama ve arıtım sürecine ilişkin ayrıntılar.

Kapalı Formül	$C_{19}H_{18}N_2O_2$
Renk/Şekil	Kırmızı / Prizma
Formül Ağırlığı	306,36
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	$P 2_1/c$
Birim Hücre Parametreleri	$a=6,5964(4) \text{ \AA}$ $b=11,4230(8) \text{ \AA}$ $c=21,6125(11) \text{ \AA}$ $\beta=104,159(4) \text{ \AA}$
Birim Hücre Hacmi ($\text{\AA}^3$)	1579,04(17)
Z	4
Yoğunluk (g/cm^3)	1,29
Kırınım metre	Stoe IPDS II
Ölçüm Yöntemi	ω -taraması
F_{000}	648
Arıtım Yöntemi	F^2 Tam Matris En Küçük Kareler
Bağımsız Yansıma Sayısı	3638
Gözlenen Yansıma Sayısı	2119
Veri / Parametre	3638/270
$S(F^2)$	0,921
R indisleri [$I > 2\sigma(I)$]	$R=0,039$, $wR=0,084$
R indisleri (Tüm Veriler)	$R=0,081$, $wR=0,096$
Ağırlık Çarpanı	$\omega = [\sigma^2(F_0^2) + (0,0495P)^2]^{-1}$ $P = \frac{1}{3}F_0^2 + 2F_{hes}^2$
$\Delta\rho_{min}; \Delta\rho_{mak}$ ($\text{e \AA}^{-3}$)	-0,113; 0,129

4.1.2 Kuantum Mekaniksel Hesaplamalara İlişkin Ayrıntılar

Moleküldeki 162 elektron için taban durum geometri optimizasyonunda 716 ilkel gaussian fonksiyondan oluşan 381 baz fonksiyonu kullanılmıştır. Taban durum geometri optimizasyonu sağlanma kriteri olarak; maksimum kuvvet için 6×10^{-6} hartree/bohr, RMS kuvvet için 1×10^{-6} hartree/bohr, maksimum yer değiştirme için $7,63 \times 10^{-4}$ Å ve RMS yer değiştirme için $1,29 \times 10^{-4}$ Å değerleri belirlenmiştir. Uyarılmış durum için 578 ilkel gaussian fonksiyonundan oluşan 243 baz fonksiyonu kullanılmıştır. Optimize geometri kriterleri her çözücü için uyarılmış durumda farklı değerler almaktadır. Maksimum kuvvet, RMS kuvvet, maksimum yer değiştirme ve RMS yer değiştirme için çözücülere göre aldıkları değerler sırasıyla şu şekildedir; toluen: 5×10^{-5} hartree/bohr, 1×10^{-5} hartree/bohr, $7,92 \times 10^{-4}$ Å, $2,66 \times 10^{-4}$ Å; kloroform: $5,4 \times 10^{-5}$ hartree/bohr, $1,1 \times 10^{-5}$ hartree/bohr, $8,26 \times 10^{-4}$ Å, $2,6 \times 10^{-4}$ Å; THF: $5,9 \times 10^{-5}$ hartree/bohr, $1,1 \times 10^{-5}$ hartree/bohr, $8,05 \times 10^{-4}$ Å, $2,49 \times 10^{-4}$ Å; diklorometan: $6,1 \times 10^{-5}$ hartree/bohr, $1,2 \times 10^{-5}$ hartree/bohr, $8,05 \times 10^{-4}$ Å, $2,34 \times 10^{-4}$ Å; asetonitril: $4,5 \times 10^{-5}$ hartree/bohr, $1,1 \times 10^{-5}$ hartree/bohr, $9,22 \times 10^{-4}$ Å, $2,36 \times 10^{-4}$ Å; DMSO: $4,5 \times 10^{-5}$ hartree/bohr, 1×10^{-5} hartree/bohr, $8,47 \times 10^{-4}$ Å, $2,57 \times 10^{-4}$ Å.

4.2 Bileşik 2

4.2.1 X-Işını Kristalografisine Ait Ayrıntılar

(Z)-4-(furan-2-ilmetilen)-2-(p-tolil)oksazol-5(4H)-on bileşiğine ait ($1,04 \times 0,16 \times 0,12$) mm ebatlarında tek kristal seçilip kırınım metrenin gonyometre başlığına yerleştirilmiştir. Kırınım deneyi oda sıcaklığında (293 K) ve MoK_{α} ($\lambda = 0,71073$ Å) ışınımı kullanılarak Xcalibur Eos kırınım metresiyle gerçekleştirilmiştir. Kırınım desenindeki sistematik yokluklar ve şiddet simetrisi değerlendirilerek bileşiğin monoklinik $P1 \ 2_1/n1$ uzay grubunda kristallendiği belirlenmiştir. Birim hücre parametreleri $3,2964^{\circ} < \theta < 28,9378^{\circ}$ aralığında toplanan 1342 yansımayla CrysAlis

Tablo 4.2 Bileşik 2'ye ait kristalografik veriler, veri toplama ve arıtım sürecine ilişkin ayrıntılar.

Kapalı Formül	$C_{15}H_{11}NO_3$
Renk/Şekil	Sarı / İğne
Formül Ağırlığı	253,25
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	$P1\ 2_1/n1$
Birim Hücre Parametreleri	$a=3,9377(3)\ \text{\AA}$ $b=19,9217(16)\ \text{\AA}$ $c=15,7219(11)\ \text{\AA}$ $\beta=92,296(7)\ \text{\AA}$
Birim Hücre Hacmi ($\text{\AA}^3$)	1232,33(16)
Z	4
Yoğunluk (g/cm^3)	1,365
Kırınım metre	Xcalibur Eos
Ölçüm Yöntemi	ω -taraması
$T_{\min} - T_{\max}$	0,986 - 0,997
F_{000}	528
Arıtım Yöntemi	F^2 Tam Matris En Küçük Kareler
Bağımsız Yansıma Sayısı	2786
Gözlenen Yansıma Sayısı	1687
Veri / Parametre	2786/204
$S(F^2)$	0,879
R indisleri [$I > 2\sigma(I)$]	$R=0,053$, $wR=0,094$
R indisleri (Tüm Veriler)	$R=0,12$, $wR=0,17$
Ağırlık Çarpanı	$\omega = \left[\sigma^2(F_0^2) + (0,0846P)^2 + 0,4094P \right]^{-1}$ $P = \frac{1}{3}F_0^2 + 2F_{hes}^2$
$\Delta\rho_{\min}; \Delta\rho_{\max}$ ($\text{e \AA}^{-3}$)	-0,185; 0,138

Pro (Clark ve Reid, 1995) yazılımı kullanılarak belirlenmiştir. Kristal yapının belirlenmesinde $3,30^\circ < \theta < 29,00^\circ$ aralığında 2786 tanesi bağımsız olmak üzere toplam 5781 yansıma $-4 < h < 5$, $-24 < k < 26$ ve $-19 < l < 20$ değerleri için

toplanmıştır. Toplanan veriler üzerinden Lorentz, kutuplanma ve soğurma düzeltmeleri CrysAlisPro yazılımı ile yapılmıştır. Yapı WINGX tümleşik programı arayüzü kullanılarak SHELXS-97 programı ile çözülmüştür. Yapı arıtımı asimetrik birimdeki hidrojen dışındaki atomlara ait konumsal ve yön bağımsız ısıl yer değiştirme parametrelerini içeren 204 kristalografik parametre üzerinden tam matris en küçük kareler yöntemi ve SHELXL-97 yazılımı aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. Metil grubu için C-H bağ uzunlukları 0,96 Å olacak şekilde binici modelle hidrojen atomları konumlandırılmış, diğer hidrojen atomlarının konumları fark fourier haritasından belirlenmiştir. Bileşiğe ait kristalografik verilerin ayrıntıları Tablo 4.2 de verilmiştir.

4.2.2 Kuantum Mekaniksel Hesaplamalara İlişkin Ayrıntılar

Moleküldeki 132 elektron için taban durum geometri optimizasyonunda 576 ilkel gaussian fonksiyondan oluşan 307 baz fonksiyonu kullanılmıştır. Taban durum geometri optimizasyonu sağlanma kriteri olarak; maksimum kuvvet için $1,05 \times 10^{-4}$ hartree/bohr, RMS kuvvet için $2,3 \times 10^{-5}$ hartree/bohr, maksimum yer değiştirme için $1,374 \times 10^{-3}$ Å ve RMS yer değiştirme için $3,15 \times 10^{-4}$ Å değerleri belirlenmiştir. Uyarılmış durum için 462 ilkel gaussian fonksiyonundan oluşan 193 baz fonksiyonu kullanılmıştır. Optimize geometri kriterleri her çözücü için uyarılmış durumda farklı değerler almaktadır. Maksimum kuvvet, RMS kuvvet, maksimum yer değiştirme ve RMS yer değiştirme için çözücülere göre aldıkları değerler sırasıyla şu şekildedir; toluen: 5×10^{-6} hartree/bohr, 1×10^{-6} hartree/bohr, $7,23 \times 10^{-4}$ Å, $1,08 \times 10^{-4}$ Å; kloroform: 1×10^{-5} hartree/bohr, 2×10^{-6} hartree/bohr, $8,3 \times 10^{-4}$ Å, $1,65 \times 10^{-4}$ Å; THF: $4,3 \times 10^{-5}$ hartree/bohr, 8×10^{-6} hartree/bohr, $8,87 \times 10^{-4}$ Å, $1,74 \times 10^{-4}$ Å; diklorometan: $4,4 \times 10^{-5}$ hartree/bohr, 8×10^{-6} hartree/bohr, $5,46 \times 10^{-4}$ Å, $1,36 \times 10^{-4}$ Å; asetonitril: 5×10^{-5} hartree/bohr, 1×10^{-5} hartree/bohr, $1,22 \times 10^{-3}$ Å, $1,95 \times 10^{-4}$ Å; DMSO: 5×10^{-5} hartree/bohr, 1×10^{-5} hartree/bohr, $1,39 \times 10^{-3}$ Å, $2,22 \times 10^{-4}$ Å.

4.3 Bileşik 3

4.3.1 X-Işını Kristalografisine Ait Ayrıntılar

(Z)-4-(furan-2-ilmetilen)-2-(4-nitrofenil)oksazol-5(4H)-on bileşiğine ait (0,50 × 0,20 × 0,15) mm ebatlarında tek kristal seçilip kırınım metrenin gonyometre başlığına yerleştirilmiştir. Kırınım deneyi oda sıcaklığında (293 K) ve MoK_{α} ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) ışınımı kullanılarak Xcalibur Eos kırınım metresiyle gerçekleştirilmiştir. Kırınım desenindeki sistematik yokluklar ve şiddet simetrisi değerlendirilerek bileşiğin monoklinik $P1\ 2_1/c1$ uzay grubunda kristallendiği belirlenmiştir. Birim hücre parametreleri $3,0925^{\circ} < \theta < 28,9574^{\circ}$ aralığında toplanan 1303 yansımayla CrysAlisPro yazılımı kullanılarak belirlenmiştir. Kristal yapının belirlenmesinde $3,0925^{\circ} < \theta < 28,9574^{\circ}$ aralığında 2697 tanesi bağımsız olmak üzere toplam 5347 yansıma $-4 < h < 5$, $-16 < k < 17$ ve $-32 < l < 24$ değerleri için toplanmıştır. Toplanan veriler üzerinden Lorentz, kutuplanma ve soğurma düzeltmeleri CrysAlisPro yazılımı ile yapılmıştır. Yapı WINGX tümleşik programı arayüzü kullanılarak SHELXS-97 programı ile çözülmüştür. Yapı arıtımı asimetrik birimdeki hidrojen dışındaki atomlara ait konumsal ve yön bağımsız ısıl yer değiştirme parametrelerini içeren 190 kristalografik parametre üzerinden tam matris en küçük kareler yöntemi ve SHELXL-97 yazılımı aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. Hidrojen atomları konumları C-H bağ uzunlukları 0,93 Å olacak şekilde binici modelle konumlandırılmıştır. Bileşiğe ait kristalografik verilerin ayrıntıları Tablo 4.3 de verilmiştir.

4.3.2 Kuantum Mekaniksel Hesaplamalara İlişkin Ayrıntılar

Moleküldeki 146 elektron için taban durum geometri optimizasyonunda 620 ilkel gaussian fonksiyondan oluşan 331 baz fonksiyonu kullanılmıştır. Taban durum geometri optimizasyonu sağlanma kriteri olarak; maksimum kuvvet için $8,7 \times 10^{-5}$ hartree/bohr, RMS kuvvet için $1,8 \times 10^{-5}$ hartree/bohr, maksimum yer değiştirme için

Tablo 4.3 Bileşik 3'e ait kristalografik veriler, veri toplama ve arıtım sürecine ilişkin ayrıntılar.

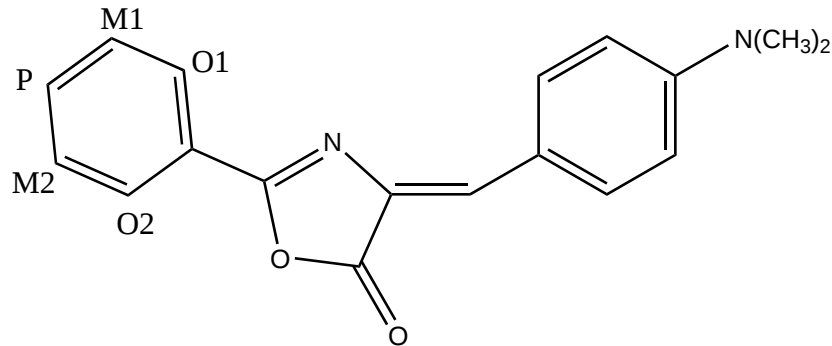
Kapalı Formül	$C_{14}H_8N_2O_5$
Renk/Şekil	Sarı / İğne
Formül Ağırlığı	284,22
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	$P1\ 2_1/n1$
Birim Hücre Parametreleri	$a=3,8386(3)\ \text{\AA}$ $b=13,1478(9)\ \text{\AA}$ $c=24,1700(15)\ \text{\AA}$ $\beta=92,738(8)\ \text{\AA}$
Birim Hücre Hacmi ($\text{\AA}^3$)	1218,45(15)
Z	4
Yoğunluk (g/cm^3)	1,549
Kırınım metre	Xcalibur Eos
Ölçüm Yöntemi	ω -taraması
$T_{\min} - T_{\max}$	0,59911 - 1,000
F_{000}	528
Arıtım Yöntemi	F^2 Tam Matris En Küçük Kareler
Bağımsız Yansıma Sayısı	2697
Gözlenen Yansıma Sayısı	1127
Veri / Parametre	2697/190
$S(F^2)$	0,931
R indisleri [$I > 2\sigma(I)$]	$R=0,075$, $wR=0,105$
R indisleri (Tüm Veriler)	$R=0,198$, $wR=0,133$
Ağırlık Çarpanı	$\omega = [\sigma^2(F_0^2) + (0,0478P)^2]^{-1}$ $P = \frac{1}{3}F_0^2 + 2F_{hes}^2$
$\Delta\rho_{\min}; \Delta\rho_{\max}$ ($\text{e \AA}^{-3}$)	-0,243; 0,207

$5,29 \times 10^{-4}\ \text{\AA}$ ve RMS yer değiştirme için $1,52 \times 10^{-4}\ \text{\AA}$ değerleri belirlenmiştir. Uyarılmış durum için 494 ilkel gaussian fonksiyonundan oluşan 205 baz fonksiyonu kullanılmıştır. Optimize geometri kriterleri her çözücü için uyarılmış durumda farklı

değerler almaktadır. Maksimum kuvvet, RMS kuvvet, maksimum yer değiştirme ve RMS yer değiştirme için çözücülere göre aldıkları değerler sırasıyla şu şekildedir; toluen: $5,5 \times 10^{-5}$ hartree/bohr, $1,5 \times 10^{-5}$ hartree/bohr, $9,13 \times 10^{-4}$ Å, $1,94 \times 10^{-4}$ Å; kloroform: $7,3 \times 10^{-5}$ hartree/bohr, $1,8 \times 10^{-5}$ hartree/bohr, $9,76 \times 10^{-4}$ Å, $2,21 \times 10^{-4}$ Å; THF: 8×10^{-5} hartree/bohr, 2×10^{-5} hartree/bohr, $1,053 \times 10^{-3}$ Å, $2,41 \times 10^{-4}$ Å; diklorometan: $8,3 \times 10^{-5}$ hartree/bohr, $2,1 \times 10^{-5}$ hartree/bohr, $1,093 \times 10^{-3}$ Å, $2,52 \times 10^{-4}$ Å; asetonitril: $9,4 \times 10^{-5}$ hartree/bohr, $2,4 \times 10^{-5}$ hartree/bohr, $1,27 \times 10^{-3}$ Å, $2,99 \times 10^{-4}$ Å; DMSO: $9,6 \times 10^{-5}$ hartree/bohr, $2,4 \times 10^{-5}$ hartree/bohr, $1,259 \times 10^{-3}$ Å, $3,0 \times 10^{-4}$ Å.

4.4 4-benziliden-2-feniloksazol-5-on Grubunun Fotofiziksel Özellikleri

Kristal yapısı incelenen moleküllerin fotofiziksel özelliklerinin incelenmesinin yanında iskelet yapısı 4-benziliden-2-feniloksazol-5-on olan molekül grubunun da fotofiziksel özellikleri incelenmiştir.



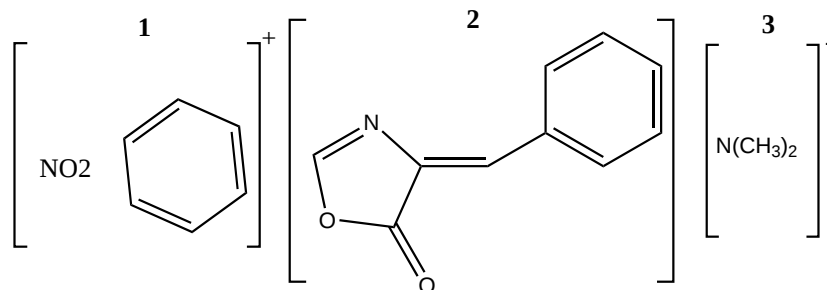
Şekil 4.1 Ele alınan molekül grubunun şematik gösterimi. P, O1, O2, M1, M2 ile gösterilen konumlar nitro grubunun farklı varyantlarda bağlandığı konumları işaret etmektedir.

4-benziliden-2-feniloksazol-5-on molekülünün benziliden halkasının *para*-konumuna dimetilamino (NC_2H_6) bağlanmıştır (Şekil 4.1). Fenil halkasının *para*-*orto*- ve *meta*- konumlarına nitro (NO_2) grubu bağlanmasıyla altı farklı molekül elde edilmiştir. Bunlar nitro grubunun konumlarına göre şöyle sıralanabilir: P, O1, O2, M1, M2, M12. Ele alınan moleküllerde, 4-benziliden-2-feniloksazol-5-on ana molekülünün bir ucuna verici grup (burada amino grubu), diğer ucuna

de alıcı grup (nitro grubu) eklenmesiyle molekül boyunca elektron akışı olacağı belirlenmiş ve bu elektron akışı, nitro grubunun konumuna göre incelenmiştir. Bu incelemede her molekül varyantı için dış ortamın elektrostatik özelliklerine göre taban durum ve uyarılmış durum elektronik yapısının değişimi belirlenmeye çalışılmıştır. Dış ortamın elektrostatik özellikleri deyiminden kasıt, ele alınan molekülün farklı çözücüler içinde incelenmesidir. Çözücü içindeki molekül, çözücü moleküllerinin oluşturdukları havanın dielektriğinden farklı bir dielektrik ortamda bulunurlar. Bu durum da molekülün elektronik geçişlerinde önemli rol oynar.

4.5 4-benziliden-2-feniloksazol-5-on Türevlerinin Kısım Analizi

Fotofiziksel özelliklerinin daha iyi aydınlatılabilmesi için 4-P,N,N-dimetilamino benziliden-2-nitrofeniloksazol-5-on molekül grubu üç kısma ayrılarak tüm molekülün elektronik yapısına bu kısımların katkıları AOMix paket programı (Gorelsky, 2003-2007, Gorelsky, Ghosh ve Solomon, 2006) yardımıyla hesaplanmıştır. AOMix programına girdileri, Gaussian 09 paket programıyla tüm moleküllerdeki her kısmın YFK ile B3LYP fonksiyoneli kullanılarak 6-31G(d) baz setinde ilgili çözücü içinde kutuplanabilir süreklilik modeli yardımıyla hesaplanmıştır. Molekülde nitrofenil katyonu birinci kısım, 4-benzilidenoksazol-5-on ikinci kısım, dimetilamin anyonu da üçüncü kısım olarak belirlenmiştir (Şekil 4.2). Böylece elektron verici amin grubundan benziliden ve oksazol-5-on halkasını köprü olarak kullanıp nitro grubuna ve nitronun farklı konumlarda bağlı olduğu fenil grubuna elektron akışı incelenmiş olacaktır.



Şekil 4.2 4-benziliden-2-feniloksazol-5-on türevlerinin kısımlara ayrılmış şeklinin şematik gösterimi.

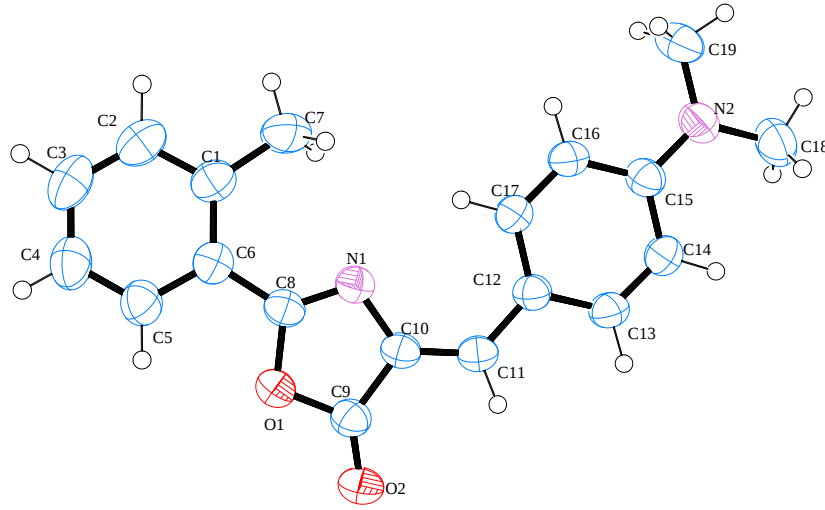
Molekül boyunca yük akışı yanında, her kısmın kısım moleküler orbitallerinin molekülün HOMO ve LUMO larına katkılarının nitro konumuna göre ve molekülün içinde bulunduğu çözücüye göre değişimleri incelenmiştir.

BÖLÜM BEŞ

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1 Moleküler ve Kristal Yapı

5.1.1 Bileşik 1



Şekil 5.1 Bileşik 1'in %50 olasılık düzeyinde çizilmiş termal elipsoit görünümü (Farrugia, 1997).

