

**Dioksietanon Molekülünün Özellikleri ile
Karbondioksit ve Formaldehite ayrışma
Potansiyel Enerji Yüzeyinin
HESAPLANMASI**

Karadeniz Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesince
« Fen Doktoru »
unvanının verilmesi için kabul edilen tezdin

Mustafa KASNEY

Tezin Dekanlığa Verildiği Tarih : 10 . 12 . 1979

Sözlü Sınav Tarihi : 21 . 4 . 1980

Doktorayı yöneten öğretim üyesi : Prof. Dr. H. Önder PAMUK
Doktora Komisyon Üyesi : Prof. Dr. Atilla YILDIZ
Doktora Komisyon Üyesi : Doç. Dr. Fuat BAYRAKÇEKEN

İÇİNDEKİLER

İTHAF
TEŞEKKÜR
ÖZET
SUMMARY

BÖLÜM. I

KONUNUN ÖNEMİ

I.1. GİRİŞ.....	1
I.2. DİOKSİETANON ve TÜREVLERİ ÜZERİNDE YAPILAN DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	4

BÖLÜM. II

HESAPLAMA YÖNTEMLERİ VE MINDO/3

II.1. GİRİŞ.....	7
II.2.1. HARTREE-FOCK'UN ÜZUYUMLU ALAN YÖNTEMİ (HF-SCF).....	8
II.2.2. ÇOK ELEKTRONLU SİSTEMLERİN DETERMİNANTLI DALGA FONKSİYONLARI.....	9
II.2.3. HF ENERJİ İFADESİNİN ELDE EDİLMESİ.....	10
II.2.4. SONUÇ.....	12
II.3. YARI AMPİRİK YÖNTEMLERİ ve MINDO/3.....	13
II.3.1. NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap).....	13
II.3.2. CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap).....	14
II.3.3. INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap).....	14
II.4. MINDO/3 (Modified INDO).....	14
II.4.1. MINDO/3 ÜN PAREMETRELENDİRİLMESİ.....	17

B Ö L Ü M . I I I

DİOKSİETANON MOLEKÜLÜNÜN ÖZELLİKLERİ

VE

POTANSİYEL ENERJİ YÜZEYİ

III.1. G İ R İ Ő	23
III.2. REAKSİYON MEKANİZMASININ TEORİK İNCELENMESİ.....	24
III.2.1. TEMEL HALE AİT OPTİMUM GEOMETRİNİN BULUNMASI.....	25
III.2.2. O-O BAĞ UZUNLUĞU REAKSİYON KOORDİNATI SEÇİLEREK, FORMALDEHİT İLE KARBONDİOKSİTİN BİRLEŞMESİ İÇİN, BİR POTANSİYEL ENERJİ YÖZEYİ DENEMESİ.....	39
III.3. DÖRTLÜ HALKANIN ÇARPILMA AÇISINA BAĞLI OLARAK, DİOKSİETANON MOLEKÜLÜNÜN, ETKİLEŞME ENERJİLERİNİN İNCELENMESİ.....	46
III.4. C-C BAĞ UZUNLUĞU BOYUNCA, DİOKSİETANON MOLEKÜLÜNÜN, AYRIŞMA REAKSİYONUNUN İNCELENMESİ.....	48
III.5. DİOKSİETANON MOLEKÜLÜNÜN AYRIŞMASI SONUCU MEYDANA GELEN KARBONDİOKSİT ve FORMALDEHİTİN İNCELENMESİ.....	56
III.6. C-C BAĞ UZUNLUĞU REAKSİYON KOORDİNATI SEÇİLEREK, DİOKSİETANON MOLEKÜLÜ İÇİN, POTANSİYEL ENERJİ YÖZEYİ DENEMESİ.....	58
III.7. DİOKSİETANON MOLEKÜLÜNÜN POTANSİYEL ENERJİ YÖZEYİNİN HESAPLANMASI....	66