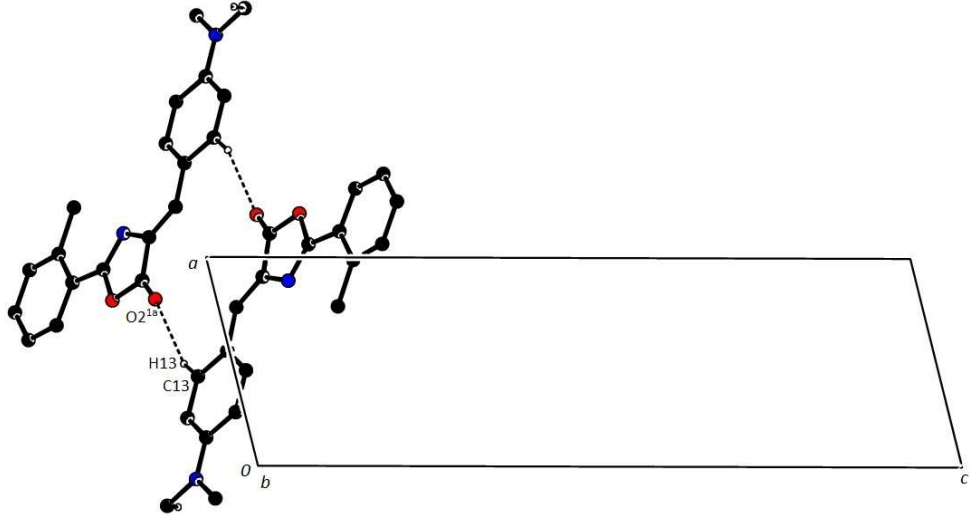
2-o-tolil-4-(3-N,N-dimetiaminofenilmetiylen)-oksazol-5-on bileşiğinin moleküler yapısı Şekil 5.1 deki gibidir. Kristal yapısının birim hücre içindeki kartezyen koordinatları ve termal yön bağlı yerdeğiştirme parametreleri Tablo A1.1 de verilmiştir. Bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları değerleri Tablo 5.1 de verilmiştir. Oksazolon halkasının N1 - C8, N1 - C10, C10 - C11 bağ uzunlukları; C8 - C10 - C11, N1 - C10 - C9, N1 - C10 - C11 bağ açıları gibi geometrik parametreleri literatürdeki çalışmalarla (Şen ve diğer., 2007, A. M. Asiri ve Arshad, 2009) uyum içindedir. Bileşik hemen hemen düzlemseldir. Oksazolon halkasının oluşturduğu düzlem ile C1 ... C6 atomlarının oluşturdukları düzlem arasındaki dihedral açı $4,06(11)^\circ$, C12 ... C17 atomlarının oluşturdukları düzlem arasındaki $0,60(11)^\circ$ dir. Oksazolon halkasının ortalama düzleminden en fazla sapma gösteren atomlar $0,003(1)\text{\AA}$ ve

Tablo 5.1 Bileşik 1 için, X-ışını kırınımı ve YFK yöntemlerinden elde edilen geometrik parametrelerin ($\text{\AA}$ ve $^\circ$) karşılaştırılması.

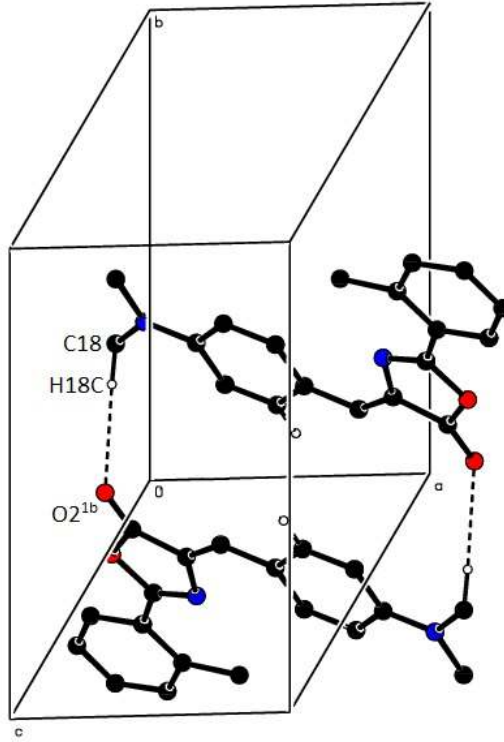
	X-Işını	YFK		X-Işını	YFK
	Kırınımı			Kırınımı	
Bağ Uzunlukları					
C6 - C8	1,456(2)	1,461	N1 - C8	1,284(2)	1,294
N1 - C10	1,399(2)	1,395	O1 - C8	1,388(2)	1,379
C9 - C10	1,453(2)	1,472	O1 - C9	1,406(2)	1,408
C9 - O2	1,198(2)	1,197	C10 - C11	1,357(2)	1,361
C11 - C12	1,435(2)	1,438	C15 - N2	1,362(2)	1,374
Bağ Açıları					
C1 - C6 - C8	122,2(1)	122,7	C6 - C8 - N1	129,0(1)	129,0
N1 - C8 - O1	114,7(1)	115,0	C8 - O1 - C9	105,8(1)	106,3
O1 - C9 - C10	104,6(1)	103,8	N1 - C10 - C9	108,5(1)	108,6
N1 - C10 - C11	127,7(1)	129,1	C10 - C11 - C12	129,3(1)	130,3
C11 - C12 - C13	119,1(1)	119,0	C14 - C15 - N2	121,7(1)	121,4
Torsiyon Açıları					
C1 - C6 - C8 - N1	3,2(2)	-0,1	C6 - C8 - N1 - C10	-179,6(1)	179,9
N1 - C10 - C11 - C12	0,0(3)	0,0	C10 - C11 - C12 - C17	-0,4(3)	-0,2
C14 - C15 - N2 - C18	3,0(2)	2,2			

-0,003(1) $\text{\AA}$ değerleriyle C8 ve O1 atomlarıdır. Bileşik C10 = C11 olefinik bağına göre Z konformasyonunda kristallenmiştir. Dimetilaminofenil aromatik halkasındaki delokalize π elektronlarından dolayı oksazolon halkası ile dimetilaminofenil arasındaki karbon - karbon bağ uzunluğu etkilenmiştir, C10 = C11 çift bağının uzunluğu formal karbon - karbon arası çift bağdan biraz daha uzundur. Çift bağdaki elektronların bir kısmı delokalize elektron sistemine katılmıştır. Bu elektron akışı sonucunda da C11 - C12 tek bağında da kısmi kısılma gözlenmiştir.

Molekül içi C - H $\cdots$ N tipi ve moleküller arası C - H $\cdots$ O tipi zayıf etkileşmeler vardır. Moleküller arası etkileşmelerle Bernstein graph-set notasyonu (Bernstein, Davis, Shimon ve Chang, 1995) ile $R_2^2(14)$ ve $R_2^2(22)$ olarak gösterilen halkamsı



Şekil 5.2 Bileşik 1 için C13 - H13 ... O2^{1a} etkileşimi sonucu oluşan moleküler paketlenme düzeninin *b*-ekseni boyunca görünümü (Spek, 1990). Etkileşmeye dahil olmayan hidrojen atomları gösterilmemiştir.

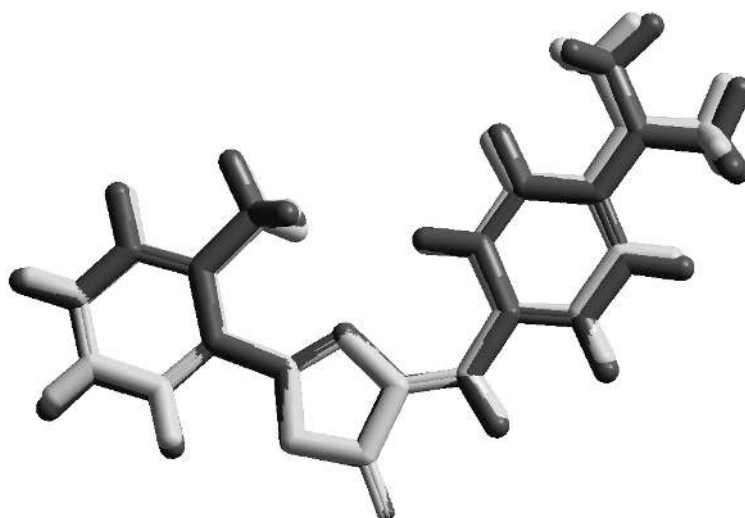


Şekil 5.3 Bileşik 1 için C18 - H18C ... O2^{1b} etkileşimi sonucu oluşan moleküler paketlenme düzeninin görünümü. Etkileşmeye dahil olmayan hidrojen atomları gösterilmemiştir.

Tablo 5.2 Bileşik 1'e ait molekül içi ve moleküller arası etkileşimler. Simetri işlemleri: [1a:1-x, -y, -z]; [1b:2-x, -y, -z].

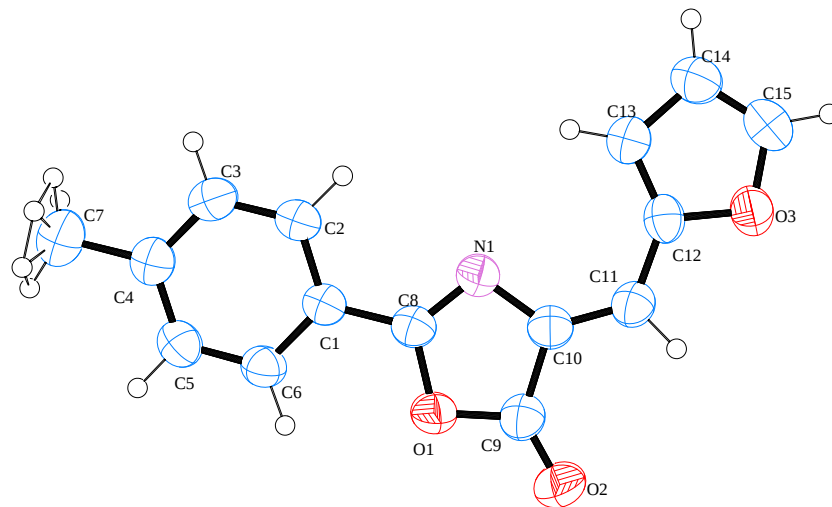
	D-H (Å)	H ... A (Å)	D ... A (Å)	∠D - H ... A (°)
C17 - H17 ... N1	0,96(2)	2,36(2)	3,043(2)	127(1)
C13 - H13 ... O2 ^{1a}	0,98(2)	2,60(2)	3,5001(2)	154(2)
C18 - H18C ... O2 ^{1b}	0,96	2,55	3,514(3)	178

şekillenimler oluşmaktadır (Şekil 5.2 ve 5.3).



Şekil 5.4 Bileşik 1 için X-ışını kırınımı sonucu elde edilen geometriyle optimizasyon sonucu elde edilen geometrinin üst üste bindirilmiş şekli. Kristalografik geometri açık, YFK ile elde edilen geometri koyu tonla gösterilmiştir.

X-ışını kırınımı ile elde edilen geometrik parametreler ile optimizasyon sonucu elde edilen geometrik parametreler Tablo 5.1 de karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonuçlarından da anlaşılacağı gibi kristalografik sonuçlarla hesapsal sonuçlar uyum içindedir. Buradan molekülün geometrisinin kristal yapı içerisinde fazla değişime uğramadığı söylenebilir. Geometrilerin üst üste bindirilmiş hali Şekil 5.4 de verilmiştir, RMSD değeri $1,279 \cdot 10^{-2}$ Å olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.5 Bileşik 2'nin %50 olasılık düzeyinde çizilmiş termal elipsoit görünümü.

5.1.2 Bileşik 2

(Z)-4-(furan-2-ilmetilen)-2-(p-tolil)oksazol-5(4H)-on bileşiğinin moleküler yapısı Şekil 5.5 deki gibidir. Bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları değerleri Tablo 5.3 de verilmiştir. Bileşik hemen hemen düzlemseldir. Oksazolon halkasının oluşturduğu düzlem ile C1 ... C6 atomlarının oluşturdukları düzlem arasındaki dihedral açı $8,52(10)^\circ$, furan halkasının oluşturduğu düzlemle arasındaki açı $3,89(12)^\circ$ olarak belirlenmiştir. Oksazolon halkasının ortalama düzleminden en fazla sapma gösteren atom $-0,006(1)\text{\AA}$ değeriyle C9 atomudur. Bileşik 2 C10 = C11 olefinik bağına göre Z konformasyonunda kristallenmiştir. Furan halkasındaki delokalize π elektronlarından dolayı oksazolon halkası ile furan arasındaki karbon - karbon bağ uzunluğu etkilenmiştir, C10 = C11 çift bağının uzunluğu formal karbon - karbon arası çift bağdan biraz daha uzundur. Çift bağdaki elektronların bir kısmı delokalize elektron sistemine katılmıştır. Bu elektron akışı sonucunda da C11 - C12 tek bağında da kısmi kısıalma gözlenmiştir.

Molekül içi zayıf etkileşim bulunmamaktadır. Moleküller arası iki etkileşim vardır. Bu etkileşimler Tablo 5.4 da verilmiştir. Bu etkileşimler birim hücre içinde Şekil

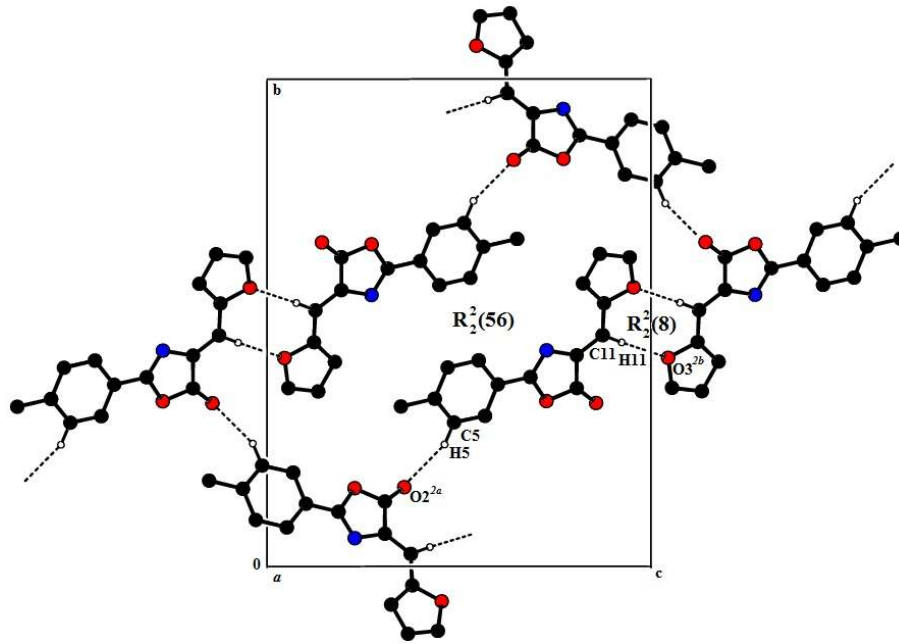
Tablo 5.3 Bileşik 2 için, X-ışını kırınımı ve YFK yöntemlerinden elde edilen geometrik parametrelerin ($\text{\AA}$ ve $^\circ$) karşılaştırılması.

	X-Işını	YFK		X-Işını	YFK
	Kırınımı			Kırınımı	
Bağ Uzunlukları					
C1 - C8	1,445(3)	1,454	N1 - C8	1,289(3)	1,298
N1 - C10	1,393(3)	1,394	O1 - C8	1,385(3)	1,382
C9 - C10	1,470(3)	1,470	O1 - C9	1,387(3)	1,401
C9 - O2	1,200(3)	1,209	C10 - C11	1,347(3)	1,364
C11 - C12	1,423(3)	1,421	C12 - O3	1,377(3)	1,382
O3 - C15	1,365(3)	1,353	C4 - C7	1,506(4)	1,509
Bağ Açıları					
C2 - C1 - C8	120,4(2)	119,7	C1 - C8 - N1	127,5(2)	127,5
N1 - C8 - O1	115,4(2)	115,3	C8 - O1 - C9	105,9(2)	106,0
O1 - C9 - C10	104,6(2)	104,2	N1 - C10 - C9	108,5(2)	108,9
N1 - C10 - C11	128,7(2)	127,9	C10 - C11 - C12	125,5(2)	126,7
O3 - C12 - C11	115,2(2)	116,0	C12 - O3 - C15	105,9(2)	107,2
Torsiyon Açıları					
C2 - C1 - C8 - N1	-8,7(3)	-0,1	C1 - C8 - N1 - C10	-179,1(2)	-179,9
N1 - C10 - C11 - C12	2,2(4)	0,0	C10 - C11 - C12 - O3	-178,9(2)	-179,9

Tablo 5.4 Bileşik 2'ye ait moleküller arası etkileşimler. Simetri işlemleri: [2a:1-x, -y, 1-z]; [2b:-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z].

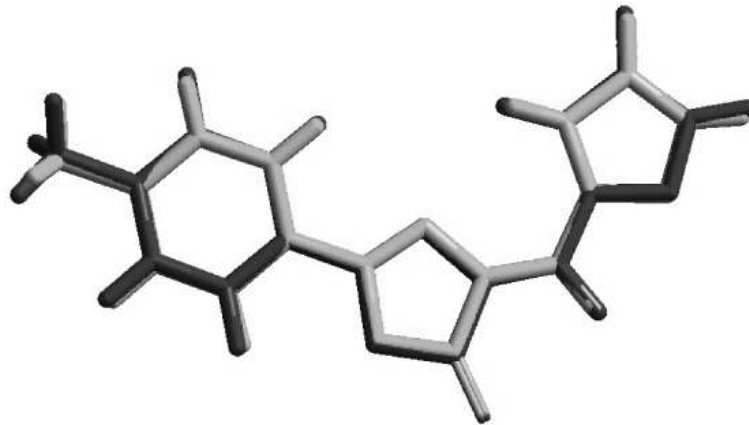
	D-H ($\text{\AA}$)	H $\cdots$ A ($\text{\AA}$)	D $\cdots$ A ($\text{\AA}$)	$\angle$ D - H $\cdots$ A ($^\circ$)
C5 - H5 $\cdots$ O2 ^{2a}	0,99(3)	2,45(2)	3,380(3)	157(2)
C11 - H11 $\cdots$ O3 ^{2b}	0,97(2)	2,49(2)	3,453(3)	174(2)

5.6 de gösterilmiştir. Moleküller arası etkileşimlerle Bernstein Graph set notasyonu ile ifade edilebilecek iki farklı halkasal yapı oluşmaktadır. Birinci halkasal yapı C11 – H11 $\cdots$ O3 arasında oluşan 8 üyeli $R_2^2(8)$ halkası ve altı tane molekül arasında oluşan 56 üyeli $R_6^6(56)$ halkasal yapılarıdır. Kristal yapıdaki bu moleküller arası etkileşimlerin oluşturduğu örgüsel yapı (101) düzlemi üzerindedir. (x, y, z) orijinli molekül ile (1+x, y, z) orijinli moleküllerin fenil halkaları arasında $\pi - \pi$ etkileşmesi



Şekil 5.6 Bileşik 2 için moleküller arası etkileşlerin *a*-ekseni boyunca görünümü. Etkileşmeye dahil olmayan hidrojen atomları gösterilmemiştir.

bulunmaktadır. Halka merkezleri arasındaki uzaklık 3,9377 Å, dik uzaklık 3,5233 Ådır.

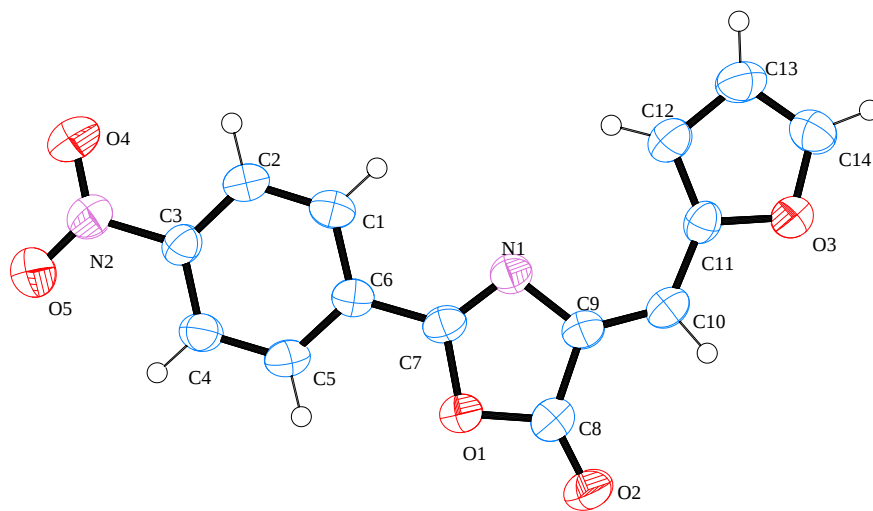


Şekil 5.7 Bileşik 2 için X-Işını kırınımı sonucu elde edilen geometriyle optimizasyon sonucu elde edilen geometrinin üst üste bindirilmiş şekli. Kristalografik geometri açık, YFK ile elde edilen geometri koyu tonla gösterilmiştir.

X-ışını kırınımı ile elde edilen geometrik parametreler ile optimizasyon sonucu elde edilen geometrik parametreler Tablo 5.3 de karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonuçlarından da görüldüğü gibi kristalografik sonuçlarla modellemeye dayalı sonuçlar

uyum içindedir. Buradan molekülün geometrisinin kristal yapı içerisinde fazla değişime uğramadığı söylenebilir. Geometrilerin üst üste bindirilmiş hali Şekil 5.7 de verilmiştir, RMSD değeri 0,062 Å olarak hesaplanmıştır.

5.1.3 Bileşik 3



Şekil 5.8 Bileşik 3'ün %50 olasılık düzeyinde çizilmiş termal elipsoit görünümü.

(Z)-4-(furan-2-ilmetilen)-2-(p-nitrofenil)oksazol-5(4H)-on bileşiğinin moleküler yapısı Şekil 5.8 deki gibidir. Bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları değerleri Tablo 5.5 de verilmiştir. Bileşik hemen hemen düzlemseldir. Oksazolon halkasının oluşturduğu düzlem ile C1 ... C6 atomlarının oluşturdukları düzlem arasındaki dihedral açı $6,91(20)^{\circ}$, furan halkasının oluşturduğu düzlemle arasındaki açı $3,14(22)^{\circ}$ olarak belirlenmiştir. Bileşik 3 C9 = C10 olefinik bağına göre Z konformasyonunda kristallenmiştir. Furan halkasındaki delokalize π elektronlarından dolayı oksazolon halkası ile furan arasındaki karbon - karbon bağ uzunluğu etkilenmiştir, C9 = C10 çift bağının uzunluğu formal karbon - karbon arası çift bağdan biraz daha uzundur. Çift bağdaki elektronların bir kısmı delokalize elektron sistemine katılmıştır. Bu elektron akışı sonucunda da C10 - C11 tek bağında da kısmi kısalma gözlenmiştir.

Molekül içi zayıf etkileşim bulunmamaktadır. Moleküller arası üç etkileşim vardır.