B Ö L Ü M . I V

TARTIŞMA VE SONUÇLAR

IV.1. TARTIŞMA ve SONUÇLAR.....	71
E K L E R	73
1. LANGRANGE POLİNOMLARI DENEMESİ İÇİN YAZILAN EHM PROGRAMI.....	75
2. F MATRİSİNİN HESAPLANMASI İÇİN YAZILAN EHM PROGRAMI.....	76
REF E R A N S L A R.....	77
Ö Z G E Ç M İ Ő	83

Bütün araştırma boyunca
büyük bir fedakarlıkla
her türlü glge katlanarak
bana rahat bir çalışma ortamı hazırlayan
kıymetli eşim
Sayın Selma KASNEY'E
ithaf olunur.

TESEKKÜR

Bana yönetimi altında çalışma imkanı veren değerli hocam Sayın H.Önder PAMUK'a, çalışmalarım süresince bir an olsun eksik etmediği yardım ve teşviklerinden dolayı, minnettarım.

Tezin teorik hesaplamaları Prof.Dr. Carl Trindle (University of Virginia, Chemistry Department, Charlottesville,VA. 22901 , USA)'ın sağladığı imkanlarla yapılmıştır. Bu konudaki yardımları ve hesaplamalar sırasında sabırla yürüttüğü rehberliği için kendisine sonsuz teşekkür borçluyum.

Orta Doğu Teknik Üniversitesi Teorik Kimya Bölümü gurubundan ; Assoc. Prof.Dr. Fuat BAYRAKÇEKEN'e tez üzerindeki yapıcı eleştirileri için teşekkür etmek zevkli bir görev olacaktır .

Yine aynı guruptan Sayın Nevzat AKTEKİN ile Sayın Şakir ERKOÇ'un araştırma boyunca her konuda büyük yardımlarını gördüm. Kendilerine şükranlarımı arz etmek isterim .

Tezi daktilo ederken gösterdiği sabır ve itinadan dolayı Sayın Muammer ALIYAZICIOĞLU'na çok teşekkür ederim .

Ö Z E T

Bu araştırmada, temel haldeki dioksietanon molekülünün ve $\text{CH}_2\text{O}+\text{CO}_2$ ye ayrırma yüzeyinin özellikleri MINDO/3 yöntemi ile hesap edilmiştir.

İlk olarak, molekülün optimum geometrisi bulunmuştur. Geometrileri; elde edilen bu optimum parametrelerle kurulan karbondioksit ve formaldehitin , dioksietanonu oluşturmak üzere, oksijenleri arasındaki uzaklığı değiştirerek birleşme reaksiyonları incelenmiştir. Moleküllerin bu araştırmadaki sekliyle birbirlerine yaklaştırılmaları ile reaksiyonun meydana gelebileceği gösterilmiştir.

C-C bağ uzunluğu sabit tutularak, dioksietanon halkasının çarpılma açısı (θ) nın çeşitli değerleri için optimum molekül geometrileri ve bu geometrilerdeki oluşum ısıları hesap edilmiştir. $\theta=0^\circ$ deki oluşum ısısının en düşük olduğu görülmüş ve bu araştırmadaki bütün hesaplamalar $\theta=0^\circ$ için yürütülmüştür.

C-C bağı reaksiyon koordinatı seçilerek dioksietanonun karbondioksit ile formaldehite ayrırması incelenmiş ve CDC Cyber 172 elektronik hesap makinasının Callcomp grafik sistemi ile potansiyel enerji yüzeyinin grafiği elde edilmiştir.

Seçilen modelin birleşme ve ayrırma reaksiyonları sırasında CIEEL olayının meydana gelmeyeceği gösterilmiştir. Bu olayın gözlenebilmesi için dioksietanon halkasına, hidrojen atomları yerine eksi yüklü veya elektron verici bir gurubun bağlanması gerektiği anlaşılmıştır.

SUMMARY

In this work, the properties of dioxetanone molecule and the potential energy surface for its dissociation into $\text{CO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$ were computed with the MINDO/3 method.

After optimising the molecular geometry of dioxetanone, geometries of carbondioxide and formaldehyde were established using these optimised parameters, and their association to form the dioxetanone was investigated with respect to the O-O bond distance. It was shown that this association is not possible for the chosen approach of the reactants.

Varying θ , the twist angle of the four membered ring, the optimised geometry and heat of formation of dioxetanone were calculated. The total energy at $\theta=0^\circ$ was found to be the lowest. Therefore, the subsequent calculations were carried out by keeping $\theta=0^\circ$.

The dissociation of dioxetanone to the carbondioxide and formaldehyde was investigated and by choosing C-C bond distance as a reaction coordinate the potential energy surface was plotted by the CDC Cyber 172 Callcomp plot system.

It was shown that the CIEEL is impossible for the association and dissociation of this model. Hence, it was concluded that, negative charged or electron donor groups must be bound to the dioxetanone ring in order to observe CIEEL.

B Ö L Ü M . I

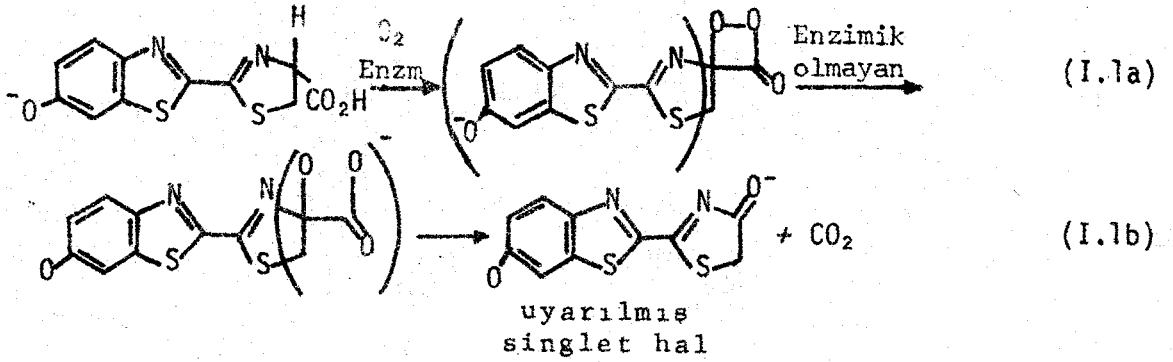
KONUNUN ÖNEMİ

I.1. G İ R İ Ş

Son on yıldan beri ateş böceklerinin, aydınlatıcı bakterilerin, mantarların, bazı deniz dibi balıklarının ve benzeri yaratıkların ışıldama mekanizmalarının esaslarını anlamaya karşı artan bir ilgi görülmektedir. Günümüz laserlerine kaynak olabileceği düşüncesi ile, bu konuda çok yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Konunun önemini ve üzerinde yapılan araştırmalara duyulan ilgiyi anlamak için bu konudaki yayınlara bakmak yeterlidir¹⁻¹⁵. Hatta konuyu büyük bir okuyucu kitlesine sunabilmek için, bilim haberi niteliğinde " Chemical and Engineering News " de bir yazı yayınlanmıştır¹⁶. Bu yazıda ateş böceklerinin ışıldama prensipleri hakkında, oldukça ilgi çekici bilgiler verilmiş ve konu bir hayli aydınlatılmıştır. İddia edildiği ve görüldüğü gibi sözü edilen ışıldama mekanizmasının^{8,6} esasının CIEEL (Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence) olduğu anlaşılmıştır. Illinois Üniversitesi profesörlerinden Dr. Gary B. Schuster çalışma arkadaşları Dr. Ja Young Koo ve Steven P. Schmidt ile birlikte organik molekülleri temel alarak CIEEL olayını formüllemişlerdir.