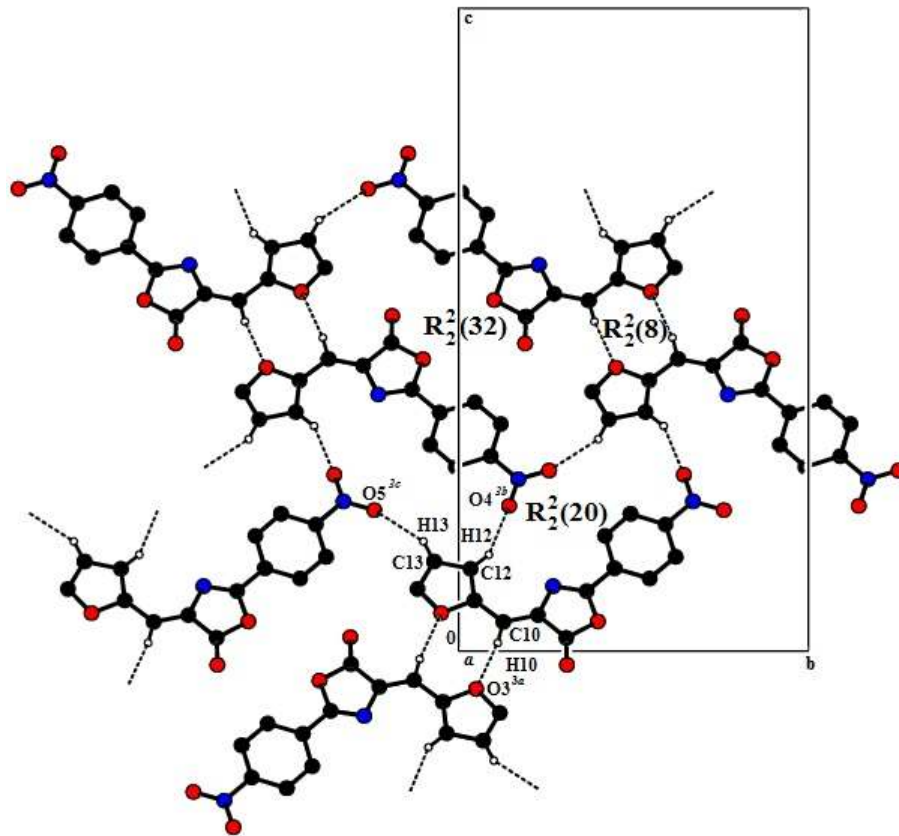
Tablo 5.5 Bileşik 3 için, X-ışını kırınımı ve YFK yöntemlerinden elde edilen geometrik parametrelerin ($\text{\AA}$ ve $^\circ$) karşılaştırılması.

	X-Işını	YFK		X-Işını	YFK
	Kırınımı			Kırınımı	
Bağ Uzunlukları					
C6 - C7	1,459(4)	1,458	N1 - C7	1,280(4)	1,296
N1 - C9	1,399(4)	1,393	O1 - C7	1,388(4)	1,376
C8 - C9	1,453(4)	1,469	O1 - C8	1,404(3)	1,407
C8 - O2	1,203(4)	1,207	C9 - C10	1,342(4)	1,366
C10 - C11	1,415(4)	1,417	C11 - O3	1,377(3)	1,382
O3 - C14	1,344(4)	1,350	C3 - N2	1,467(4)	1,465
Bağ Açıları					
C1 - C6 - C7	119,1(2)	119,4	C6 - C7 - N1	126,8(3)	126,9
N1 - C7 - O1	116,5(3)	115,7	C7 - O1 - C8	104,6(2)	105,9
O1 - C8 - C9	104,9(2)	104,0	N1 - C9 - C8	108,9(2)	108,9
N1 - C9 - C10	127,5(3)	127,6	C9 - C10 - C11	126,8(3)	126,9
O3 - C11 - C10	115,5(3)	116,0	C11 - O3 - C14	106,8(2)	107,2
Torsiyon Açıları					
C1 - C6 - C7 - N1	-5,7(5)	0,0	C6 - C7 - N1 - C9	179,8(3)	-179,9
N1 - C9 - C10 - C11	2,3(6)	0,0	C9 - C10 - C11 - O3	179,7(3)	179,9

Tablo 5.6 Bileşik 3'e ait moleküller arası etkileşimler. Simetri işlemleri: $[3a:3-x, 1-y, 1-z]$; $[3b:1-x, 1/2+y, 3/2-z]$; $[3c:x, 1+y, z]$.

	D-H ($\text{\AA}$)	H $\cdots$ A ($\text{\AA}$)	D $\cdots$ A ($\text{\AA}$)	$\angle$ D - H $\cdots$ A ($^\circ$)
C10 - H10 $\cdots$ O3 ^{3a}	0,93	2,43	3,345(4)	167
C12 - H12 $\cdots$ O4 ^{3b}	0,93	2,46	3,302(4)	150
C13 - H13 $\cdots$ O5 ^{3c}	0,93	2,57	3,426(5)	153

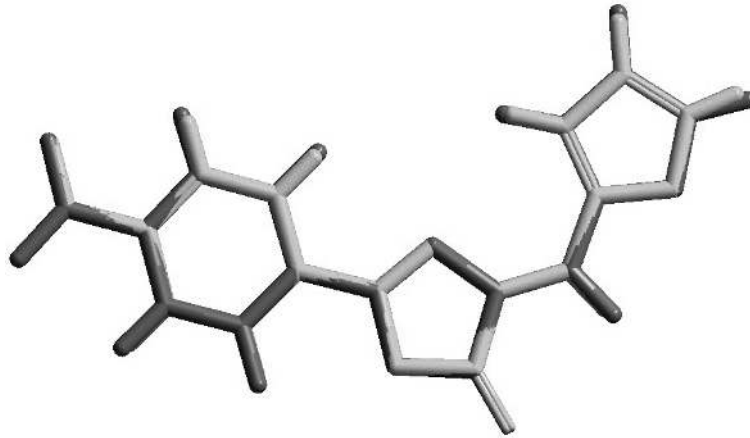
Bu etkileşimler Tablo 5.6 da verilmiştir. Bu etkileşimler birim hücre içinde Şekil 5.9 de gösterilmiştir. Moleküller arası etkileşimlerle Bernstein Graph set notasyonu ile ifade edilebilecek üç farklı halkasal yapı oluşmaktadır. Birinci halkasal yapı C10 – H10 $\cdots$ O3 arasında oluşan 8 üyeli $R_2^2(8)$ halkası, ikincisi iki tane C12 – H12 $\cdots$ O4 ve bir tane C13 – H13 $\cdots$ O5 etkileşmesinden oluşan 20 üyeli $R_2^2(20)$ halkasıdır. Üçüncü



Şekil 5.9 Bileşik 3 için moleküller arası etkileşimlerin *a*-ekseni boyunca görünümü. Etkileşmeye dahil olmayan hidrojen atomları gösterilmemiştir.

halkamsı şekillenim bir tane $C12 - H12 \cdots O4$, bir tane $C13 - H13 \cdots O5$ ve iki tane $C10 - H10 \cdots O3$ etkileşmesinden oluşan 32 üyeli $R_2^2(32)$ halkasıdır. Kristal yapıdaki bu moleküller arası etkileşimlerin oluşturduğu örgüsel yapı (104) düzlemine paraleldir. (x, y, z) orijinli molekül ile $(1+x, y, z)$ ve $(-1+x, y, z)$ orijinli moleküllerin fenil halkaları arasında $\pi - \pi$ etkileşmesi bulunmaktadır. Halka merkezleri arasındaki uzaklık $3,839(2) \text{ \AA}$, dik uzaklık $3,418(1) \text{ \AA}$ dır.

X-ışını kırınımı ile elde edilen geometrik parametreler ile optimizasyon sonucu elde edilen geometrik parametreler Tablo 5.5 de karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonuçlarından da görüldüğü gibi kristalografik sonuçlarla modellemeye dayalı sonuçlar uyum içindedir. Buradan molekülün geometrisinin kristal yapı içerisinde fazla değişime uğramadığı söylenebilir. Geometrilerin üst üste bindirilmiş hali Şekil 5.10 de verilmiştir, RMSD değeri $0,028 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır.



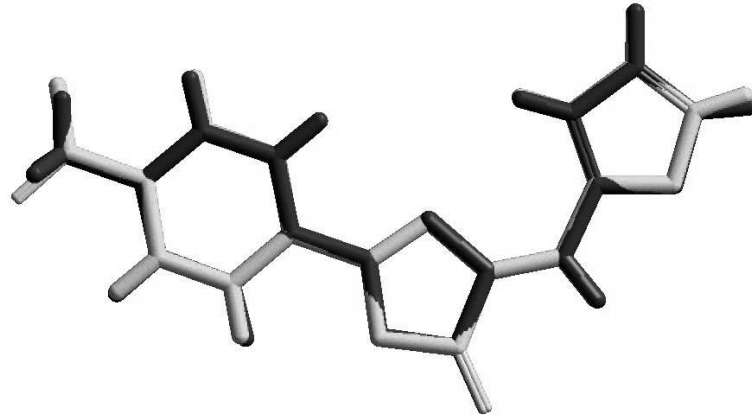
Şekil 5.10 Kopleks 3 için X-Işını kırınımı sonucu elde edilen geometriyle optimizasyon sonucu elde edilen geometrinin üst üste bindirilmiş şekli. Kristalografik geometri açık, YFK ile elde edilen geometri koyu tonla gösterilmiştir.

Bileşik 2 ve 3 moleküler yapı olarak fenil halkasının *para*-konumundaki metil ve nitro grupları haricinde aynı moleküler yapıdadır. Kristalografik verilerden elde edilen geometrileri karşılaştırıldığında da (Şekil 5.11) RMSD değeri $5,19 \cdot 10^{-2}$ Å olarak bulunmuştur. Bileşik 2'deki C10 = C11 çift bağının uzunluğu ile bileşik 3'teki C10 = C11 çift bağının uzunluğu hemen hemen aynı değerde iken, bileşik 2'deki C11 - C12 tek bağı ile bileşik 3'teki C10 - C11 tek bağı karşılaştırıldığında bileşik 3'teki bağ uzunluğunun daha kısa olduğu gözlenmiştir. Bu kısalma, furan halkasından fenil halkasına elektron transferinde fenil halkasının *para*-konumuna nitro alıcı grubunun eklenmesinden kaynaklanmaktadır. Nitro eklenmesi molekül boyunca elektron akışını desteklemektedir.

5.2 Kristal Yapısı Verilen Bileşiklerin Fotofiziksel Özellikleri

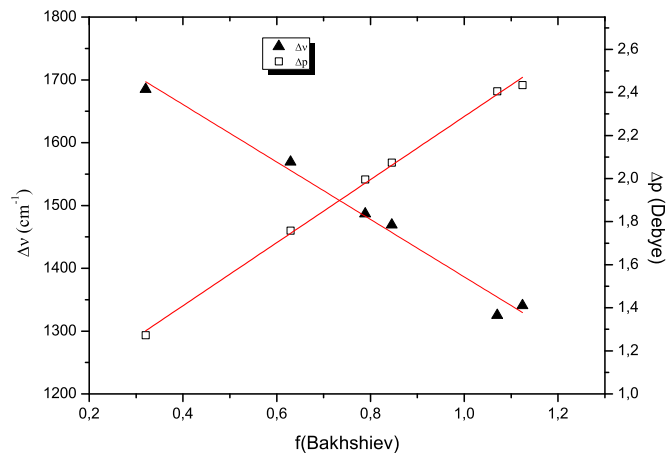
5.2.1 Bileşik 1

Bileşik 1'in fotofiziksel özellikleri incelenirken taban durumdan uyarılmış duruma singlet (tekli) geçişlerinin molekülün içinde bulunduğu çözücü polaritesine göre değişimi incelendi. Çözücü olarak polarite artışına göre toluen, kloroform,



Şekil 5.11 Bileşik 2 ve 3 için X-Işını kırınımı sonucu elde edilen geometrilerinin üst üste bindirilmiş şekli. Bileşik 2'nin geometrisi koyu, 3'ün geometrisi açık tonla gösterilmiştir.

tetrahidrofuran, diklorometan, asetonitril ve dimetilsülfoksit kullanılmıştır.



Şekil 5.12 Bileşik 1 için Stokes kaymalarının ve molekülün elektriksel dipol moment değişiminin, molekülün içinde bulunduğu çözücünün Bakhshiev fonksiyonuna göre değişimi.

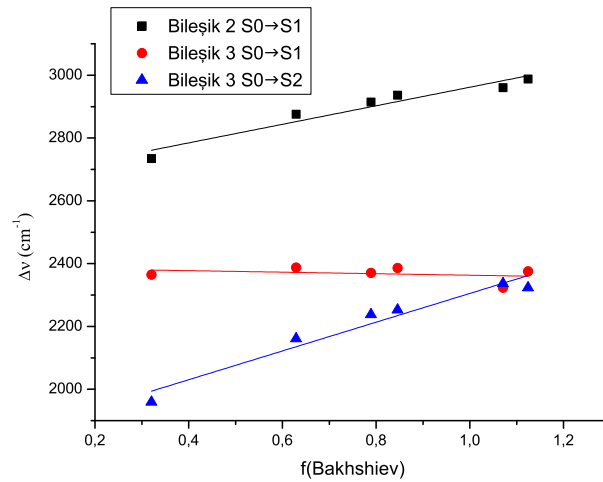
Bileşik 1 için Stokes kayması Şekil 5.12 de gösterilmiştir. Şekilde ifade edilen geçişler $S_0 \rightarrow S_1$ geçişleridir. Bileşik 1 tek bir singlet geçiş yapmaktadır. Grafiğin eğimi -457,35 dir, buradan bileşik 1'in hipsokromik kayma (mavi kayma) gösterdiği söylenebilir. Solvatokromizm; maddenin içinde bulunduğu çözücünün polaritesine göre renk değiştirmesi ve bu renklerde ışınım ile uyarılabilmesidir. Çözücü polaritesi

ile maddenin uyarılmasını sağlayan ışının frekansının ters orantılı olması hipsokromik kayma veya mavi kayma olarak adlandırılır. Buna karşın doğru orantılı olması durumu batokromik kayma veya kırmızı kayma olarak ifade edilir (Marini, noz Losa, Biancardi ve Mennucci, 2010).

Bileşik 1'in uyarılmış durum ile taban durum arasındaki dipol moment değişimleri de Şekil 5.12 de gösterilmiştir. Şekildeki Bakhshiev fonksiyonuna göre dipol moment değişimi grafiğinin eğimi 1,46 dır. Çözücünün dipol momentinin artması ile molekülün dipol momentinin artması beklenen bir davranıştır. Dipol moment değişimi ile Stokes kayması bileşik 1 için ters orantılıdır.

5.2.2 Bileşik 2 ve 3

Bileşik 2 ve 3 iskelet yapı olarak birbirlerine çok yakın olduklarından fotofiziksel özelliklerinin aynı başlık altında karşılaştırmalı olarak incelenmesi daha anlaşılır olacaktır.

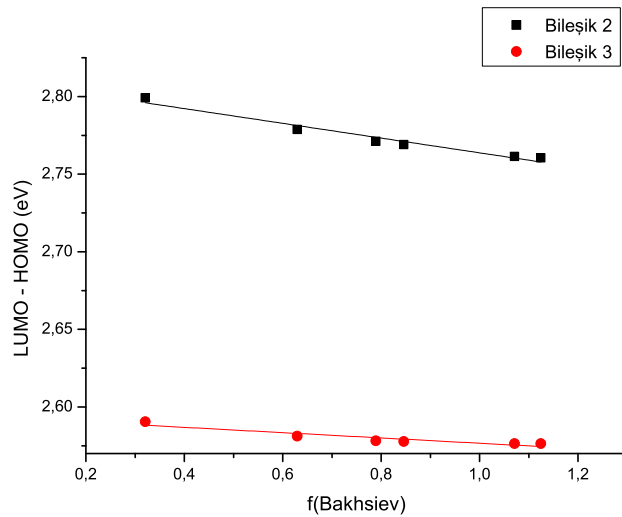


Şekil 5.13 Bileşik 2 ve 3 için Stokes kaymalarının, molekülün içinde bulunduğu çözücünün Bakhshiev fonksiyonuna göre değişimi.

Bileşik 2 ve 3 için Stokes kaymaları Şekil 5.13 de gösterilmiştir. Bileşik 2 sadece bir tür geçiş ($S_0 \rightarrow S_1$) yaparken bileşik 3 $S_0 \rightarrow S_1$ ve $S_0 \rightarrow S_2$ olmak üzere iki tür geçiş

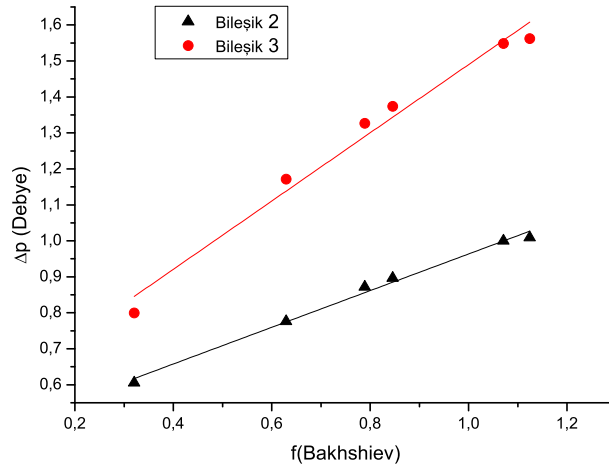
yapmaktadır. Bu geçişler için Stokes kaymalarına bakıldığında bileşik 2 için eğim 295,32 iken, bileşik 3 için $S_0 \rightarrow S_1$ geçişinde eğim -24,27 ve $S_0 \rightarrow S_2$ geçişinde 458,06 olarak hesaplanmıştır. Bileşik 2 kırmızı kayma gösterirken, bileşik 3 sadece $S_0 \rightarrow S_2$ geçişi için kırmızı kayma göstermektedir. Bileşik 3'ün $S_0 \rightarrow S_1$ geçişinde eğim sıfır değerine yakın olduğundan bu geçişin molekülün içinde bulunduğu ortamdan bağımsız olduğu söylenebilir.

Molekül foton soğurduğunda en yüksek enerjili dolu orbitali olan HOMO'daki elektron, en düşük enerjili boş orbitali LUMO'ya geçiş yapacaktır. {*HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital*, *LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital* kısaltmalarıdır. Bu çalışmada LUMO - HOMO enerji farkları hesaplanırken taban durum HOMO enerjileri ile uyarılmış durum LUMO enerjileri farkı hesaplanmıştır}. Bu bağlamda Bakhshiev fonksiyonuna göre LUMO-HOMO enerji farkı incelendiğinde (Şekil 5.14) enerji farkının bileşik 3 için daha az olduğu görülmüştür. Bileşik 3'de, 2'deki metil yerine iyi elektron alıcı özelliği olan nitro grubu gelmiştir. Böylece molekül boyunca elektron delokalizasyonu daha da artmıştır. Elektron delokalizasyonundaki bu artış, molekülün LUMO-HOMO enerji farkındaki azalma olarak gözlenmektedir.



Şekil 5.14 Bileşik 2 ve 3 için LUMO-HOMO enerji farkının Bakhshiev fonksiyonuna göre değişimi.

Bileşik 2 ve 3 için uyarılmış durum ile taban durum arasındaki elektriksel dipol



Şekil 5.15 Bileşik 2 ve 3 için uyarılmış durum ile taban durum arasında elektriksel dipol moment farkının Bakhshiev fonksiyonuna göre değişimi.

moment değişimleri Şekil 5.15 de verilmiştir. Beklendiği gibi çözücü polaritesi ile dipol moment değişimi doğru orantılıdır, ancak iki bileşik için değişim farklıdır, eğimler bileşik 2 için 0,50 ve bileşik 3 için 0,95 dir. İki molekülün eğimlerinin farkı, molekül boyunca delokalize elektron miktarlarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır.

Tez çalışmasında kristal yapısı incelenen moleküllere bakıldığında; 4-ariliden-2-aril-oksazolon grubunun düzlemsel olduğu, moleküller arası hidrojen bağı, $D-H \cdots \pi$ (D: donör atomunu temsil etmek üzere) ve $\pi-\pi$ etkileşmelerinin kristal yapının oluşmasında etkili olduğu ve kristal yapının stabilizasyonunun bu etkileşimler ile sağlandığı söylenebilir. Bunların yanında modelleme verileriyle X-ışını kristalografisi sonuçları karşılaştırıldıklarında da moleküler geometrilerinin kristallenme sürecinden fazla etkilenmediği söylenebilir.

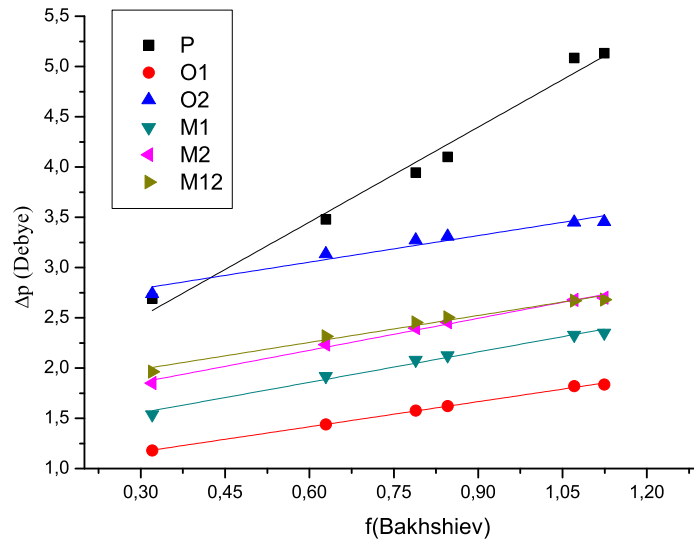
Ele alınan kristal yapısı aydınlatılmış moleküllerin fotofiziksel özellikleri incelendiğinde, bileşik 1 ile 2 ve 3 karşılaştırıldıklarında her iki grup da 4-ariliden-2-aril-oksazolon ailesinden olsa da içinde bulundukları ortamdan etkilenmelerinin farklı olduğu, Stokes kaymalarının bileşik 1 de negatif iken bileşik 2 ve 3 de pozitif olduğu

görülmüştür. Molekülün aromatik kısımlarının olması yanında hangi aromatik grupları içerdiği de molekülün içinde bulunduğu ortamdan etkilenmesini değiştirmektedir.

5.3 4-benziliden-2-feniloksazol-5-on Grubunun Fotofiziksel Özellikleri

4-benziliden-2-feniloksazol-5-on molekülünün benziliden halkasının *para*-konumuna dimetilamino ($N(CH_3)_2$) bağlanmıştır (Şekil 4.1). Fenil halkasının *para*-, *orto*-, ve *meta*- konumlarına nitro (NO_2) grubu bağlanmasıyla altı farklı molekül elde edilmiştir. Bunlar nitro grubunun konumlarına göre şöyle sıralanabilir: P, O1, O2, M1, M2, M12 {M12 olarak gösterilen molekülde *meta*- konumlarının ikisine de NO_2 grubu bağlanmıştır}. Ele alınan molekülde, 4-benziliden-2-feniloksazol-5-on ana molekülünün bir ucuna verici grup (burada amino grubu), diğer ucuna da alıcı grup (nitro grubu) eklenmesiyle molekül boyunca elektron akışı olacağı belirlenmiş ve bu elektron akışı, nitro grubunun konumuna göre incelenmiştir. Bu incelemede her molekül varyantı için dış ortamın dielektrik özelliklerinin değişimine göre taban durum ve uyarılmış durum elektronik yapısının değişimi belirlenmeye çalışılmıştır. Dış ortamın elektrostatik özellikleri deyiminden kasıt, ele alınan molekülün farklı çözücüler içinde incelenmesidir. Çözücü olarak polarite artışına göre toluen, kloroform, tetrahidrofuran, diklorometan, asetonitril ve dimetilsülfoksit kullanılmıştır. Molekülün çözücü içinde olması, elektronik geçişlerinde önemli rol oynadığı belirlenmiştir.