Böylece belli organik moleküllerin, ayrışma sırasında yeterli enerjiye sahip olabilecek şekilde, uyarılmış seviyeye nasıl geçebildikleri açıklanabilecek gibi görülmektedir.

Schuster ateş böcekleri tarafından yayınlanan ışığın meydana gelmesinde yegane etkenin lusiferin molekülü olduğunu iddia etmektedir. Lusiferin dioksietanon halkasına bağlanmış fenoksidiazol halkasını içermektedir. Dioksietanon ışık yayma reaksiyonu sırasında meydana gelmektedir. Schuster tarafından önerilen reaksiyon mekanizması (I.1) de görülmektedir.



Schuster'e göre, meydana gelen reaksiyondan da açık bir şekilde görüldüğü gibi, birinci halka sisteminden ikinci halka sistemine bir elektron kayması olmakta ve dioksietanon karbondioksit molekülünü kaybetmektedir. Karbondioksitin ayrılması sırasında meydana gelen bağ kopması, radikal anyonlar içindeki, elektronlara bir enerji pompalanmasına sebep olmakta ve pompalanan enerji ise elektronları uyarılmış seviyeye çıkarabilmek için yeterli düzeyde görülmektedir. Uyarılmış halde olan elektronlar ise temel hale dönerken bir ışık yayımlanmaktadır.

Fakat reaksiyon o kadar hızlı olmaktadır ki, verilen bu izah tarzı tamamen tahminidir. Çünkü reaksiyonun basamaklarını ayrıntıları ile gözlemenin mümkün olmadığı, yine Schuster tarafından, 16 numaralı referansta bildirilmektedir. Ancak reaksiyonun neticesinden yararlanmak sureti ile Amerikan Cyanamid şirketi (Stamford, Conn.) tarafından Cyalone ışık çubukları denilen, ticarî bir madde geliştirilmiştir. Bu ışık çubukları günlük hayatta pek çok yerde kullanılmaktadır.

Ayrıca ateş böceklerinin etkileşmeyi doğuran iletişim şekilleri Albert D. Carlson ve Jonathan Copeland tarafından laboratuvar ortamında ayrıntıları ile incelenmiştir¹⁷. Yapılan bu incelemede, iletişimin tamamen yayımlanan ışıklar vasıtası ile olabileceği kanaatine varılmıştır.

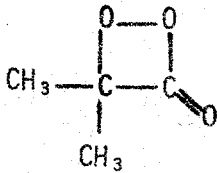
Verilen bu iki örnekten de görüleceği gibi, ışığın yayımlanma mekanizması kesin olarak anlaşılmamış olmakla beraber, deney neticeleri günlük hayatta uygulama alanı bulmaya başlamıştır.

Reaksiyonun oluşum biçimi kesin olarak anlaşıldığı takdirde, başta laserler olmak üzere, lusiferin molekülünün çok geniş bir kullanılma alanı bulacağı apaçık ortadadır. Sadece laserlere kaynak olabilmesi bakımından bile, problem incelenmeye değer bulunmuştur.

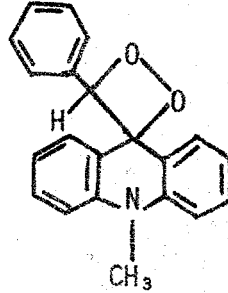
Bir numaralı reaksiyonla gösterilen ateş böceği ışık reaksiyonlarının ilk adımı biyokimyasal olduğu için, burada kuantum kimyası açısından yapılacak bir işlem yoktur. Reaksiyonun biyokimyasal olmayan ikinci adımı ise, mo-

lekülün büyüklüğü dolayısı ile, değil doğrudan hesapla (ab initio calculation) eldeki yarı ampirik yöntemlerle dahi incelenememektedir. Fakat reaksiyonu temsil edebilecek bir sistem üzerinde çalışmak ve reaksiyonun oluşu hakkında bilgiler elde etmek mümkündür. Burada üzerinde titizlikle durulması gereken konu, bu büyük sistemi temsil edebilecek olan molekülün seçilmesidir.