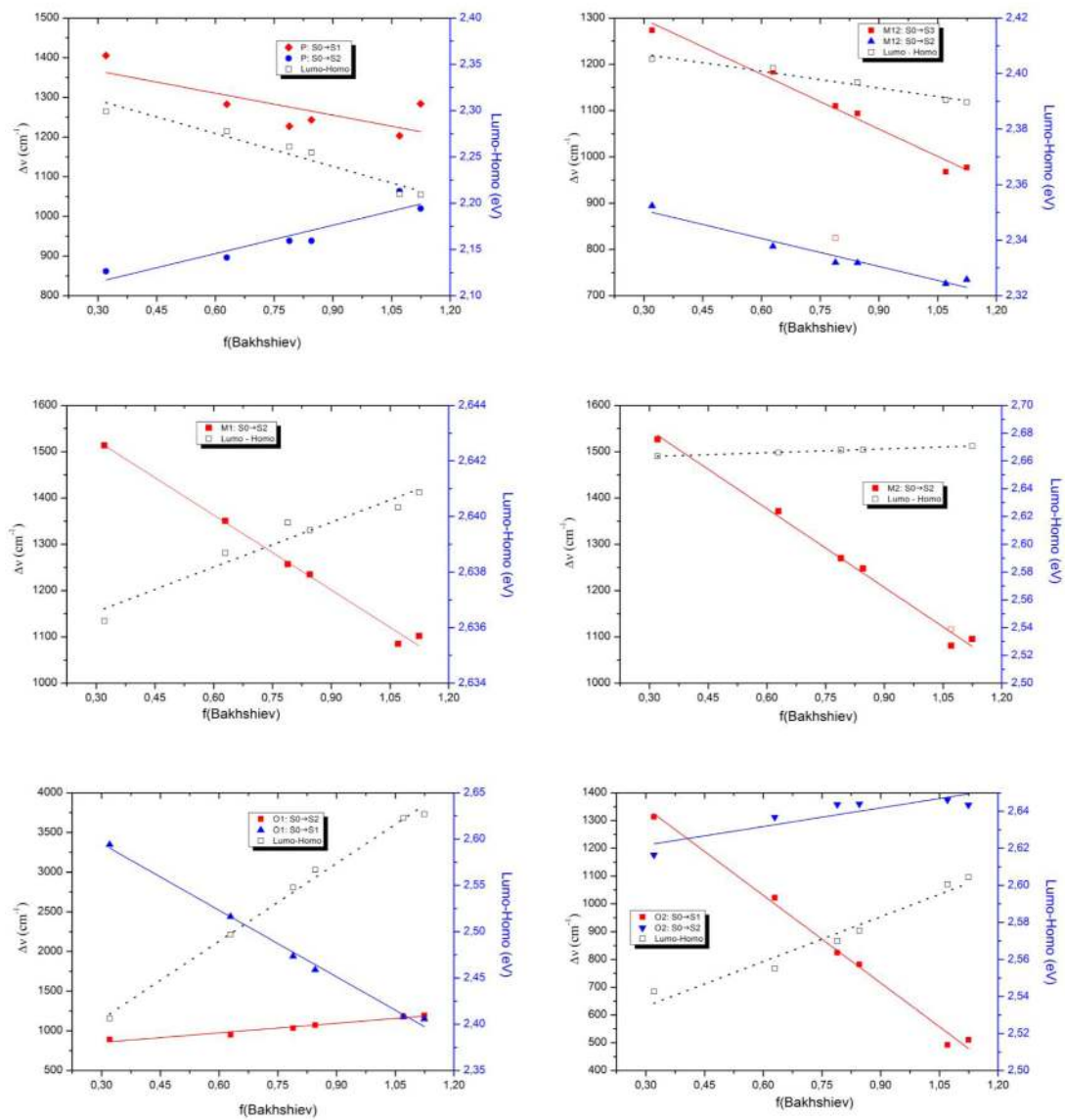
Altı molekül için Stokes kaymaları ve Lumo - Homo enerji farkları Şekil 5.17 de verilmiştir. Grafiklerin eğimleri Tablo 5.7 de verilmiştir. Tabloda osilatör gücü {Osilatör gücü, atom ve molekülde elektronun bir durumdan başka bir duruma geçişinin bir ölçütüdür. Osilatör gücü toplamı, bir sistemde geçiş yapan elektron sayısına eşittir (Wang, 1999)} büyük olan (1'e yakın) geçişler koyu gösterilmiştir. Tablo incelendiğinde pozitif eğime sahip geçişler kırmızı kaymayı, negatif eğime sahip olanlar mavi kaymayı ifade etmektedir. Osilatör gücü büyük olan geçişlere bakıldığında en yüksek eğim M1 ve M2 molekülünde görülmektedir. İki molekül de mavi kayma göstermektedir.



Şekil 5.16 P, O1, O2, M1, M2 ve M12 moleküllerinin uyarılmış durum ile taban durum elektronik düzeylerinden hesaplanan elektriksel dipol moment farklarının Bakhshiev fonksiyonuna göre değişimi.

Yerel olmayan elektronların molekül boyunca hareketleri incelenmek istendiğinde *para*- konumlarında alıcı olan moleküllerde daha çok elektron akışı olduğu ve *para*- konumları için yüksek eğim değerleri beklenirken, bu çalışmada *meta*- konumlarında alıcı grup olduğunda elektron delokalizasyonunun daha fazla olup, molekülün içinde bulunduğu ortamdan bu delocalize elektronların elektronik düzeylerinin *para*- konumlarında elektron alıcı grubun olmasından daha fazla etkilendiği sonucuna ulaşılabilir.

Moleküllerin Lumo - Homo enerji farklarına bakıldığında ise, O1 ve O2 molekülünde molekül boyunca elektron yoğunluğu dağılımının ortamdan diğer moleküllere göre daha fazla etkilendiği sonucuna ulaşılabilir. Elektron yoğunluğu dağılımı ortamdan en fazla etkilenen molekül O1 dir ve kırmızı kayma eğilimindedir. 4-ariliden-2-ariloksazolonlar literatürdeki çalışmalarda (Asiri, El-Daly ve Khan, 2012, El-Daly, Asiri, Alamry ve Hussein, 2012) kırmızı kayma göstermektedir. Bunun yanında aynı molekül $S_0 \rightarrow S_1$ geçişi için çok belirgin mavi kayma göstermektedir, ancak bu geçişin osilatör gücü diğer geçişten düşük olduğundan, kırmızı kayma



Şekil 5.17 Nitro grubunun P, O1, O2, M1, M2 ve M12 konumlarındaki moleküller için Stokes kaymalarının ve LUMO-HOMO enerji farklarının Bakshiev fonksiyonuna göre değişimi.

gösteren geçiş baskın olduğu için deneysel olarak kırmızı kayma gözlenmesi daha olasıdır.

Molekül boyunca yük trasferi, molekülün içinde bulunduğu ortama hassas derecede bağlıdır. 4-benziliden-2-feniloksazolon türevlerinde, içinde bulunduğu ortamdan en çok etkilenen moleküller sırasıyla O1, M1 ve M2 molekülleridir. Bu üç molekül için uyarılmış durum ile taban durumdaki elektriksel dipol moment farkları, LUMO - HOMO enerji farkları ile ters orantılıdır. Diğer bir deyişle molekül üzerindeki

Tablo 5.7 4-benziliden-2-feniloksazolon moleküllerine ait Stokes kaymalarının ve Lumo - Homo enerji farklarının Bakhshiev fonksiyonuna göre değişimlerinin eğimleri. Tabloda koyu ile verilen eğim değerleri, ilgili geçişin osilatör gücünün 1 değerine yakın olduğunu betimlemektedir. Diğer geçişler için bu değer 0,5 civarındadır.

	P	O1	O2	M1	M2	M12
$S_0 \rightarrow S_1$	-185,268	-2797,096	-1051,182	-	-	-
$S_0 \rightarrow S_2$	238,038	401,428	223,615	-538,538	-566,988	-201,484
$S_0 \rightarrow S_3$	-	-	-	-	-	-394,540
Lumo-Homo (eV)	$-1,2 \cdot 10^{-1}$	$2,8 \cdot 10^{-1}$	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$9,2 \cdot 10^{-3}$	$-2,0 \cdot 10^{-2}$

elektron yoğunluğu dağılımının kutuplaşmasının artması, elektronların taban durumdan uyarılmış duruma geçişlerini kolaylaştırmıştır.

Sadece uyarılmış durum ile taban durum arası dipol moment farklarından yola çıkıldığında O2 molekülünün mavi kayma özelliği göstereceği söylenebilir. Hesaplama sonuçlarına bakıldığında gerçekten de O2 molekülü baskın olarak mavi kayma özelliği göstermektedir. Benzer şekilde P molekülünün de dipol momentlerden yola çıkarak mavi kayma özelliği göstereceği beklenirken P molekülü baskın olarak kırmızı kayma özelliği göstermektedir. P molekülünün LUMO - HOMO enerji farkının değişimine (Tablo 5.7) bakıldığında değişimin negatif eğime sahip olduğu, yani ortamın dielektrik özelliği ile ters orantılı olduğu görülmektedir. O1, M1 ve M2 moleküllerinde enerji farkı ile Stokes kayması ters orantılı olduğu gibi P molekülü için de ters orantılı olacağından, dipol momentlerden yola çıkılarak yapılan öngörü eksik olmakta, LUMO - HOMO enerji farkı değişimi de hesaba katılmalıdır. LUMO - HOMO enerji farkı değişiminden yola çıkılırsa P molekülünün kırmızı kayma göstermesi beklenir, hesaplamalar da bu doğrultuda sonuç vermektedir.

Osilatör kuvvetleri hiç göz önünde bulundurulmamış olsa M12 molekülü hariç diğer moleküllerin $S_0 \rightarrow S_1$ geçişleri mavi kayma gösterir {Tablo 5.7 da verilmeyen eğimler şu şekildedir; M1: -214,775, M2: -268,294, M12: 8,835}. M12 molekülü için $S_0 \rightarrow S_1$ geçişinde eğim yaklaşık sıfırdır. Ancak sadece $S_0 \rightarrow S_1$ geçişini ele almak ve

osilatör gücünü ihmal etmek doğru bir yaklaşım olmayacaktır. Yukarıda da değinildiği gibi osilatör gücü ilgili geçişin olasılığının bir ölçütüdür. Bu nedenle $S_0 \rightarrow S_1$ geçişi yanında $S_0 \rightarrow S_2$ ve $S_0 \rightarrow S_3$ geçişleri de hesaplanmıştır. Osilatör güçleri de göz önüne alındığında P, O1 ve O2 moleküllerinin kırmızı kayma gösterdikleri hesaplanmıştır.

Şekil A1.1 - A1.6 incelendiğinde moleküllerin taban durum ve uyarılmış durumda dipol moment vektörlerinin yönelimlerinin hemen hemen aynı kaldığı, elektronik uyarılmanın molekülün geometrisinde büyük değişikliklere sebep olmadığı görülmektedir. Benziliden ve fenil halkaları arasında köprü görevi gören oksazolon halkası, moleküllerin düzlemsel olmasını ve taban durum ile elektronik uyarılma durumunda da aynı geometride kalmalarını sağlamaktadır.

5.4 4-benziliden-2-feniloksazol-5-on Türevlerinin Kısım Analizi

Bu bölümde 4-benziliden-2-feniloksazol-5-on türevlerindeki her bir molekül üç parça halinde ele alınmış, bu kısımların tüm molekülün elektronik düzeylerine katkısı, molekül boyunca elektron alış - verişini incelenmiştir. Molekül, Dewar (1951) ve Chatt ve Duncanson (1953) tarafından geliştirilen Dewar-Chatt- Duncanson modeline göre kısımlara ayrıştırılmıştır. Bu kısımların kısım moleküler orbitallerinin ana molekül orbitallerinden HOMO ve LUMO'ya katkısı incelenmiştir.

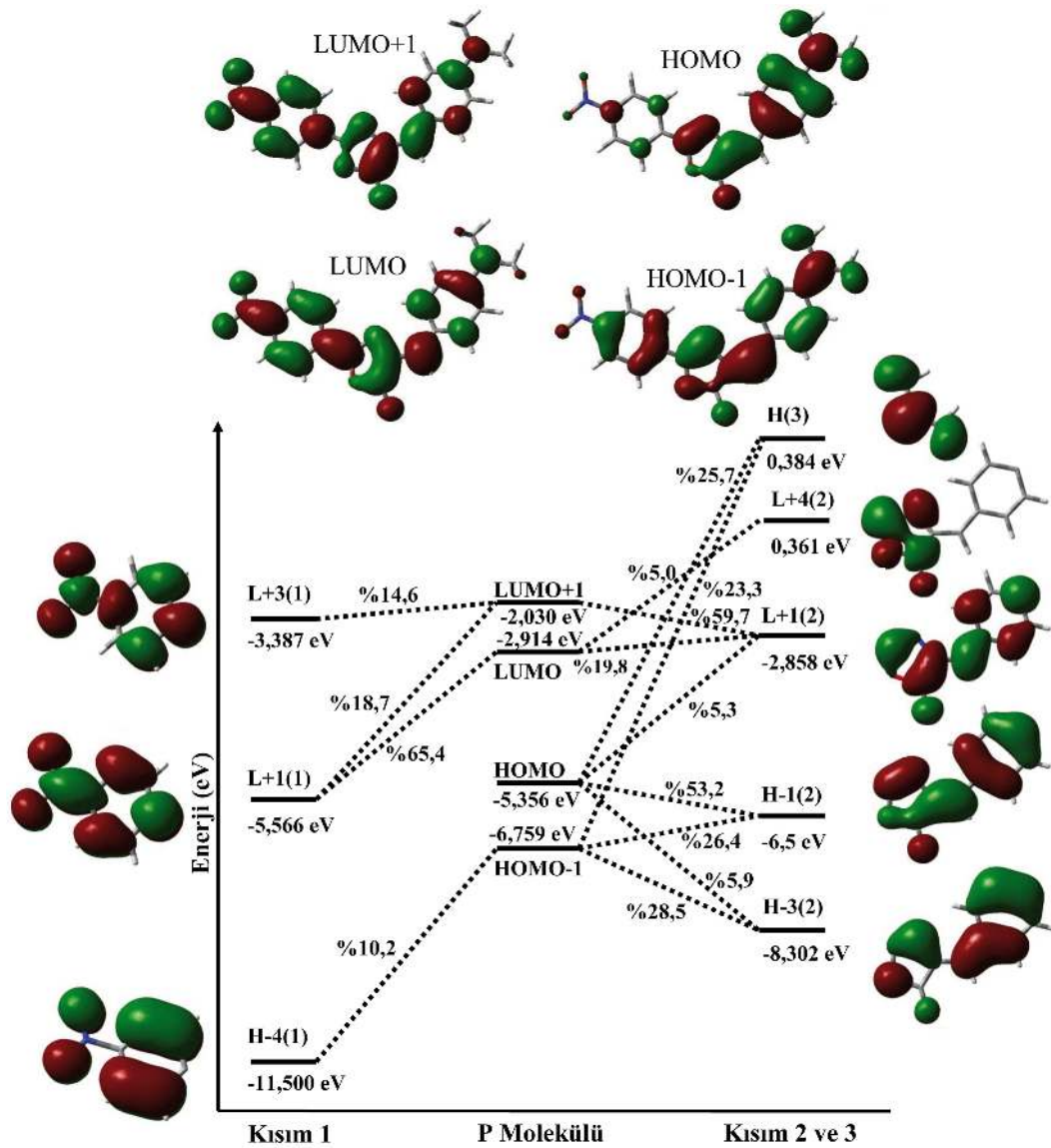
Kısımlar arasındaki yük ayrışması ve yük transferi incelendiğinde, beklendiği gibi elektron verici 3. kısımdan elektron alıcı 1. kısma doğru yük akışı olduğu gözlenmiştir. Yük transferinde komşu kısımlar arası yük alış - verişini göz önüne alınmıştır. 1. kısım ile 3. kısım arasında doğrudan bir yük transferi olmamaktadır. Ancak 2. kısım üzerinden yük transferi sağlanmaktadır. Elektron geçiş miktarları ile ilgili tablo ekte verilmiştir. Tablo A1.9 dan da anlaşılabileceği gibi yük transferi sonucunda kısımlar üzerinde bulunan net yük miktarlarına bakıldığında, 3. kısımdaki net yük miktarı 1. kısımdaki nitro konumuna bağlı olmamakta, sadece çözücüye bağlı kalmaktadır. Çözücü polaritesi arttıkça 3. kısımdan daha fazla miktarda elektron diğer kısımlara aktarılmaktadır. 2. kısımdaki net yük miktarı ise hem 1. kısımdaki nitro

konumuna hem de çözücüye bağlıdır. Ancak çözücü polaritesine bağlılığı kayda değer düzeyde değildir. Bunun yanında 2. kısımdaki elektron miktarı sıralaması yapıldığında P molekülünde en az, O1 molekülünde en fazla yük birikmesi olduğu anlaşılır. Benzer şekilde 1. kısımda biriken yük miktarlarına bakıldığında da P molekülünde en fazla, O1 molekülünde en az olduğu görülür. P molekülü yük dağılımı göz önüne alındığında en fazla kutuplanan molekül, O1 molekülü de en az kutuplanan molekül olmaktadır.

Kısımlar arası yük transferinde iki komşu kısım arasında birinciden ikinciye yük bağıışı ve ikinciden birinci kısma geri yük bağıışı söz konusudur. Moleküllerdeki yük bağıışı ve geri bağıışı incelendiğinde (Tablo A1.9), tabi burada elektron akışı yönü olarak 3. kısımdan 1. kısma doğru olan yön ele alındığından, 2. kısımdan 3. kısma ve 1. kısımdan 2. kısma geri bağıış miktarları oldukça azdır ve çözücü polaritesinden bağıımsızdır.

Moleküllerin HOMO ve LUMO enerjileri göz önüne alındığında (ilgili enerji değerleri Tablo A1.10 de verilmiştir) LUMO - HOMO enerji farkının çözücü polaritesine göre değişimi en fazla M2 molekülündedir. Bu değişimdeki artışa göre moleküller O2, O1, M12, M1, P ve M2 olarak sıralanır. HOMO - LUMO enerji farkındaki azalma, molekülün daha az enerjiyle uyarılmasını sağlayacaktır. Diğer bir deyişle moleküllerin taban durumları için yapılan hesaplamalar, tüm moleküllerin solvatokromik karakterlerinin kırmızı kayma eğiliminde olduğunu öngörmektedir.

Kısımların moleküler orbitallerinin molekülün moleküler orbitalleri oluştururkenki katkılarının oranları da hesaplanmıştır. Molekülün HOMO'su büyük oranda (HOMO nun %80 ve üzeri oranında) 2. kısımların HOFO'su ve 3. kısımların HOFO - 1 orbitallerinden oluşmaktadır {HOFO: *Highest Occupied Fragment Orbital* teriminin kısaltmasıdır ve ilgili kısımların en yüksek enerjili kısım orbitalinin enerjisini betimler. Benzer şekilde LUFO da *Lowest Unoccupied Fragment Orbital* ifadesinin kısaltmasıdır ve ilgili kısımların en düşük enerjili boş orbitalini betimler}. LUMO da %85 ve üzeri oranında 1. kısımların LUFO + 1 orbitali ile 2. kısımların LUFO + 1 orbitallerinden oluşmaktadır.



Şekil 5.18 P molekülünün çözücü olarak tolüen kullanıldığı durumda HOMO ve LUMO'suna kısımların katkısı. Kısım orbitalleri HOFO ve LUFO ları referans alınarak H ve L harfleriyle belirtilmiştir. Orbital enerjileri ve kısımların orbitallerinin molekülün ilgili orbitaline %5 ve üzeri katkısı olanları seçilmiştir. Enerji ekseninin ölçeklendirilmesi, orbital etkileşimleri karışmaması adına doğrusal olarak yapılamamış, ilgili orbital enerjileri diyagram üzerinde verilmiştir.

Şekil 5.18 de çözücü olarak tolüen kullanıldığında, P molekülünün HOMO-1, HOMO, LUMO ve LUMO+1 moleküler orbitallerine kısımların orbitallerinin katkısı gösterilmiştir. Diğer moleküllerde de kısımların aynı orbitalleri molekülün HOMO ve LUMO sunu oluşturmaktadır. Tüm moleküllerde çözücü polaritesi artışına bağlı olarak 2. kısımin HOMOya katkısı azalırken 3. kısımin katkısı artmaktadır. Ancak

2. kısımdaki azalma sadece 3. kısımdaki artışla dengelenmemektedir. 2. kısmın HOMOyu oluşturan HOFO-1 orbitali azalırken yine HOMOya katkı sağlayan HOFO-3 ve LUFO+1 orbitallerinin katkısı artmaktadır.

Moleküllerin HOMO larına kısımların katkıları birbirlerine çok yakınken LUMO oluşumuna katkı her ne kadar 1. kısmın LUFO + 1 orbitalinden gelse de oranlar moleküller arasında kayda değer değişim göstermektedir. Toluen içindeki moleküller için bu oranlar M12 molekülünde %98,2 iken O1 molekülünde %41,2 olmaktadır. Kısımların orbitallerinin molekülün HOMO ve LUMO suna katkıları ekte Tablo A1.11 da verilmiştir.

Tüm moleküllerde HOMO - LUMO enerji farkının azalmasında etkin rol 2. kısmın HOFO-1 ve LUFO+1 orbitallerinin katkılarının azalması ve 1. kısmın LUFO+1 orbitalinin katkısının artmasından kaynaklanmaktadır. Diğer bir deyişle, molekülün HOMO ve LUMO sunun oluşumunda 3. kısım baskın rol almamakta, çözücü ile bu moleküler orbitallerin değişiminde 2. kısmın katkısının azalması ve 1. kısmın artması etkili olmaktadır.

KAYNAKLAR

- A. M. Asiri, I. U. K., M. Akkurt ve Arshad, M. N. (2009). 4-(2-methoxybenzylidene)-2-phenyl-1,3-oxazol-5(4h)-one. *Acta Crystallographica*, E65(4), o842.
- Abramowitz, R. ve Stegun, I. A. (1972). *Handbook of Mathematical Functions*. New York: Dover.
- Altomare, A., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Burla, M. C., Polidori, G. ve Camalli, M. (1994). Sir92 - a program for automatic solution of crystal structures by direct methods. *Journal of Applied Crystallography*, 27(3), 435.
- Altomare, A., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C. ve Viterbo, D. (1991). New developments in direct shape determination from small-angle scattering. 1. theory and model calculations. *Acta Crystallographica*, A47(6), 744.
- Ando, T. (1977). Inter-subband optical absorption in space-charge layers on semiconductor surfaces. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 26(3), 263–272.
- Arnberg, L., Hovmöller, S. ve Westman, S. (1979). On the significance of ‘non-significant’ reflexions. *Acta Crystallographica*, A35(3), 497–499.
- Asiri, A. M., El-Daly, S. A. ve Khan, S. A. (2012). Spectral characteristics of 4-(p-n, n-dimethyl-aminophenylmethylene)-2-phenyl-5-oxazolone (dpo) in different media. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 95(1), 679–684.
- Baese, H.-J. ve Havsteen, B. (1989). Oxazolones as substrates in active site titrations of hydrolases. *Analytical Biochemistry*, 121(2), 321–330.
- Baggio, R., Woolfson, M. M., Declercq, J. P. ve Germain, G. (1978). On the application of phase relationships to complex structures. xvi. a random approach to structure determination. *Acta Crystallographica*, A34(6), 883–892.
- Bauernschmitt, R. ve Ahlrichs, R. (1996). Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory. *Chemical Physics Letters*, 256(4-5), 454–464.

- Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7), 5648–5652.
- Becke, A. D. (1996). Density-functional thermochemistry. iv. a new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing. *The Journal of Chemical Physics*, 104(3), 1040–1047.
- Becke, A. D. (1997). Density-functional thermochemistry. v. systematic optimization of exchange-correlation functionals. *The Journal of Chemical Physics*, 107(20), 8554–8561.
- Becke, A. D. (1998). A new inhomogeneity parameter in density-functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, 109(6), 109–116.
- Beer, A. (1852). Determination of the absorption of red light in colored liquids. *Annalen der Physik und Chemie*, 86(3), 78–88.
- Bernstein, J., Davis, R. E., Shimoni, L. ve Chang, N.-L. (1995). Patterns in hydrogen bonding: Functionality and graph set analysis in crystals. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 34(15), 1555–1573.
- Bertaut, E. F. (1955). La méthode statistique en cristallographie. ii. quelques applications. *Acta Crystallographica*, 8(9), 544–548.
- Binkley, J. S., Pople, J. A. ve Hehre, W. J. (1980). Self-consistent molecular orbital methods. 21. small split-valence basis sets for first-row elements. *Journal of The American Chemical Society*, 102(3), 939–947.
- Bohm, D. ve Pines, D. (1951). A collective description of electron interactions. i. magnetic interactions. *Physical Review*, 82(5), 625–634.
- Bohm, D. ve Pines, D. (1953). A collective description of electron interactions: Iii. coulomb interactions in a degenerate electron gas. *Physical Review*, 92(3), 609–625.
- Bondesson, L., Frediani, L., gren, H. A. ve Mennucci, B. (2006). Solvation of n_3^- at the water surface: The polarizable continuum model approach. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(23), 11361–11368.

- Born, M. ve Oppenheimer, R. (1927). Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik (Leipzig)*, 389(20), 457–484.
- Bragg, W. L. (1929). Determination of parameters in crystal structures by means of fourier series. *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, 123(792), 537–559.
- Burke, K., Werschnik, J. ve Gross, E. K. U. (2005). Time-dependent density functional theory: Past, present, and future. *Journal of Chemical Physics*, 123(6), 62206–62215.
- Burla, M. C., Caliandro, R., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Mallamo, M., Mazzone, A., Polidori, G. ve Spagna, R. (2012). Sir2011: a new package for crystal structure determination and refinement. *Journal of Applied Crystallography*, 45(2), 357–361.
- Cancès, E. ve Mennucci, B. (1998). New applications of integral equations methods for solvation continuum models: ionic solutions and liquid crystals. *Journal of Mathematical Chemistry*, 23(3-4), 309–326.
- Cancès, E. ve Mennucci, B. (2001a). Comment on “reaction field treatment of charge penetration”. *The Journal of Chemical Physics*, 114(10), 4744–4745.
- Cancès, E. ve Mennucci, B. (2001b). The escaped charge problem in solvation continuum models. *The Journal of Chemical Physics*, 115(13), 6130–6135.
- Cancès, E., Mennucci, B. ve Tomasi, J. (1997). A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics. *The Journal of Chemical Physics*, 107(8), 3032–3041.
- Casida, M. E., Jamorski, C., Casida, K. C. ve Salahub, D. R. (1998). Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold. *Journal of Chemical Physics*, 108(11), 4439–4449.

- Chatt, J. ve Duncanson, L. A. (1953). Olefin co-ordination compounds. part iii. infra-red spectra and structure: attempted preparation of acetylene complexes. *Journal of Chemical Society*, 1(1), 2939–2947.
- Chipman, D. M. (2000). Reaction field treatment of charge penetration. *The Journal of Chemical Physics*, 112(13), 5558–5565.
- Clark, R. C. ve Reid, J. S. (1995). The analytical calculation of absorption in multifaceted crystals. *Acta Crystallographica*, A51(6), 887–897.
- Cochran, W. (1952). A relation between the signs of structures factors. *Acta Crystallographica*, 5(1), 65–67.
- Cochran, W. ve Douglas, A. S. (1957). The use of a high-speed digital computer for the direct determination of crystal structures. ii. *Proceedings of The Royal Society A*, 243(1233), 281–288.
- Cochran, W. ve Woolfson, M. M. (1955). The theory of sign relations between structure factors. *Acta Crystallographica*, 8(1), 1–12.
- Cohen, A. J., Mori-Sánchez, P. ve Yang, W. (2012). Challenges for density functional theory. *Chemical Reviews*, 112(1), 289–320.
- Collins, J. B., v. R. Schleyer, P., Binkley, J. S. ve Pople, J. A. (1976). Self-consistent molecular orbital methods. 17. geometries and binding energies of second-row molecules. a comparison of three basis sets. *The Journal of Chemical Physics*, 64(12), 5142–5151.
- Cramer, C. J. ve Truhlar, D. G. (1999). Implicit solvation models: Equilibria, structure, spectra, and dynamics. *Chemical Reviews*, 99(8), 2161–2200.
- Debaerdemaeker, T. ve Woolfson, M. M. (1989). On the application of phase relationships to complex structures. xxviii. xmy as a random approach to the phase problem. *Acta Crystallographica*, A45(6), 349–353.
- Dewar, M. J. S. (1951). A review of π complex theory. *Bulletin de la Societe Chimique de France*, 18(1), C71–79.

- Dirac, P. A. M. (1930). Note on exchange phenomena in the thomas atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26(3), 376–385.
- Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K. ve Puschmann, H. (2009). Olex2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal of Applied Crystallography*, 42(2), 339–341.
- Drenth, J. (1994). *Principles of protein X-ray crystallography*. New York: Springer-Verlag.
- El-Daly, S. A., Asiri, A. M., Alamry, K. A. ve Hussein, M. A. (2012). Synthesis and spectral properties of 4-(2,5-dimethoxyphenylmethelene)-2-phenyl-5-oxazolone (dmpo). *Chinese Journal of Chemistry*, 30(3), 563–569.
- Ertekin, K., Alp, S., Karapire, C., Yenigül, B., Henden, E. ve İçli, S. (2000). Fluorescence emission studies of an azlactone derivative embedded in polymer films: An optical sensor for ph measurements. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 137(2-3), 155–161.
- Ertekin, K., Cinar, S., Aydemir, T. ve Alp, S. (2005). Glucose sensing employing fluorescent ph indicator: 4-[(p-n,n-dimethylamino)benzylidene]-2-phenyloxazole-5-one. *Dyes and Pigments*, 67(2), 133–138.
- Ertekin, K., Karapire, C., Alp, S., Yenigül, B. ve İçli, S. (2003). Photophysical and photochemical characteristics of an azlactone dye in sol-gel matrix; a new fluorescent ph indicator. *Dyes and Pigments*, 56(2), 125–133.
- Ezendama, J., Vermeulena, J. P., de Klerka, A., de Jonga, W. H. ve van Loveren, H. (2012). A quantitative approach to assess the potency of skin sensitizers in the elicitation phase. *Toxicology*, 299(1), 20–24.
- Farrugia, L. J. (1997). Ortep-3 for windows-a version of ortep-iii with a graphical user interface (gui) by j. farrugia. *Journal of Applied Crystallography*, 30(1), 568.
- Fermi, E. (1927). Un metedo statistice per la determinazione di alcune proprieta dell'atomo. *Rendiconti Lincei Scienze Fisiche E Naturali*, 6, 602–607.

- Fermi, E. (1928). Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 48(1-2), 73–79.
- Fiedler, A. T., Bryngelson, P. A., Maroney, M. J. ve Brunold, T. C. (2005). Spectroscopic and computational studies of ni superoxide dismutase: Electronic structure contributions to enzymatic function. *Journal of American Chemical Society*, 127(15), 5449–5462.
- Foresman, J. B., Head-Gordon, M., Pople, J. A. ve Frisch, M. J. (1992). Toward a systematic molecular orbital theory for excited states. *The Journal of Physical Chemistry*, 96(1), 135–149.
- Frediani, L., Cammi, R., Corni, S. ve Tomasi, J. (2004a). A polarizable continuum model for molecules at diffuse interfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 120(8), 3893–3907.
- Frediani, L., Mennucci, B. ve Cammi, R. (2004b). Quantum-mechanical continuum solvation study of the polarizability of halides at the water/air interface. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(36), 13796–13806.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R. ve diğer. (2010). *Gaussian 09, Revision B.01*. Gaussian Inc., Wallingford CT.
- Germain, G., Main, P. ve Woolfson, M. M. (1970a). On the application of phase relationships to complex structures. ii. getting a good start. *Acta Crystallographica*, B26(3), 274–285.
- Germain, G., Main, P. ve Woolfson, M. M. (1970b). On the application of phase relationships to complex structures. ii. getting a good start. *Acta Crystallographica*, B26(3), 274–285.
- Germain, G. ve Woolfson, M. M. (1968). On the application of phase relationships to complex structures. *Acta Crystallographica*, B24(1), 91–96.

- Giacovazzo, C. (1979). A theoretical weighting scheme for tangent-formula development and refinement and fourier synthesis. *Acta Crystallographica*, A35(5), 757–764.
- Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zonatti, G. ve Catti, M. (2002). *IUCr Texts on Crystallography - 2: Fundamentals of Crystallography*. International Union of Crystallography, Oxford Science Publications.
- Gordon, M. S., Binkley, J. S., Pople, J. A., Pietro, W. J. ve Hehre, W. J. (1982). Self-consistent molecular-orbital methods. 22. small split-valence basis sets for second-row elements. *Journal of The American Chemical Society*, 104(10), 2797–2803.
- Gorelsky, S. I. (2003-2007). *AOMix-CDA program*. <http://www.sg-chem.net/>.
- Gorelsky, S. I., Ghosh, S. ve Solomon, E. I. (2006). Mechanism of n_2o reduction by the $\mu_4 - s$ tetranuclear cu_z cluster of nitrous oxide reductase. *Journal of American Chemical Society*, 128(1), 278–290.
- Gross, E. ve Kohn, W. (1990). Time-dependent density-functional theory. *Advances in Quantum Chemistry*, 21(1), 255–291.
- Gruninger, J., Öhrn, Y. ve Löwdin, P.-O. (1970). Comments on the analysis of atomic correlation energies. *The Journal of Chemical Physics*, 52(11), 5551–5554.
- Hall, G. G. (1951). The molecular orbital theory of chemical valency. viii. a method of calculating ionization potentials. *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, 205(1083), 541–552.
- Harker, D. ve Kasper, J. S. (1948). Phases of fourier coefficients directly from crystal diffraction data. *Acta Crystallographica*, 1(2), 70–75.
- Hauptman, H. ve Karle, J. (1953). *The Solution of Phase Problem. I. The Centrosymmetric Crystal*. Polycrystal Book Service. New York: ACA Monograph No.3.
- Hauptman, H. ve Karle, J. (1956). Structure invariants and seminvariants for noncentrosymmetric space groups. *Acta Crystallographica*, 9(1), 45–55.

- Hehre, W. J. (1995). *Practical Strategies for Electronic Structure Calculation*. Wavefunction Inc. Irvine, CA.
- Hehre, W. J., Radom, L., von R. Schleyer, P. ve Pople, J. (1986). *AB INITIO Molecular Orbital Theory*. Wiley-Interscience.
- Hehre, W. J., Stewart, R. F. ve Pople, J. A. (1969). Self-consistent molecular orbital methods. 1. use of gaussian expansions of slater-type atomic orbitals. *The Journal of Chemical Physics*, 51(6), 2657–2664.
- Hirshfeld, F. L. ve Rabinovich, D. (1973). Treating weak reflexions in least-squares calculations. *Acta Crystallographica*, A29(5), 510–513.
- Hohenberg, P. ve Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B), B864–B871.
- H.Schenk ve Kiers, C. T. (1985). *Crystallographic Computing*. 3, Oxford University Press.
- Hull, S. E. ve Irwin, M. J. (1978). On the application of phase relationships to complex structures. xiv. the additional use of statistical information in tangent-formula refinement. *Acta Crystallographica*, A34(6), 863–870.
- Icli, S., Doroshenko, A. O., Alp, S., Abmanova, N. A., Egorova, S. I. ve Astley, S. T. (1999). Structure and luminescent properties of the 4-arylidene-2-aryl-5-oxazolones(azlactones)in solution and crystalline state. *Spectroscopy Letters*, 32(4), 553–569.
- Jablonski, A. (1933). Efficiency of anti-stokes fluorescence in dyes. *Nature*, 131(3320), 839–840.
- Jackson, T. A., Karapetian, A., Miller, A.-F. ve Brunold, T. C. (2005). Probing the geometric and electronic structures of the low-temperature azide adduct and the product-inhibited form of oxidized manganese superoxide dismutase. *Biochemistry*, 44(5), 1504–1520.
- Jensen, F. (2004). *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd.

- Kabsch, W. (2010). Xds. *Acta Crystallographica*, D66(2), 125–132.
- Karle, J. ve Hauptman, H. (1950). The phases and magnitudes of the structure factors. *Acta Crystallographica*, 3(4), 258–261.
- Karle, J. ve Hauptman, H. (1956). A theory of phase determination for the four types non-centrosymmetric space groups $1p222$, $2p22$, $3p_12$, $3p_22$. *Acta Crystallographica*, 9(8), 635–651.
- Karle, J. ve Karle, I. L. (1966). The symbolic addition procedure for phase determination for centrosymmetric and non-centrosymmetric crystals. *Acta Crystallographica*, 21(6), 849–859.
- Klug, A. (1958). Joint probability distribution of structure factors and the phase problem. *Acta Crystallographica*, 11(8), 515–543.
- Kohn, W. ve Sham, L. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133–A1138.
- Kurth, S., Marques, M., Lüders, M. ve Gross, E. K. U. (1999). Local density approximation for superconductors. *Physical Review Letters*, 83(13), 2628–2631.
- Leach, A. R. (2001). *Molecular Modelling, Principles and Applications*. Pearson, Prentice Hall Ltd.
- Lee, C., Yang, W. ve Parr, R. G. (1988). Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2), 785–789.
- Lehmann, J., Linden, A. ve Heimgartner, H. (1999). Site-selective incorporation of thioamide-linkages into a growing peptide. *Tetrahedron*, 55(17), 5359–5376.
- Leplawy, M., Jones, D., Kenner, G. ve Sheppard, R. (1960). Peptides-xi: Synthesis of peptides derived from alpha-methylalanine. *Tetrahedron*, 11(1-2), 39–51.
- Leslie, A. ve Powell, H. (2007). *Evolving Methods for Macromolecular Crystallography*. Springer.

- Lewars, E. (2003). *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. Kluwer Academic Publishers, London.
- Lipson, H. (1959). *International tables for x-ray crystallography*, vol. 2. Kynock, Birmingham: International Union of Crystallography.
- Lobert, S., Heil, P. D., Namba, K. ve Stubbs, G. (1987). Preliminary x-ray fiber diffraction studies of cucumber green mottle mosaic virus, watermelon strain. *Journal of Molecular Biology*, 196(4), 935–938.
- Löwdin, P.-O. (1959). Correlation problem in many-electron quantum mechanics i. review of different approaches and discussion of some current ideas. *Advances In Chemical Physics*, 2(1), 207–322.
- Mandelkow, E., Stubbs, G. ve Warren, S. (1981). Structures of the helical aggregates of tobacco mosaic virus protein. *Journal of Molecular Biology*, 152(2), 375–386.
- Mariappan, G., Saha, B. P., Datta, S., Kumar, D. ve Haldar, P. K. (2011). Design, synthesis and antidiabetic evaluation of oxazolone derivatives. *Journal of Chemical Sciences*, 123(3), 335–341.
- Marini, A., noz Losa, A. M., Biancardi, A. ve Mennucci, B. (2010). What is solvatochromism? *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(51), 17128–17135.
- Massa, W. (2004). *Crystal structure determination*. Heidelberg: Springer-Verlag, 2. ed.
- Maurice, D. ve Head-Gordon, M. (1999). Analytical second derivatives for excited electronic states using the single excitation configuration interaction method: theory and application to benzo[a]pyrene and chalcone. *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics*, 96(10), 1533–1541.
- McLachlan, D. ve Christ, C. L. (1949). The projection of crystal structure factors on the reciprocal lattice. *Journal of Applied Physics*, 20(9), 829–831.

- Mennucci, B. (2012). Polarizable continuum model. *WIREs Computational Molecular Science*, 2(3), 386–404.
- Mennucci, B. ve Cammi, R. (2007). *Continuum Solvation Models in Chemical Physics: From Theory to Applications*. John Wiley & Sons, Ltd.
- Mennucci, B., Cancès, E. ve Tomasi, J. (1997). Evaluation of solvent effects in isotropic and anisotropic dielectrics and in ionic solutions with a unified integral equation method: Theoretical bases, computational implementation, and numerical applications. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(49), 10506–10517.
- Mermin, N. D. (1965). Thermal properties of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 137(5A), A1441–A1443.
- Miehlich, B., Savin, A., Stoll, H. ve Preuss, H. (1989). Results obtained with the correlation-energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr. *Chemical Physics Letters*, 157(3), 200–206.
- Miertuš, S., Scrocco, E. ve Tomasi, J. (1981). Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. *Chemical Physics*, 55(1), 117–129.
- Müller, P., Herbst-Irmer, R., Spek, A. L., Schneider, T. R. ve Sawaya, M. R. (2006). *Crystal Structure Refinement, A Crystallographer's Guide to SHELXL*. Oxford University Press.
- Namba, K. ve Stubbs, G. (1987). Difference Fourier syntheses in fibre diffraction. *Acta Crystallographica*, A43(4), 533–539.
- Oliveira, L. N., Gross, E. K. U. ve Kohn, W. (1988). Density-functional theory for superconductors. *Physical Review Letters*, 60(23), 2430–2433.
- Palanna, O. G. (2009). *Engineering Chemistry*. Tata McGraw-Hill Education.
- Peschar, R. ve Schenk, H. (1987). Optimal symbolic phase determination. *Acta Crystallographica*, A43(6), 751–763.

- Petricek, V., Dusek, M. ve Palatinus, L. (2006). *Jana2006: The crystallographic computing system*. Institute of Physics, Praha, Czech Republic.
- Pfeiffer, H. ve Liebhafsky, H. A. (1951). The origins of beer's law. *Journal of Chemical Education*, 28(3), 123–125.
- Pines, D. ve Bohm, D. (1952). A collective description of electron interactions: II. collective vs individual particle aspects of the interactions. *Physical Review*, 85(2), 338–353.
- Rajagopal, A. K. ve Callaway, J. (1973). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 7(5), 1912–1919.
- Reed, J. W. ve Kingston, D. G. I. (1986). Biosynthesis of antibiotics of the virginiamycin family, 5. the conversion of phenylalanine to phenylglycine in the biosynthesis of virginiamycin s_1 . *Journal of Natural Products*, 49(4), 626–630.
- Roberts, P. J., Petterson, R. C., Sheldrick, G. M., Isaacs, N. W. ve Kennard, O. (1973). Crystal and molecular structure of 17β -hydroxyandrost-4-en-3-one (testosterone). *Journal of Chemical society, Perkin Transactions*, 2(14), 1978–1984.
- Roos, B. ve Siegbahn, P. (1977). *Methods of Electronic Structure Theory: The direct configuration interaction method from molecular integrals*. Plenum, New York.
- Roothaan, C. C. J. (1951). New developments in molecular orbital theory. *Reviews Modern Physics*, 23(2), 69–89.
- Runge, E. ve Gross, E. K. U. (1984). Density-functional theory for time-dependent systems. *Physical Review Letters*, 52(12), 997–1000.
- Sabermahania, F., Taherb, M. A., Bahramia, H. ve Fozooni, S. (2011). Alumina coated with oxazolone derivative for extraction of trace amounts of cadmium and copper from water and plant samples. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2-3), 945–950.
- Sayre, D. (1952). The squaring method: a new method for phase determination. *Acta Crystallographica*, 5(1), 60–65.

- Şen, B., Alp, S., Öztürk, G., Aygün, M. ve Büyükgüngör, O. (2007). 2-methoxy-4-[(5-oxo-2-phenyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-4-ylidene)methyl]phenyl 4-methylbenzenesulfonate. *Acta Crystallographica*, C63(4), o223–o224.
- Sheldrick, G. M. (1990). Phase annealing in shelx-90: direct methods for larger structures. *Acta Crystallographica*, A46(6), 467–473.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97/SHELXL97*. University of Göttingen.
- Sheldrick, G. M. (2008). A history of shelx. *Acta Crystallographica*, A64(1), 112–122.
- Shepard, R. (1987). The multiconfiguration self-consistent field method. *Advances in Chemical Physics: Ab Initio Methods in Quantum Chemistry Part 2*, 69(1), 63–200.
- Sim, G. (1960). A note on the heavy atom method. *Acta Crystallographica*, 13(6), 511–512.
- Sinanoğlu, O. (1962). Many-electron theory of atoms and molecules. i. shells, electron pairs vs many-electron correlations. *The Journal of Chemical Physics*, 36(3), 706–717.
- Slater, J. C. (1951). A simplification of the hartree-fock method. *Physical Review*, 81(3), 385–390.
- Slater, J. C. (1975). Comparison of tfd and x[®] methods for molecules and solids. *International Journal of Quantum Chemistry: Quantum Chemistry Symposium*, 9(1), 7–21.
- Spek, A. L. (1990). Platon, an integrated tool for the analysis of the results of a single crystal structure determination. *Acta Crystallographica*, A46, C34.
- Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski, C. F. ve Frisch, M. J. (1994). Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(45), 11623–11810.
- Stoe ve Cie (2002). *X-Area (Version 1.18) and X-RED32 (Version 1.04)*. Stoe ve Cie, Darmstadt, Germany.

- Stout, G. ve Jensen, L. (1989). *X-Ray Structure Determination*. England: Wiley.
- Stratmann, R. E., Scuseria, G. E. ve Frisch, M. J. (1998). An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules. *Journal of Chemical Physics*, 109(19), 8218–1824.
- Szabo, A. ve Ostlund, N. S. (1996). *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications Inc., Mineola, New York.
- Thomas, L. H. (1927). The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23(5), 542–548.
- Tomasi, J. ve Cammi, B. M. R. (2005). Quantum mechanical continuum solvation models. *Chemical Reviews*, 105(8), 2999–3094.
- Tomasi, J. ve Persico, M. (1994). Molecular interactions in solution: An overview of methods based on continuous distributions of the solvent. *Chemical Reviews*, 94(7), 2027–2094.
- Vosko, S. H., Wilk, L. ve Nusair, M. (1980). Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58(8), 1200–1211.
- Wallwork, S. C. (1980). *Teaching pamphlets 3: introduction to the calculation of structure factors*. Cardiff: University College Cardiff Press.
- Wang, S. (1999). Generalization of the thomas-reiche-kuhn and the bethe sum rules. *Physical Review A*, 60(1), 262–266.
- Wilson, A. J. C. (1949). The probability distribution of x-ray intensities. *Acta Crystallographica*, 2(5), 318–321.
- Woolfson, M. M. (1997). *An Introduction to X-ray Crystallography*. Cambridge University Press, 2. ed.
- Zachariasen, W. H. (1952). A new analytical method for solving complex crystal structures. *Acta Crystallographica*, 5(1), 68–73.