Model molekülün seçimi konusunda da problem üzerine eğildiğimiz günlerde yapılan yayınlar bize yardımcı olmuştur. Bu sırada İngiltere'nin Sussex üniversitesinde Frank McCapara gurubu ile Schuster'in yeni model reaksiyonlar aradıklarını ve bazı modelleri de teklif ettikleri öğrenilmiştir¹⁶. Burada bu modelleri gözden geçirmek, seçeceğimiz modeli belirlememize yardımcı olacaktır.



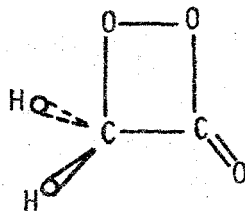
Dimetildioksietanon



9-benziliden-N-metil akridinin dioksietan şekli

(I.2)

(I.2) incelendiğinde Lusiferin, dimetildioksietanon, 9-benziliden-N-metil akridinin dioksietan şekli ve benzeri moleküllerin özellikleri ve ayrışma yüzeyleri hakkında yaklaşık bilgiler elde etmek üzere dioksietanon molekülü ve türevlerinin ele alınabileceği anlaşılmaktadır. Bu bakımdan, ileride ayrıntılı bir şekilde incelenecek olan hesaplama yöntemleri de göz önünde bulundurulurak*, reaksiyon mekanizmasının aydınlatılmasında birinci basamak olarak

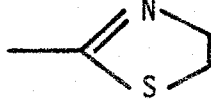


Dioksietanon

* Hesaplama yöntemleri hakkında ayrıntılı bilgi ikinci bölümde verilecektir.

molekölü seçilmiştir. Reaksiyonun tam olarak incelenebilmesi ve gerçeği daha iyi bir şekilde yansıtabilmesi için, bu model yerine, mutlaka dioksietanon türevleri seçilmelidir. Çünkü bu modelde ayrışma ürünü olarak bir aldehit oluşacaktır. Aldehitteki hidrojen atomları ise lusiferindeki gibi elektron kaynağı olarak görev yapan gruplar değildir.

Modelimizdeki hidrojen bağları yerine

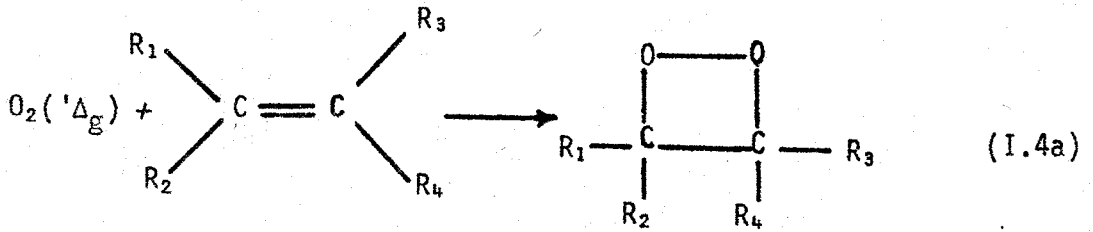


(I.3)

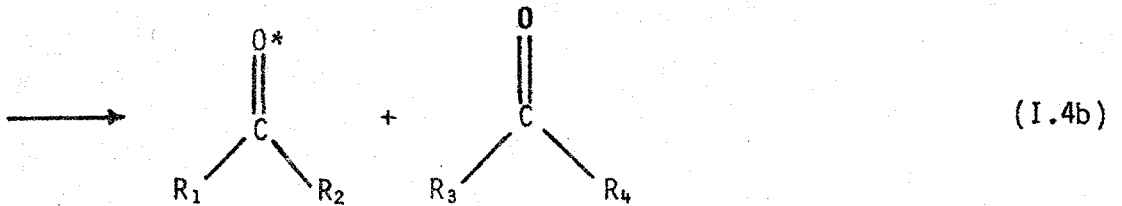
halkası bağlandığı zaman meydana gelecek olan bir model molekülün ayrışması, Ortadoğu Teknik Üniversitesi Teorik Kimya Bölümü gurubundan, H. Önder Pamuk ve Nevzat Aktekin tarafından bu çalışmanın ışığı altında incelenmektedir.

I.2. DİOKSİETANON ve TÜREVLERİ ÜZERİNDE YAPILAN DENEYSEL ÇALIŞMALAR

$O_2(^1\Delta_g)$ nin olefinlerle meydana getirdiği bir çok reaksiyon bilinmektedir¹⁸⁻²⁰. Özellikle bu reaksiyonlardan, 1,2-dioksietan meydana getirmek üzere yapılan, halkalı ekleme ilgi çekicidir²¹.



(I.4a)

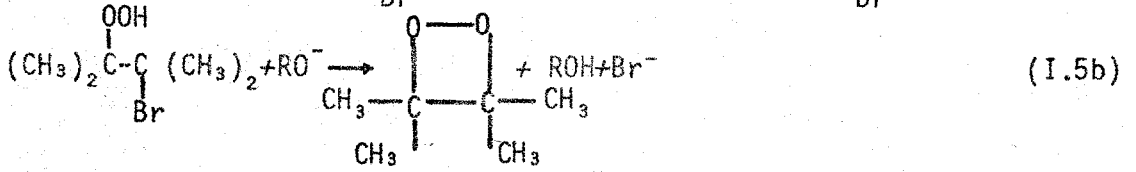
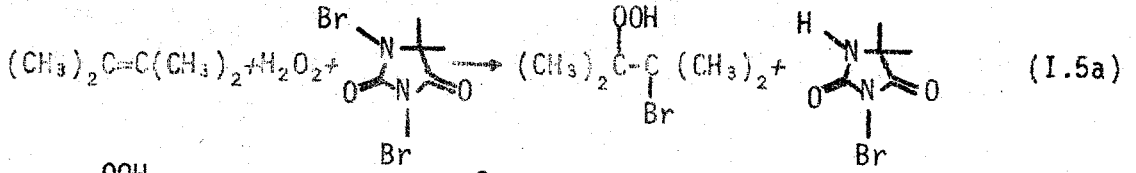


(I.4b)

Reaksiyon zinciri sonunda elde edilen ketonlardan birincisi uyarılmış halindedir. Olayın karakteristik spektrumu kaydedilmiş ve yayınlanan ışığın dalga boyunun 350-500 nm aralığına düştüğü görülmüştür. Fakat termal parçalanma gözlenmiş olmasına rağmen, bu parçalanmaya iyi bir izah tarzı bulunamadığı bildirilmiştir^{4,19}.

Nicholas J. Turro ve çalışma arkadaşları Kopecky yöntemi ile¹⁴ dioksietanon türevlerinden dioksietan elde etmeyi başarmışlardır¹⁵. Reaksiyonun oluşu

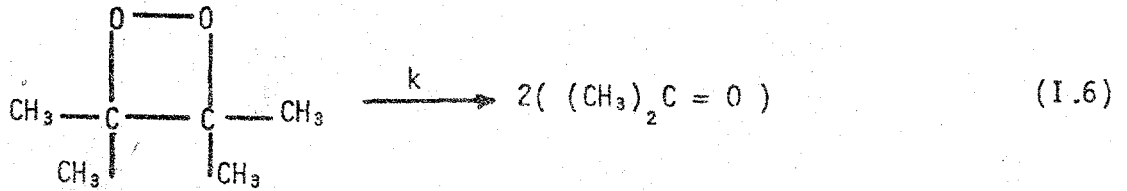
aşağıdaki gibidir :



Bundan sonra ise dioksietan (I.4b) görüldüğü gibi, birisi uyarılmış singlet halde olmak üzere, iki $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ ya ayrışır ve oda sıcaklığında lüminesans gözlenir.