- Zachariasen, W. H. (1967). A general theory of x-ray diffraction in crystals. *Acta Crystallographica*, 23(4), 558–564.
- Zangwill, A. ve Soven, P. (1980). Density-functional approach to local-field effects in finite systems: Photoabsorption in the rare gases. *Physical Review A*, 21(5), 1561–1572.
- Zhao, Y. ve Truhlar, D. G. (2008). The m06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four m06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, 120(1-3), 215–241.
- Zheng, H., Jeong, Y., Song, J. ve Ji, G. E. (2011). Oral administration of ginsenoside rh1 inhibits the development of atopic dermatitis-like skin lesions induced by oxazolone in hairless mice. *International Immunopharmacology*, 11(4), 511–518.
- Zimmermann, J., Kolb, R., Hesse, S., Schlapp, M. ve von Seggern, R. S. H. (2004). Preparation-induced f-centre transformation in BaFBr : Eu²⁺. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37(17), 2352–2357.

EKLER

1.1 Kristal Yapılara İlişkin Tablolar

Tablo A1.1 2-o-tolil-4-(3-N,N-dimetiaminofenilmetiylen)-oksazol-5-on (bileşik 1) kristalinin atomlarının kartezyen koordinatlardaki konumları ve yön bağlı termal yerdeğiştirme parametreleri (U_{iso}). U_{eq} U tensörünün diyagonal toplamının 1/3'ü olarak hesaplanmıştır.

Atom	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
O1	0,2097(2)	0,2289(1)	0,1482(1)	0,0521(3)
O2	0,2031(2)	0,0673(1)	0,0870(1)	0,0651(4)
N1	-0,1125(2)	0,3024(1)	0,1086(1)	0,0481(4)
N2	-1,0650(2)	0,2909(1)	-0,0926(1)	0,0611(5)
C1	-0,0125(3)	0,4934(1)	0,2082(1)	0,0565(5)
C2	0,0650(3)	0,5763(2)	0,2551(1)	0,0711(7)
C3	0,2687(4)	0,5749(2)	0,2910(1)	0,0759(8)
C4	0,4009(3)	0,4882(2)	0,2815(1)	0,0710(7)
C5	0,3300(3)	0,4033(2)	0,2365(8)	0,0600(6)
C6	0,1249(2)	0,4047(1)	0,1987(7)	0,0491(5)
C7	-0,2351(3)	0,5039(2)	0,1700(1)	0,0779(8)
C8	0,0620(2)	0,3145(1)	0,1503(1)	0,0459(5)
C9	0,1133(2)	0,1524(1)	0,0988(1)	0,0494(5)
C10	-0,0938(2)	0,2015(1)	0,0738(1)	0,0458(4)
C11	-0,2403(2)	0,1530(1)	0,0254(1)	0,0477(5)
C12	-0,4498(2)	0,1911(1)	-0,0027(1)	0,0458(4)
C13	-0,5728(2)	0,1270(1)	-0,0535(1)	0,0506(5)
C14	-0,7728(2)	0,1582(1)	-0,0831(1)	0,0538(5)
C15	-0,8658(2)	0,2581(1)	-0,0635(1)	0,0495(5)
C16	-0,7434(2)	0,3231(1)	-0,0125(1)	0,0535(5)
C17	-0,5429(2)	0,2906(1)	0,0168(1)	0,0516(5)
C18	-1,1934(3)	0,2209(2)	-0,1429(1)	0,0717(7)

C19	-1,1575(3)	0,3940(2)	-0,0720(1)	0,0659(7)
H2	-0,031(3)	0,641(2)	0,2599(1)	0,095(7)
H3	0,320(3)	0,636(2)	0,3224(1)	0,091(6)
H4	0,537(3)	0,485(2)	0,307(1)	0,087(6)
H5	0,424(3)	0,341(2)	0,229(1)	0,061(5)
H7A	-0,309(4)	0,428(2)	0,171(1)	0,119(9)
H7B	-0,245(4)	0,514(1)	0,121(1)	0,107(8)
H7C	-0,297(3)	0,565(2)	0,186(1)	0,096(7)
H11	-0,198(2)	0,081(1)	0,008(1)	0,046(4)
H13	-0,513(2)	0,058(1)	-0,069(1)	0,051(4)
H14	-0,854(2)	0,108(1)	-0,118(1)	0,058(4)
H16	-0,797(2)	0,392(2)	0,002(1)	0,060(4)
H17	-0,461(2)	0,337(1)	0,051(1)	0,060(4)
H18A	-1,13380	0,22110	-0,17930	0,1080
H18B	-1,33190	0,25310	-0,15490	0,1080
H18C	-1,19970	0,14200	-0,12820	0,1080
H19A	-1,165(3)	0,388(2)	-0,024(1)	0,101(7)
H19B	-1,071(3)	0,466(2)	-0,075(1)	0,077(5)
H19C	-1,290(4)	0,408(2)	-0,101(1)	0,101(7)

Tablo A1.2 Bileşik 1 için kristal yapısında atomların yön bağısız termal yerdeğiştirme parametreleri.

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
O1	0,0482(6)	0,0523(6)	0,0525(6)	0,0012(5)	0,0059(4)	0,0083(5)
O2	0,0625(7)	0,0568(7)	0,0719(8)	-0,0025(5)	0,0083(6)	0,0209(5)
N1	0,0461(7)	0,0456(6)	0,0515(7)	-0,0001(5)	0,0099(5)	0,0036(5)
N2	0,0492(7)	0,0587(8)	0,0683(9)	-0,0019(7)	0,0008(6)	0,0050(6)
C1	0,0616(10)	0,0580(9)	0,0550(9)	-0,0020(7)	0,0241(7)	-0,0010(8)
C2	0,0885(14)	0,0676(12)	0,0629(11)	-0,0124(9)	0,0293(10)	0,0001(10)
C3	0,1023(16)	0,0719(12)	0,0516(11)	-0,0126(9)	0,0152(10)	-0,0128(12)
C4	0,0773(13)	0,0722(12)	0,0543(10)	-0,0003(9)	-0,0014(9)	-0,0067(10)
C5	0,0644(11)	0,0605(10)	0,0501(9)	0,0031(8)	0,0044(8)	0,0028(8)
C6	0,0549(9)	0,0488(8)	0,0443(8)	0,0046(6)	0,0135(7)	-0,0024(7)

C7	0,0606(11)	0,0796(14)	0,0970(17)	-0,0210(12)	0,0258(11)	0,0123(10)
C8	0,0470(8)	0,0437(8)	0,0478(8)	0,0083(6)	0,0134(6)	0,0044(6)
C9	0,0513(8)	0,0448(8)	0,0511(9)	0,0042(7)	0,0106(7)	0,0054(7)
C10	0,0463(8)	0,0404(7)	0,0508(8)	0,0044(6)	0,0120(6)	0,0053(6)
C11	0,0507(8)	0,0407(7)	0,0526(9)	0,0006(7)	0,0146(7)	0,0040(7)
C12	0,0457(8)	0,0416(7)	0,0506(8)	-0,0006(6)	0,0127(6)	0,0017(6)
C13	0,0516(9)	0,0419(8)	0,0581(9)	-0,0055(7)	0,0130(7)	0,0038(7)
C14	0,0545(9)	0,0475(8)	0,0563(9)	-0,0075(7)	0,0078(7)	-0,0026(7)
C15	0,0463(8)	0,0458(8)	0,0550(9)	0,0036(7)	0,0096(7)	0,0007(6)
C16	0,0520(9)	0,0455(8)	0,0617(10)	-0,0066(7)	0,0114(7)	0,0068(7)
C17	0,0490(8)	0,0475(8)	0,0555(9)	-0,0080(7)	0,0075(7)	0,0006(7)
C18	0,0575(10)	0,0738(12)	0,0736(12)	0,0006(9)	-0,0036(8)	-0,0026(9)
C19	0,0539(10)	0,0571(11)	0,0842(14)	0,0110(9)	0,0120(9)	0,0108(8)

Tablo A1.3 (Z)-4-(furan-2-ilmtilen)-2-(p-tolil)oksazol-5(4H)-on (bileşik 2) kristalinin atomlarının kartezyen koordinatlardaki konumları ve yön bağılı termal yerdeğiştirme parametreleri (U_{iso}). U_{eq} U tensörünün diyagonal toplamının 1/3'ü olarak hesaplanmıştır.

Atom	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
O1	0,3313(4)	0,1615(7)	0,2278(1)	0,0537(5)
O2	0,6033(5)	0,1645(9)	0,3572(1)	0,0705(7)
O3	0,1850(5)	-0,0712(8)	0,4549(1)	0,0616(6)
N1	0,0934(5)	0,0582(9)	0,2283(1)	0,0493(6)
C1	0,0076(5)	0,1284(1)	0,1011(1)	0,0455(7)
C2	-0,1522(6)	0,0795(1)	0,0512(2)	0,0538(8)
C3	-0,2754(6)	0,0945(1)	-0,0296(2)	0,0583(8)
C4	-0,2473(6)	0,1586(1)	-0,0632(1)	0,0523(8)
C5	-0,0893(6)	0,2068(1)	-0,0131(2)	0,0554(8)
C6	0,0399(6)	0,1928(1)	0,0677(1)	0,0515(7)
C7	-0,3874(7)	0,1750(2)	-0,1513(2)	0,0718(9)
C8	0,1382(5)	0,1127(1)	0,1859(1)	0,0465(7)
C9	0,4242(6)	0,1345(1)	0,3067(1)	0,0524(8)
C10	0,2647(5)	0,0678(1)	0,3066(1)	0,0491(7)
C11	0,2842(6)	0,0265(1)	0,3744(2)	0,0512(8)

C12	0,1365(6)	-0,0386(1)	0,3782(1)	0,0499(7)
C13	-0,0418(6)	-0,0786(1)	0,3234(2)	0,0576(8)
C14	-0,1062(7)	-0,1388(1)	0,3670(2)	0,0670(9)
C15	0,0308(7)	-0,1322(1)	0,444(2)	0,0663(9)
H2	-0,169(6)	0,033(1)	0,075(2)	0,065(7)
H3	-0,386(6)	0,061(1)	-0,065(2)	0,071(8)
H5	-0,057(7)	0,251(2)	-0,037(2)	0,085(9)
H6	0,161(6)	0,225(1)	0,105(2)	0,068(7)
H7A	-0,4868	0,1355	-0,1768	0,1080
H7B	-0,2070	0,1908	-0,1855	0,1080
H7C	-0,5577	0,2093	-0,1479	0,1080
H7D	-0,3475	0,2216	-0,1634	0,1080
H7E	-0,6273	0,1663	-0,1547	0,1080
H7F	-0,2766	0,1477	-0,1923	0,1080
H11	0,416(6)	0,040(1)	0,424(2)	0,062(7)
H13	-0,109(6)	-0,066(1)	0,267(2)	0,068(8)
H14	-0,226(7)	-0,177(1)	0,344(2)	0,077(8)
H15	0,058(8)	-0,159(2)	0,496(2)	0,096(9)

Tablo A1.4 Bileşik 2 için kristal yapısında atomların yön bağısız termal yerdeğiştirme parametreleri.

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
O1	0,0646(10)	0,0432(8)	0,0534(9)	-0,0046(7)	0,0021(8)	-0,0037(8)
O2	0,0874(12)	0,0591(11)	0,0639(12)	-0,0123(9)	-0,0123(10)	-0,0072(10)
O3	0,0771(11)	0,0552(10)	0,0521(10)	0,0064(7)	-0,0012(8)	0,0035(9)
N1	0,0530(10)	0,0455(10)	0,0492(10)	-0,0003(8)	0,0012(8)	-0,0004(9)
C1	0,0451(11)	0,0433(12)	0,0486(12)	-0,0017(9)	0,0067(9)	0,0003(9)
C2	0,0592(13)	0,0440(12)	0,0581(14)	0,0010(11)	-0,0002(11)	-0,0064(11)
C3	0,0586(14)	0,0575(15)	0,0584(15)	-0,0084(12)	-0,0021(12)	-0,0066(12)
C4	0,0457(12)	0,0607(14)	0,0509(13)	-0,0002(11)	0,0074(10)	0,0038(11)
C5	0,0600(14)	0,0496(13)	0,0570(14)	0,0040(11)	0,0068(12)	0,0022(12)
C6	0,0577(13)	0,0440(12)	0,0531(13)	-0,0032(10)	0,0055(11)	-0,0034(11)
C7	0,0678(16)	0,089(2)	0,0583(16)	0,0011(14)	-0,0012(13)	0,0047(15)
C8	0,0472(11)	0,0429(11)	0,0498(12)	-0,0041(9)	0,0069(10)	0,0020(10)

C9	0,0587(13)	0,0495(13)	0,0491(13)	-0,0059(10)	0,0031(11)	0,0068(11)
C10	0,0510(12)	0,0455(12)	0,0509(13)	-0,0052(10)	0,0047(10)	0,0035(10)
C11	0,0551(13)	0,0505(13)	0,0478(13)	-0,0041(10)	0,0000(11)	0,0064(11)
C12	0,0520(12)	0,0516(13)	0,0463(12)	0,0049(10)	0,0042(10)	0,0099(11)
C13	0,0590(14)	0,0586(15)	0,0547(15)	0,0031(12)	-0,0047(12)	0,0001(12)
C14	0,0685(16)	0,0580(16)	0,0743(19)	0,0041(13)	0,0001(14)	-0,0086(14)
C15	0,0731(17)	0,0540(15)	0,0721(18)	0,0118(13)	0,0082(14)	0,0020(13)

Tablo A1.5 (Z)-4-(furan-2-ilmetilen)-2-(p-nitrofenil)oksazol-5(4H)-on (bileşik 3) kristalinin atomlarının kartezyen koordinatlardaki konumları ve yön bağılı termal yerdeğiştirme parametreleri (U_{iso}). U_{eq} U tensörünün diyagonal toplamının 1/3'ü olarak hesaplanmıştır.

Atom	x	y	z	$U_{eq} (\text{\AA}^2)$
O1	1,2415(6)	0,1018(1)	0,5460(8)	0,0472(8)
O2	1,5000(7)	0,1901(1)	0,4784(9)	0,0600(9)
O3	1,2531(6)	0,5500(1)	0,5589(9)	0,0517(9)
O4	0,4154(8)	-0,1444(2)	0,7741(1)	0,0761(13)
O5	0,5837(8)	-0,2586(2)	0,7192(1)	0,0933(13)
N1	1,0626(7)	0,2298(2)	0,6008(1)	0,0403(10)
N2	0,5572(8)	-0,1705(2)	0,7327(1)	0,0517(11)
C1	0,8142(9)	0,0814(2)	0,6791(1)	0,0426(13)
C2	0,6895(9)	0,0083(2)	0,7134(1)	0,0423(11)
C3	0,6953(9)	-0,0917(2)	0,6968(1)	0,0401(13)
C4	0,8213(9)	-0,1206(2)	0,6466(1)	0,0442(14)
C5	0,9498(9)	-0,0464(2)	0,6128(1)	0,0437(13)
C6	0,9484(8)	0,0543(2)	0,6288(1)	0,0347(11)
C7	1,0794(9)	0,1337(2)	0,5931(1)	0,0381(11)
C8	1,3432(9)	0,1922(2)	0,5204(1)	0,0421(13)
C9	1,2239(9)	0,2731(2)	0,5558(1)	0,0394(11)
C10	1,2702(9)	0,3723(2)	0,5453(1)	0,0404(11)
C11	1,1752(9)	0,4550(2)	0,5789(1)	0,0386(11)
C12	1,0219(9)	0,4658(2)	0,6279(1)	0,0478(14)
C13	1,0082(9)	0,5703(3)	0,6393(1)	0,0550(14)
C14	1,1502(9)	0,6177(2)	0,5965(1)	0,0571(14)

H1	0,8089	0,1494	0,6896	0,0510
H2	0,6024	0,0260	0,7474	0,0510
H4	0,8195	-0,1885	0,6359	0,0530
H5	1,0381	-0,0644	0,5790	0,0520
H10	1,3758	0,3884	0,5127	0,0480
H12	0,9409	0,4136	0,6499	0,0580
H13	0,9188	0,6008	0,6704	0,0660
H14	1,1738	0,6878	0,5933	0,0680

Tablo A1.6 Bileşik 3 için kristal yapısında atomların yön bağısız termal yerdeğiştirme parametreleri.

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
O1	0,0520(19)	0,0465(12)	0,0439(12)	-0,0040(11)	0,0121(13)	-0,0014(12)
O2	0,070(2)	0,0660(15)	0,0457(13)	-0,0069(12)	0,0207(15)	-0,0071(14)
O3	0,061(2)	0,0464(13)	0,0490(14)	0,0016(11)	0,0153(14)	-0,0002(13)
O4	0,097(3)	0,0755(16)	0,0589(16)	0,0013(14)	0,0357(18)	-0,0030(16)
O5	0,144(3)	0,0467(15)	0,094(2)	0,0001(15)	0,056(2)	-0,0067(17)
N1	0,036(2)	0,0434(16)	0,0415(16)	-0,0002(14)	0,0034(15)	0,0019(14)
N2	0,050(2)	0,0552(19)	0,0509(18)	0,0027(17)	0,0116(17)	-0,0022(17)
C1	0,039(3)	0,0450(19)	0,0439(18)	-0,0076(17)	0,0020(18)	0,0056(18)
C2	0,039(2)	0,052(2)	0,0360(17)	-0,0043(17)	0,0040(18)	0,0021(17)
C3	0,037(3)	0,0434(19)	0,0404(18)	0,0039(16)	0,0057(19)	-0,0002(17)
C4	0,044(3)	0,042(2)	0,0471(19)	-0,0063(17)	0,008(2)	0,0016(17)
C5	0,045(3)	0,051(2)	0,0353(18)	-0,0064(17)	0,0049(19)	0,0005(19)
C6	0,023(2)	0,0421(19)	0,0387(18)	-0,0029(16)	-0,0021(16)	0,0031(16)
C7	0,030(2)	0,048(2)	0,0363(17)	-0,0007(17)	0,0026(17)	0,0047(18)
C8	0,035(3)	0,053(2)	0,0377(18)	0,0005(17)	-0,0034(19)	-0,0048(18)
C9	0,036(2)	0,0457(19)	0,0365(18)	-0,0003(17)	0,0032(19)	0,0023(18)
C10	0,034(2)	0,054(2)	0,0332(17)	0,0040(17)	0,0002(17)	-0,0003(18)
C11	0,032(2)	0,0417(19)	0,0423(19)	0,0068(17)	0,0037(18)	-0,0002(17)
C12	0,044(3)	0,054(2)	0,046(2)	0,0047(17)	0,009(2)	0,0004(19)
C13	0,051(3)	0,064(2)	0,051(2)	-0,006(2)	0,014(2)	0,003(2)
C14	0,060(3)	0,046(2)	0,066(2)	-0,007(2)	0,011(2)	0,004(2)

1.2 Moleküler Modelleme Çalışmalarına İlişkin Tablolar Ve Şekiller

Tablo A1.7 4-benziliden-2-feniloksazolon moleküllerine ait taban durum dipol momentler (Debye).

Çözücü	P	O1	O2	M1	M2	M12
Toluen	12,2066	6,1289	12,7924	6,5242	14,1865	12,5539
Kloroform	13,2353	6,7634	13,9323	7,0624	15,3023	13,4079
THF	13,6753	7,0444	14,4545	7,3010	15,8017	13,7730
Diklorometan	13,8171	7,1379	14,6201	7,3751	15,9585	13,8786
Asetonitril	14,3847	7,5144	15,2946	7,6708	16,589	14,3225
DMSO	14,433	7,5485	15,3529	7,6957	16,6429	14,3592

Tablo A1.8 4-benziliden-2-feniloksazolon moleküllerine ait uyarılmış durum dipol momentler (Debye).

Çözücü	P	O1	O2	M1	M2	M12
Toluen	14,8962	7,3096	15,5309	8,0614	16,0349	14,5173
Kloroform	16,7138	8,2014	17,0680	8,9808	17,5356	15,7229
THF	17,6189	8,6219	17,7263	9,3795	18,1990	16,2254
Diklorometan	17,9165	8,7603	17,9296	9,4991	18,4124	16,3812
Asetonitril	19,4683	9,3338	18,7442	9,9993	19,2659	16,9905
DMSO	19,5642	9,3854	18,8068	10,045	19,3413	17,0397

Tablo A1.9 P, O1, O2, M1, M2 ve M12 moleküllerindeki kısımlar arası elektron geçişleri. Verilen sayılar elektron miktarlarını göstermektedir. Bu nedenle son üç sütunda her bir kısımdaki net yük miktarları verilirken ‘-Q’ kullanılmıştır.

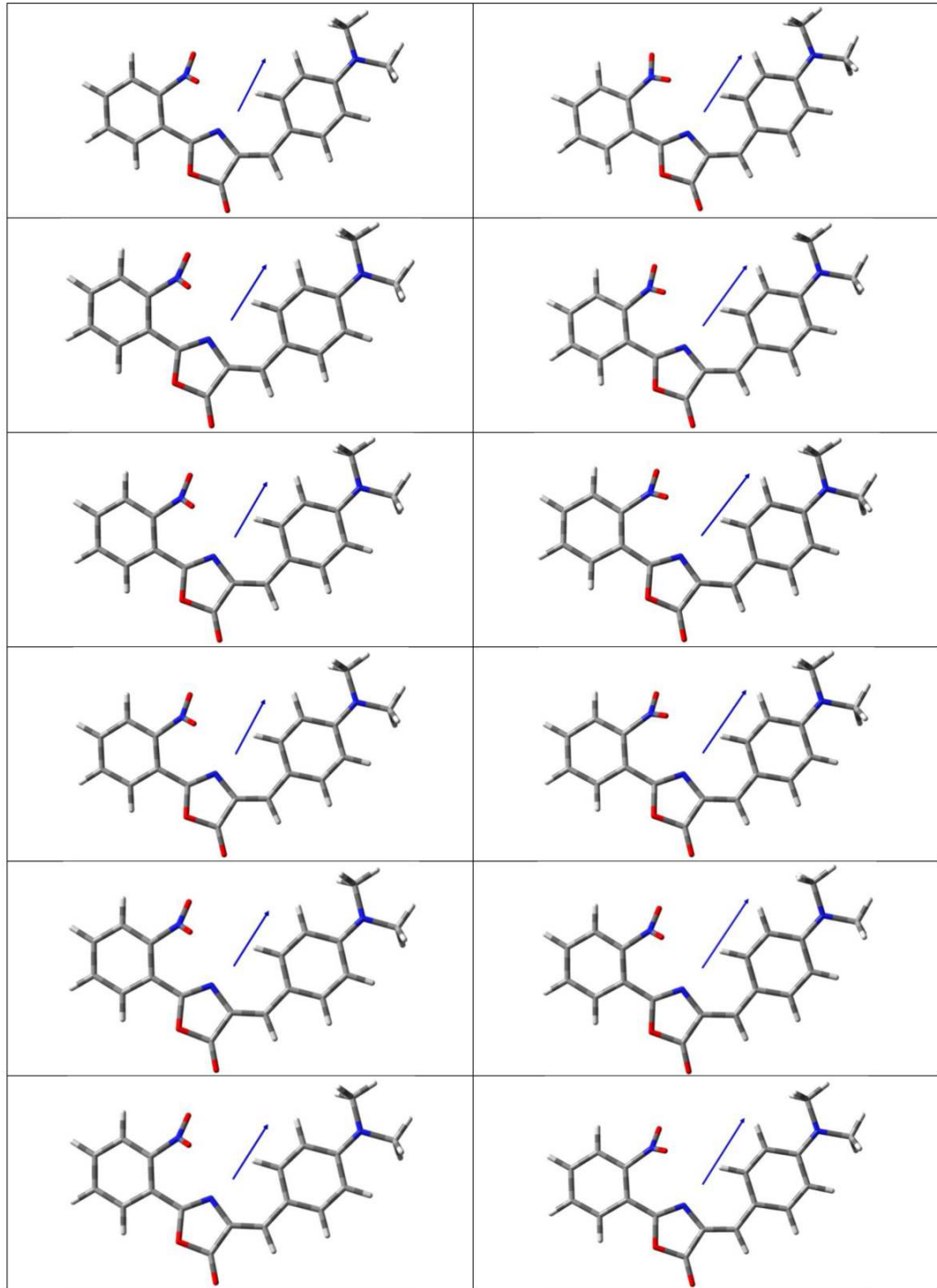
P molekülü	1→2	2→1	2→3	3→2	-Q(1)	-Q(2)	-Q(3)
Toluen	0,07	0,381	0,043	0,435	0,311	0,081	-0,392
Kloroform	0,07	0,389	0,043	0,446	0,319	0,084	-0,403
THF	0,07	0,394	0,043	0,452	0,324	0,085	-0,409
Diklorometan	0,07	0,395	0,043	0,453	0,325	0,085	-0,410
Asetonitril	0,07	0,400	0,043	0,460	0,330	0,087	-0,417
DMSO	0,07	0,401	0,043	0,461	0,331	0,087	-0,418
O1 molekülü	1→2	2→1	2→3	3→2	-Q(1)	-Q(2)	-Q(3)
Toluen	0,051	0,282	0,043	0,432	0,231	0,158	-0,389
Kloroform	0,049	0,290	0,043	0,444	0,241	0,160	-0,401
THF	0,048	0,293	0,043	0,449	0,245	0,161	-0,406
Diklorometan	0,048	0,294	0,043	0,451	0,246	0,162	-0,408
Asetonitril	0,048	0,299	0,043	0,458	0,251	0,164	-0,415
DMSO	0,048	0,300	0,043	0,459	0,252	0,164	-0,416
O2 molekülü	1→2	2→1	2→3	3→2	-Q(1)	-Q(2)	-Q(3)
Toluen	0,028	0,277	0,043	0,432	0,249	0,140	-0,389
Kloroform	0,028	0,285	0,043	0,444	0,257	0,144	-0,401
THF	0,028	0,289	0,043	0,449	0,261	0,145	-0,406
Diklorometan	0,028	0,291	0,043	0,451	0,263	0,145	-0,408
Asetonitril	0,028	0,296	0,043	0,458	0,268	0,147	-0,415
DMSO	0,028	0,297	0,043	0,459	0,269	0,147	-0,416
M1 molekülü	1→2	2→1	2→3	3→2	-Q(1)	-Q(2)	-Q(3)
Toluen	0,075	0,354	0,043	0,434	0,279	0,112	-0,391
Kloroform	0,074	0,364	0,043	0,445	0,290	0,112	-0,402
THF	0,074	0,368	0,043	0,451	0,294	0,114	-0,408
Diklorometan	0,074	0,370	0,043	0,453	0,296	0,114	-0,410
Asetonitril	0,074	0,376	0,043	0,460	0,302	0,115	-0,417
DMSO	0,074	0,376	0,043	0,460	0,302	0,115	-0,417

M2 molekülü	1→2	2→1	2→3	3→2	-Q(1)	-Q(2)	-Q(3)
Toluen	0,074	0,356	0,043	0,434	0,282	0,109	-0,391
Kloroform	0,073	0,366	0,043	0,445	0,293	0,109	-0,402
THF	0,072	0,370	0,043	0,451	0,298	0,110	-0,408
Diklorometan	0,072	0,372	0,043	0,453	0,300	0,110	-0,410
Asetonitril	0,072	0,378	0,043	0,460	0,306	0,111	-0,417
DMSO	0,072	0,378	0,043	0,460	0,306	0,111	-0,417
M12 molekülü	1→2	2→1	2→3	3→2	-Q(1)	-Q(2)	-Q(3)
Toluen	0,077	0,334	0,043	0,434	0,257	0,134	-0,391
Kloroform	0,074	0,345	0,043	0,445	0,271	0,131	-0,402
THF	0,074	0,351	0,043	0,450	0,277	0,130	-0,407
Diklorometan	0,073	0,352	0,043	0,452	0,279	0,130	-0,409
Asetonitril	0,073	0,359	0,043	0,459	0,286	0,130	-0,416
DMSO	0,072	0,360	0,043	0,459	0,288	0,128	-0,416

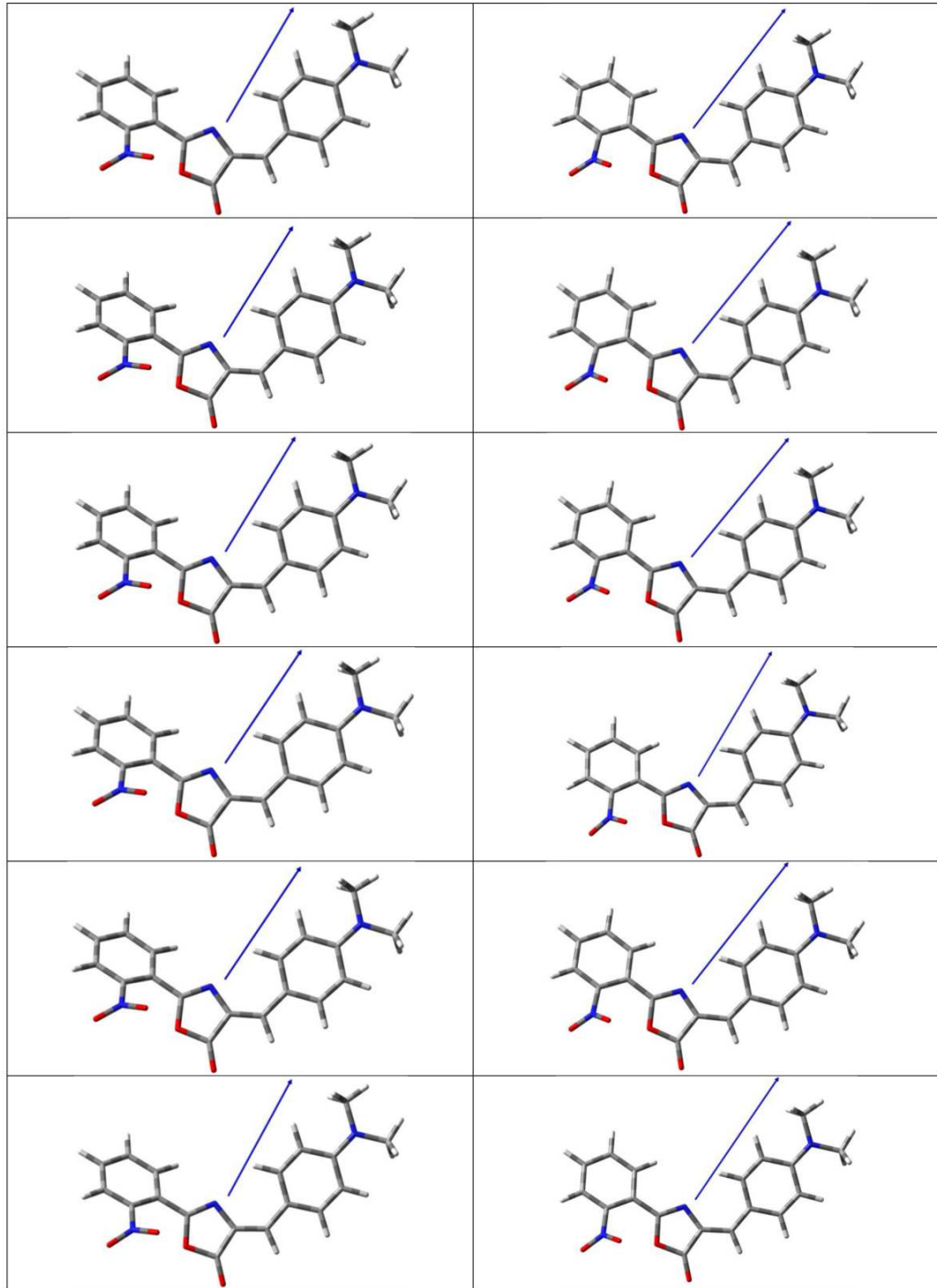
Tablo A1.10 4-benziliden-2-feniloksazolon moleküllerinin taban durum için hesaplanmış HOMO - LUMO enerjileri (eV). Fermi seviyesi F ile gösterilmiş ve $1/2(\text{HOMO}+\text{LUMO})$ olarak tanımlanmıştır.

		Toluen	Kloroform	THF	Diklorometan	Asetonitril	DMSO
P	HOMO	-5,356	-5,331	-5,332	-5,320	-5,311	-5,311
	LUMO	-2,914	-2,951	-2,968	-2,973	-2,994	-2,996
	F	-4,135	-4,141	-4,150	-4,147	-4,153	-4,154
O1	HOMO	-5,222	-5,249	-5,263	-5,267	-5,287	-5,282
	LUMO	-2,488	-2,554	-2,586	-2,595	-2,636	-2,640
	F	-3,855	-3,902	-3,925	-3,931	-3,962	-3,961
O2	HOMO	-5,227	-5,284	-5,290	-5,292	-5,300	-5,301
	LUMO	-2,590	-2,659	-2,691	-2,702	-2,746	-2,749
	F	-3,909	-3,972	-3,991	-3,997	-4,023	-4,025
M1	HOMO	-5,276	-5,270	-5,270	-5,270	-5,272	-5,272
	LUMO	-2,613	-2,661	-2,682	-2,689	-2,714	-2,716
	F	-3,945	-3,966	-3,976	-3,980	-3,993	-3,994
M2	HOMO	-5,307	-5,289	-5,283	-5,281	-5,276	-5,276
	LUMO	-2,620	-2,670	-2,693	-2,700	-2,728	-2,731
	F	-3,964	-3,980	-3,988	-3,991	-4,002	-4,004
M12	HOMO	-5,433	-5,387	-5,370	-5,366	-5,348	-5,346
	LUMO	-3,065	-3,075	-3,078	-3,078	-3,080	-3,080
	F	-4,249	-4,231	-4,224	-4,222	-4,214	-4,213

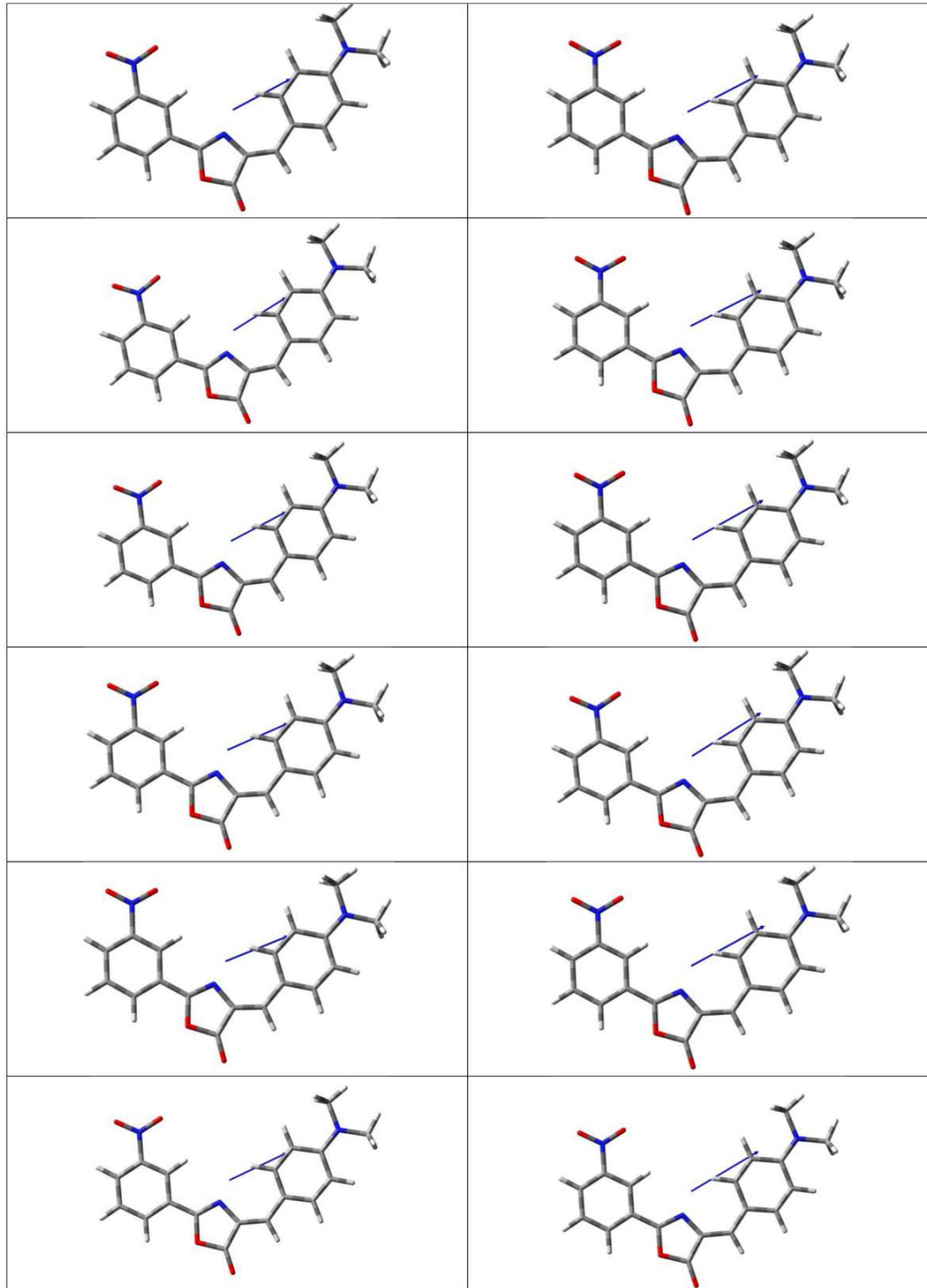
Şekil A1.1 Nitro grubunun P konumundaki hali için dipol moment vektörleri. Sol sütun taban durum, sağ sütun uyarılmış durum geometrileri üzerinden hesaplanmıştır. Yukarıdan aşağı molekülün içinde bulunduğu çözücünün dielektrik sabitinin artışı doğrultusunda (toluen, kloroform, thf, diklorometan, asetonitril ve dmsö) sıralanmıştır.



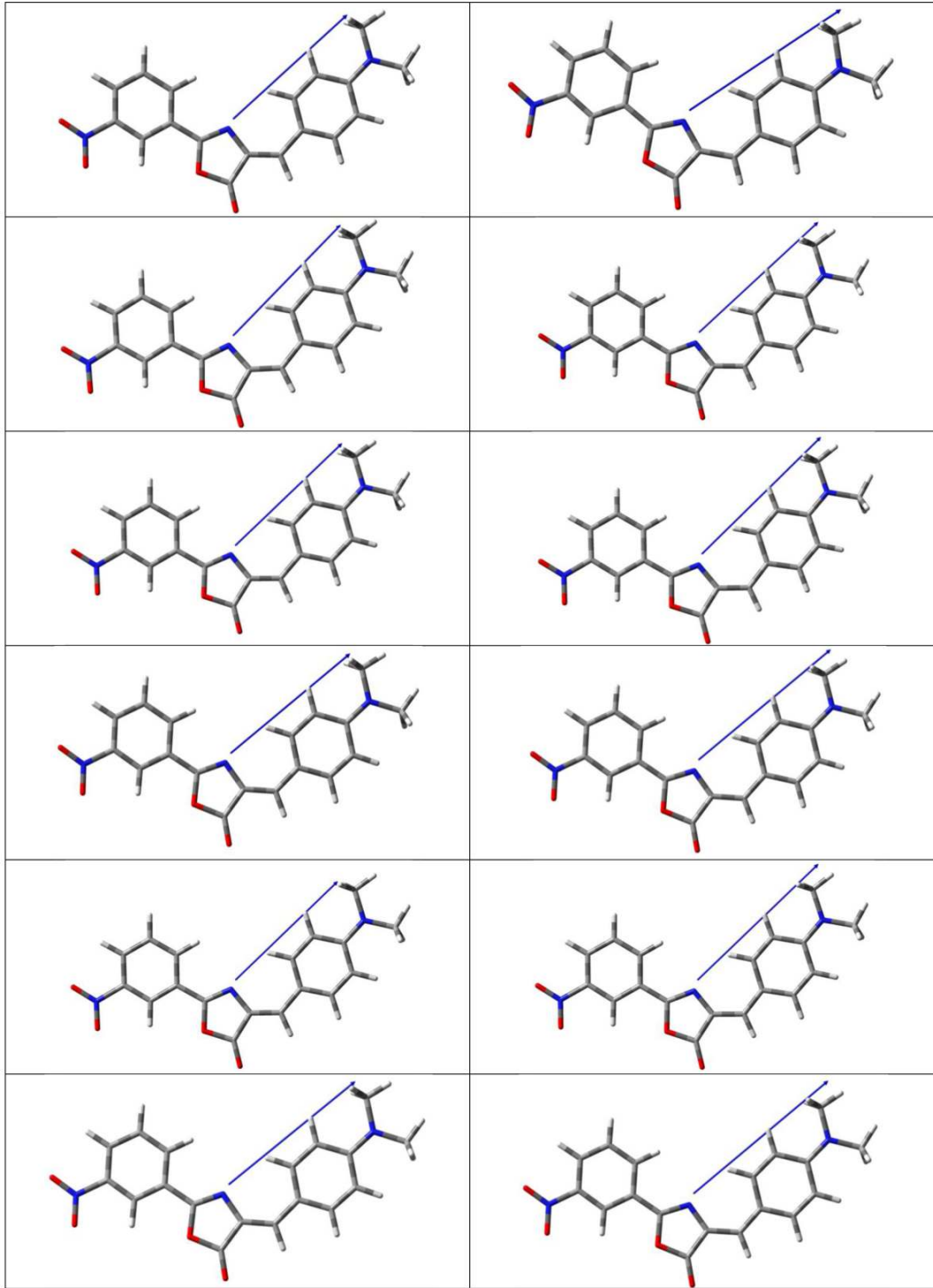
Şekil A1.2 Nitro grubunun O1 konumundaki hali için dipol moment vektörleri. Sol sütun taban durum, sağ sütun uyarılmış durum geometrileri üzerinden hesaplanmıştır.



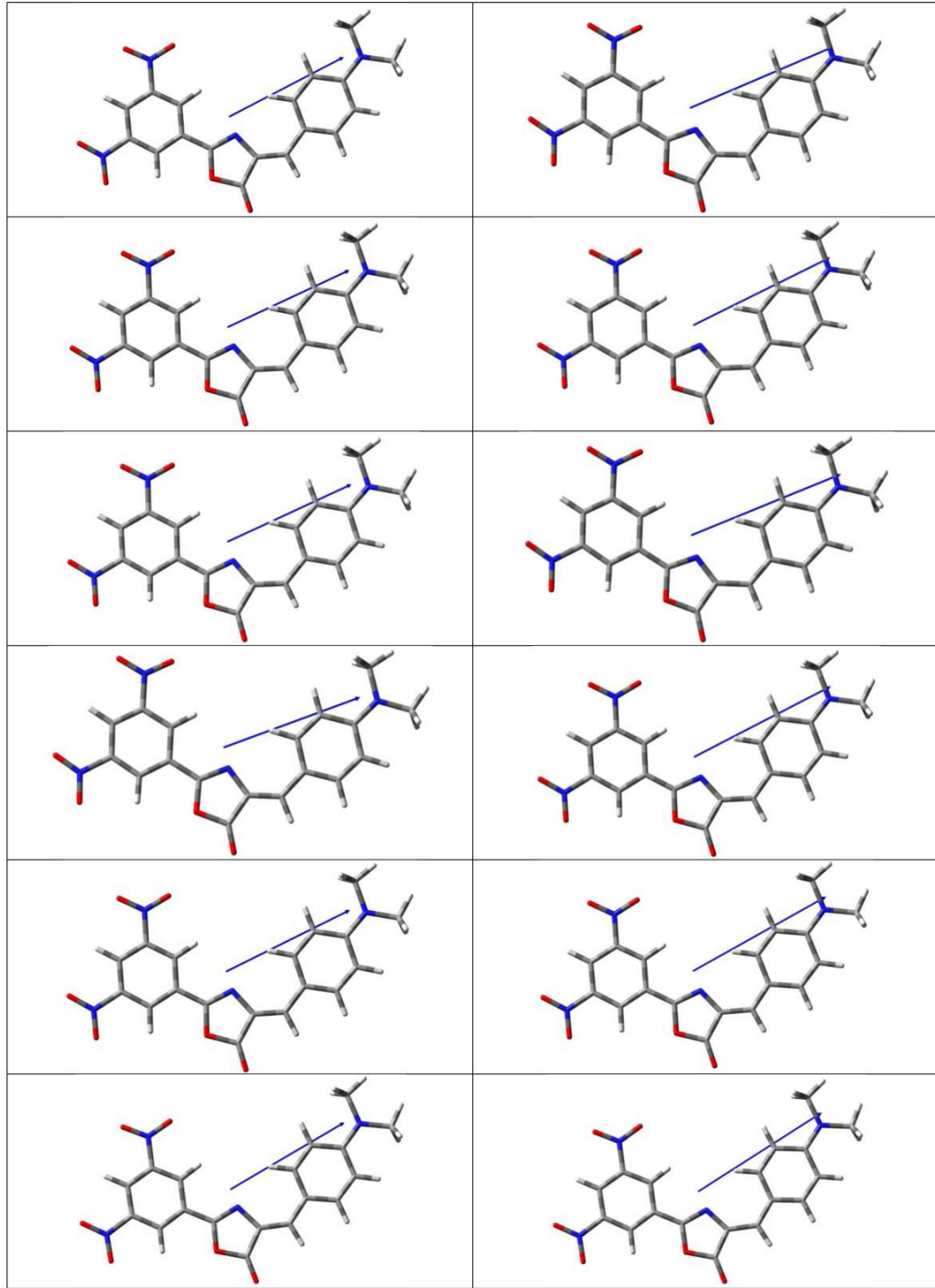
Şekil A1.3 Nitro grubunun O2 konumundaki hali için dipol moment vektörleri. Sol sütun taban durum, sağ sütun uyarılmış durum geometrileri üzerinden hesaplanmıştır.



Şekil A1.4 Nitro grubunun M1 konumundaki hali için dipol moment vektörleri. Sol sütun taban durum, sağ sütun uyarılmış durum geometrileri üzerinden hesaplanmıştır.



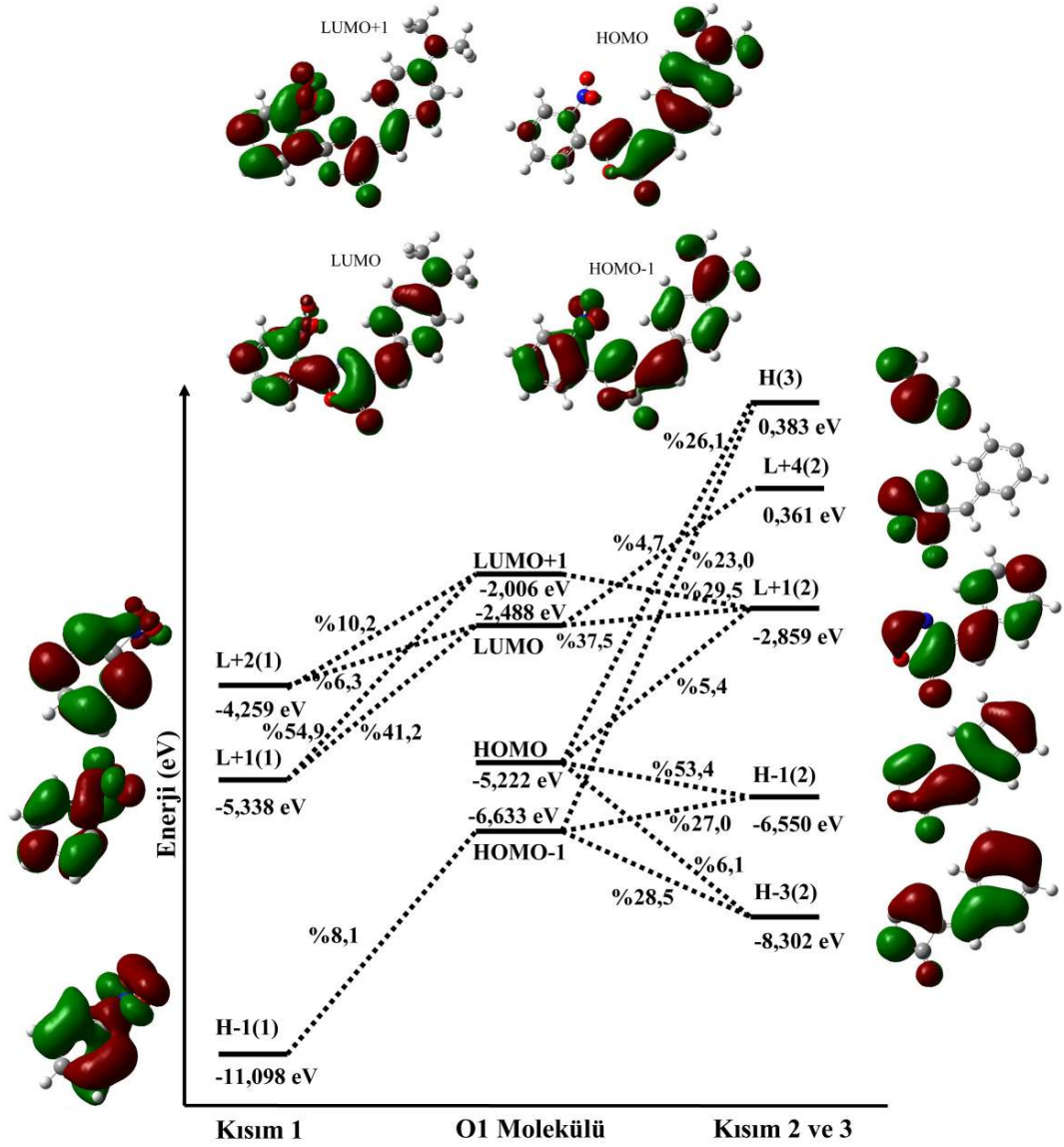
Şekil A1.5 Nitro grubunun M2 konumundaki hali için dipol moment vektörleri. Sol sütun taban durum, sağ sütun uyarılmış durum geometrileri üzerinden hesaplanmıştır.



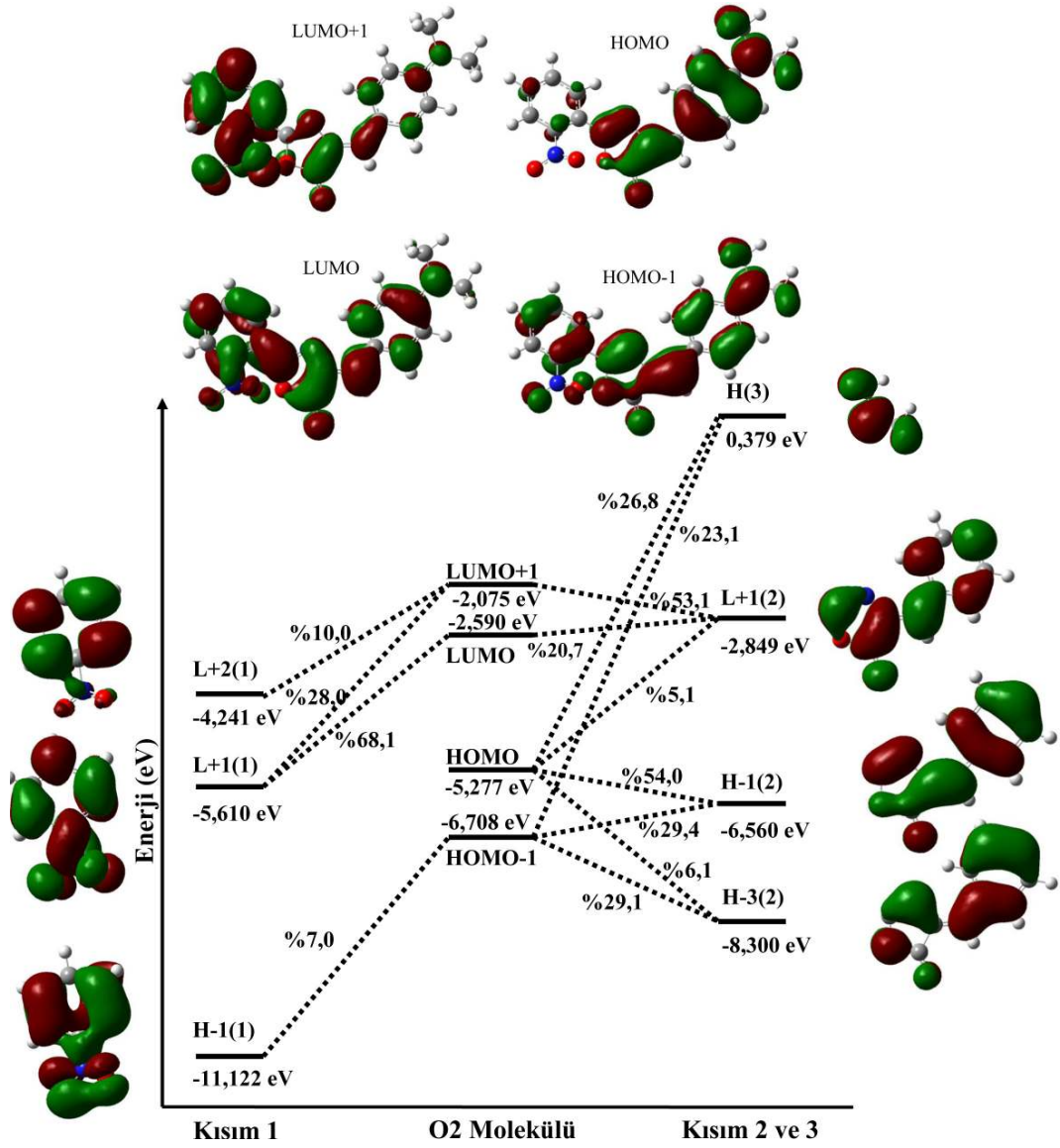
Şekil A1.6 Nitro grubunun M12 konumundaki hali için dipol moment vektörleri. Sol sütun taban durum, sağ sütun uyarılmış durum geometrileri üzerinden hesaplanmıştır.

Tablo A1.11 4-benziliden-2-feniloksazolon moleküllerinin HOMO ve LUMO larına kısım moleküler orbitallerinin % katkıları.

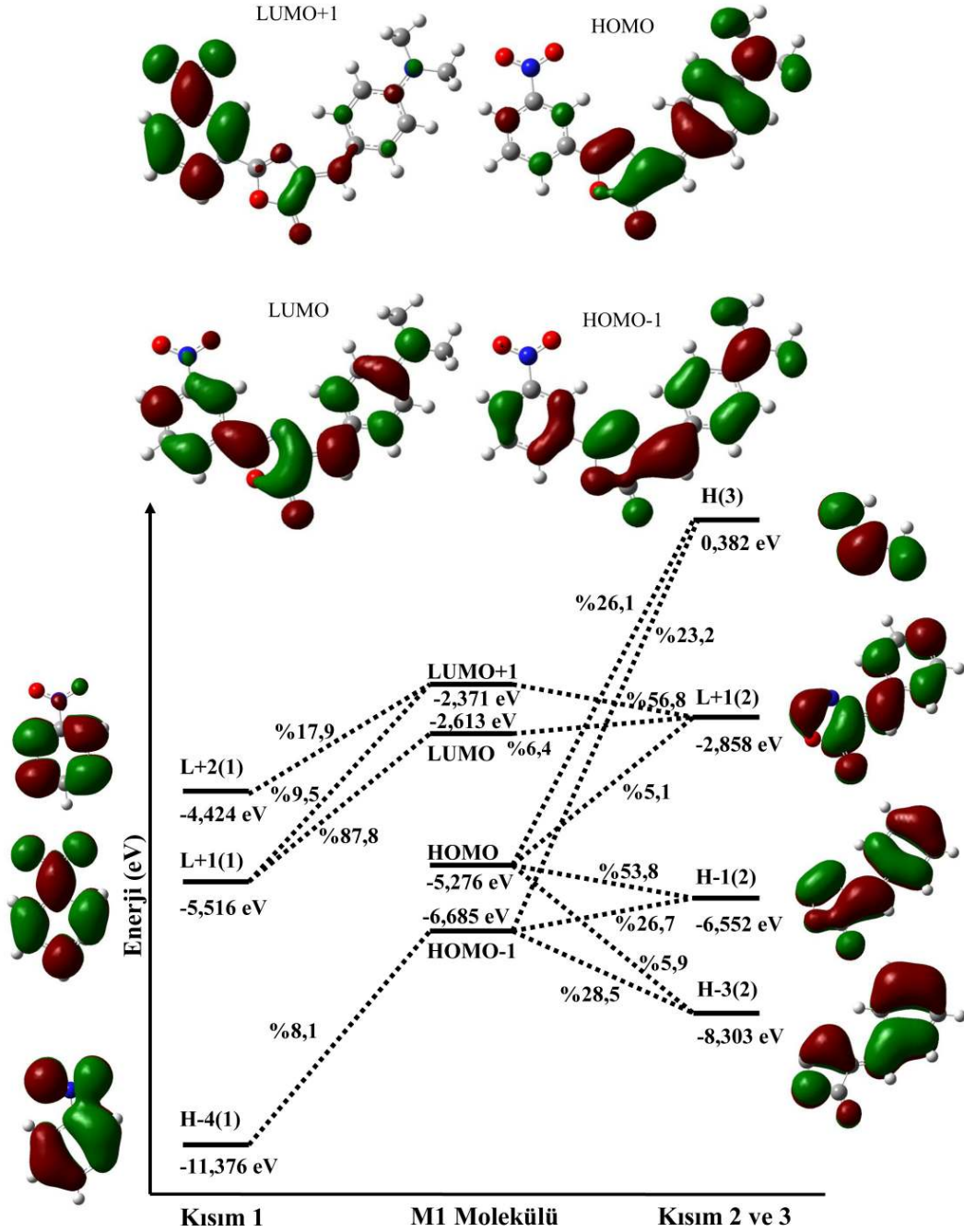
		HOMO				LUMO		
		H-1(2)	H(3)	H-3(2)	L+1(2)	L+1(1)	L+1(2)	L+2(1)
P	Toluen	53,2	25,7	5,9	5,3	65,4	19,8	5,0
	Kloroform	50,8	26,3	6,4	6,2	67,5	17,7	
	THF	49,7	26,6	6,6	6,7	68,3	16,9	
	Diklorometan	49,4	26,6	6,7	6,8	68,5	16,7	
	Asetonitril	48,1	26,9	6,9	7,4	69,4	15,8	
	DMSO	48,0	26,9	6,9	7,4	69,5	15,7	
O1	Toluen	53,4	26,1	6,1	5,4	41,2	37,5	6,3
	Kloroform	51,2	26,9	6,5	6,2	45,6	34,5	5,2
	THF	50,2	27,2	6,6	6,5	47,6	33,1	
	Diklorometan	49,9	27,3	6,7	6,7	48,0	32,8	
	Asetonitril	48,7	27,6	7,1	6,9	50,5	31,1	
	DMSO	48,6	27,7	7,2	6,9	50,8	30,9	
O2	Toluen	54,0	26,8	6,1	5,1	68,1	20,7	
	Kloroform	51,4	27,6	6,6	6,0	71,5	17,9	
	THF	50,2	27,9	6,9	6,5	72,9	16,7	
	Diklorometan	49,8	28,0	6,9	6,6	73,4	16,4	
	Asetonitril	48,3	28,3	7,3	7,2	75,2	14,9	
	DMSO	48,2	28,4	7,2	7,3	75,3	14,8	
M1	Toluen	53,8	26,1	5,9	5,1	87,8	6,4	
	Kloroform	51,6	26,9	6,3	5,9	91,3		
	THF	50,6	27,1	6,5	6,2	92,4		
	Diklorometan	50,4	27,2	6,5	6,4	92,7		
	Asetonitril	49,2	27,5	6,8	6,7	93,8		
	DMSO	49,1	27,6	6,7	6,9	93,8		
M2	Toluen	54,3	26,1	5,8	4,9	81,7	10,5	
	Kloroform	51,9	26,8	6,2	5,7	87,4	6,9	
	THF	50,8	27,1	6,5	6,1	89,2	5,8	
	Diklorometan	50,5	27,2	6,5	6,3	89,7	5,5	
	Asetonitril	49,2	27,6	6,8	6,8	91,4		
	DMSO	49,1	27,6	6,9	6,8	91,6		
M12	Toluen	51,8	26,7	6,6	6,1	98,2		
	Kloroform	49,7	27,3	7,0	6,9	98,3		
	THF	48,8	27,5	7,3	7,2	98,3		
	Diklorometan	48,5	27,6	7,4	7,2	98,3		
	Asetonitril	47,5	27,8	7,9	7,4	98,2		
	DMSO	47,4	27,8	7,9	7,4	98,2		



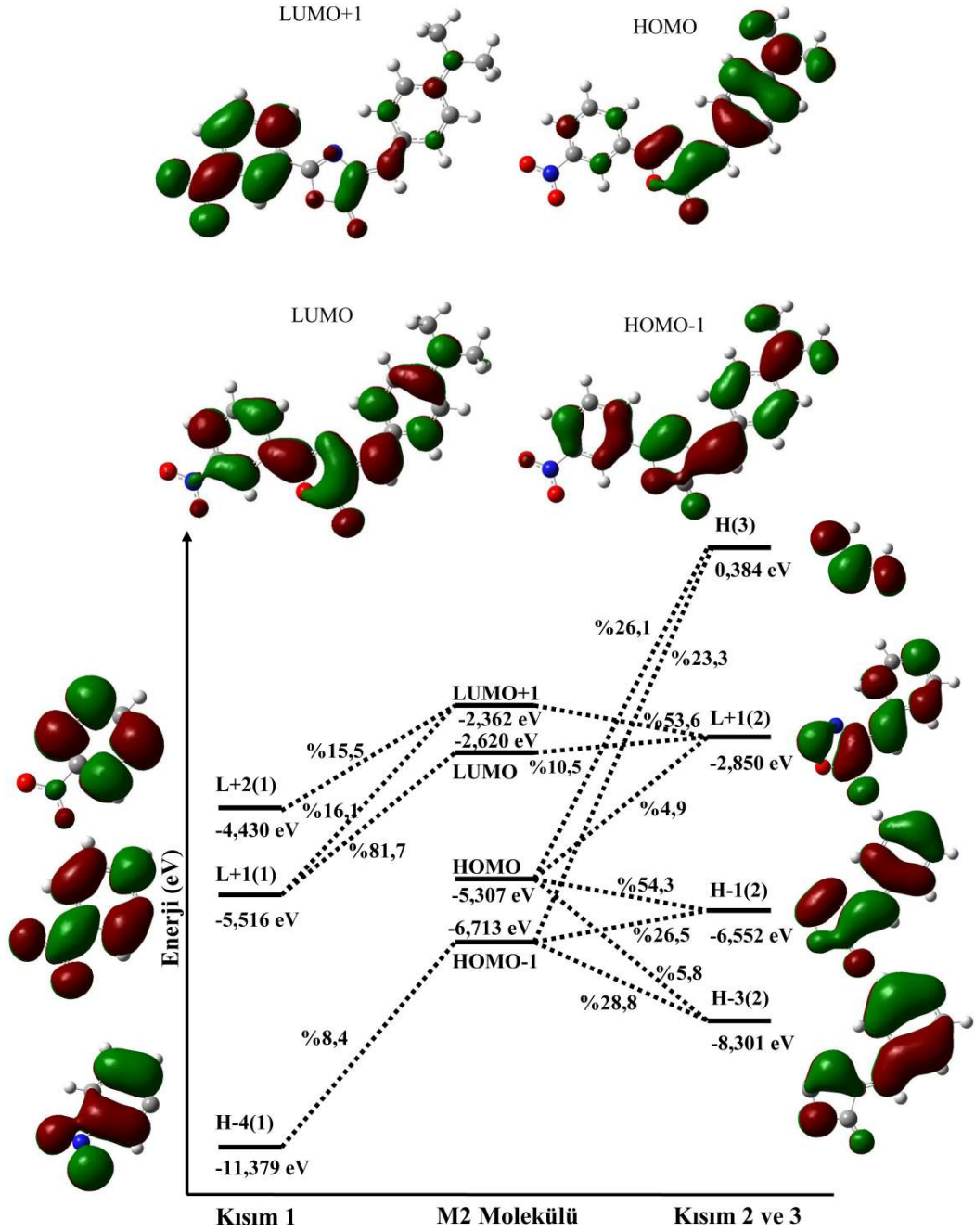
Şekil A1.7 O1 molekülünün çözücü olarak toluen kullanıldığı durumda HOMO ve LUMO'suna kısımların katkısı. Kısım orbitalleri HOFO ve LUFO ları referans alınarak H ve L harfleriyle belirtilmiştir. Orbital enerjileri ve kısımların orbitallerinin molekülün ilgili orbitaline %5 ve üzeri katkısı olanları seçilmiştir. Enerji ekseninin ölçeklendirilmesi, orbital etkileşimleri karışmaması adına doğrusal olarak yapılamamış, ilgili orbital enerjileri diyagram üzerinde verilmiştir.



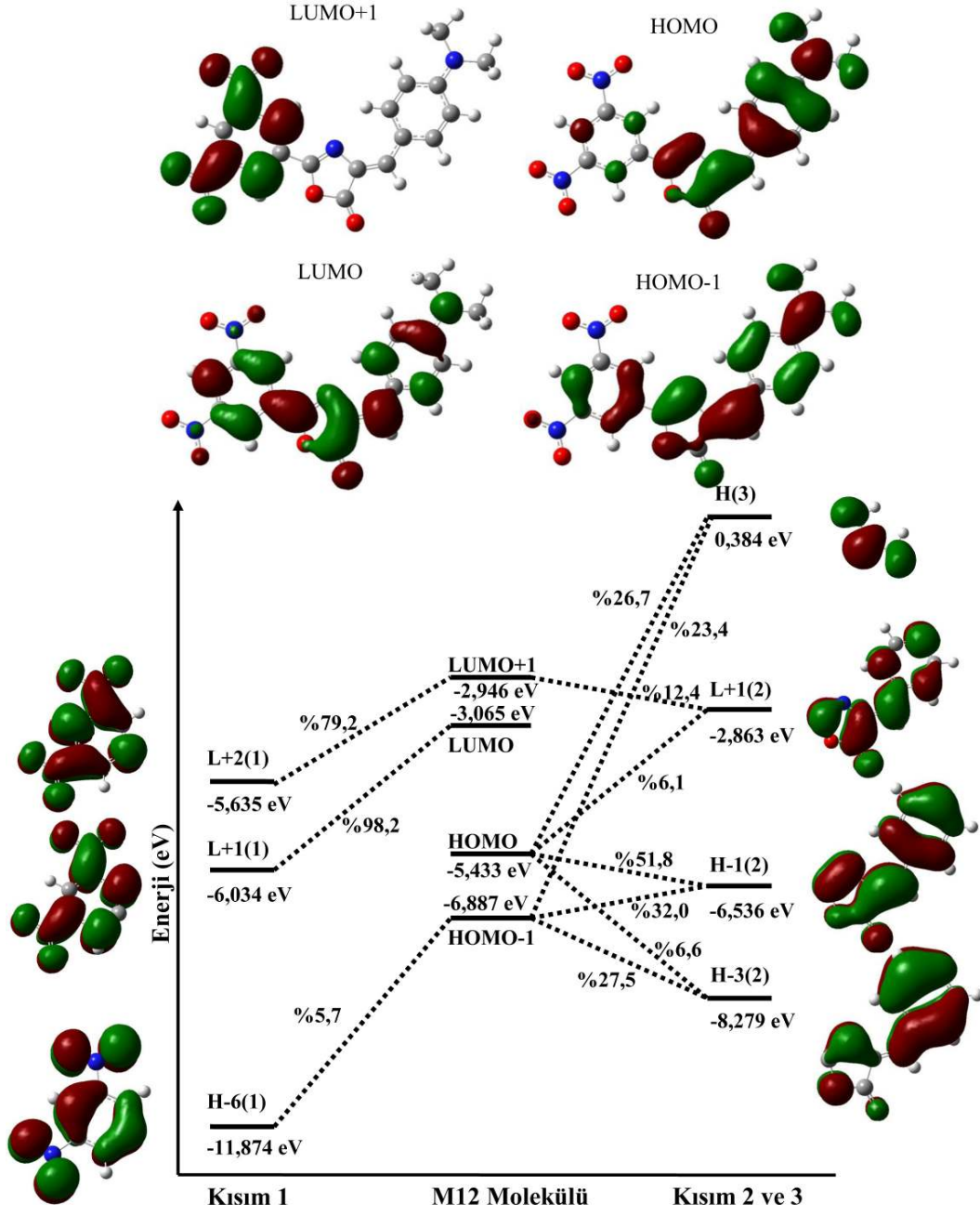
Şekil A1.8 O₂ molekülünün çözücü olarak tolüen kullanıldığı durumda HOMO ve LUMO'suna kısımların katkısı.



Şekil A1.9 M1 molekülünün çözücü olarak toluen kullanıldığı durumda HOMO ve LUMO'suna kısımların katkısı.



Şekil A1.10 M2 molekülünün çözücü olarak toluen kullanıldığı durumda HOMO ve LUMO'suna kısımların katkısı.



Şekil A1.11 M12 molekülünün çözücü olarak tolüen kullanıldığı durumda HOMO ve LUMO'suna kısımların katkısı.