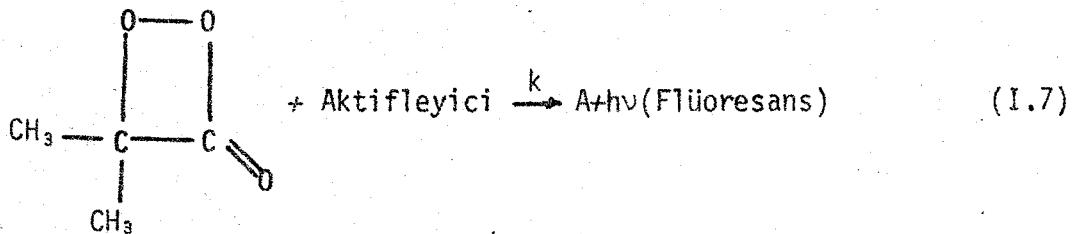
Benzer sonuçlar K.T. Alben gurubu tarafından (Yale University, New Haven Conn.) moleküler demet tekniği ile elde edilmiştir²².

Columbia Üniversitesinden (New York) Hans-Christian Steinmetzer gurubu tarafından, dioksietanon türevlerinden tetrametil-1,2-dioksietan molekülünün ayrışma mekanizması araştırılmış ve flüoresans gözlenmiştir²³.



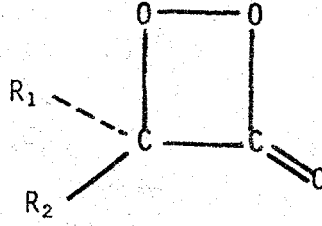
Bu çalışmada CIEEL olayından ziyade k hız sabitinin ölçülmesi üzerinde durulduğundan, lüminesans olayının ayrıntılarına girilmemiştir.

Yine Illinois Üniversitesinden (Roger Adams Laboratory Urbana, Illinois) S.P. Schmidt ve G.B. Schuster²⁴, Adam yöntemi²⁵⁻²⁷ ile hazırladıkları dimetil-dioksietanon molekülünün ayrışma reaksiyonundan flüoresans gözlemeyi başarmışlardır.



Burada A parçalanma ürünlerini göstermektedir. Reaksiyon şemasından da görüldüğü gibi elektron verici olarak metil grupları seçilmiştir.

Dioksietanon türevleri üzerinde yapılan ve flüoresans gözlenmesi ile sonuçlanan deneylerin sayısı oldukça kabarıktır. Burada bunların hepsini birden teker teker incelemek ve deney sonuçlarını yazmak sadece örnekleri arttıracaktır. Bu sebeple iki referans daha gösterilerek^{28,29}, son bir araştırma üzerinde durmak yeterli olacaktır.



(I.8)

(I.8) de görülen dioksietanon sistemi α -hidroperoksi asitlerden türetilmiş²⁷ ve çeşitli reaksiyonlarından lüminesans gözlenmiştir³⁰⁻³². Deneyler sırasında R₁=C₆H₅ ve R₂ olarak da C₆H₅ (Benzil), i-Pr (izopropil), Et (Etil), Me (Metil), C₆H₅CH₂ gibi moleküller kullanılmıştır³³. Reaksiyonlar sırasında bir ışık gözlenmesine rağmen, ışığın yayınlanma mekanizması üzerinde tahmini açıklamalar yapılmış fakat kesin bir sonuca varılamamıştır.

Dioksietanon türevleri üzerinde yapılan pek çok deneyde, bizim burada verdiğimiz örneklerden de görüldüğü gibi, yayınlanan ışığın meydana geliş şekli hakkında kesin bir açıklama yapılamamıştır. İşte bu sebeple dioksietanon üzerinde hesaplamalara başlanmıştır.

B Ö L Ö M . I I

HESAPLAMA YÖNTEMLERİ VE MINDO/3

II.1. G İ R İ Ş

Fiziksel ve kimyasal özelliklerinin ölçülebileceği kadar bir zaman aralığında, belirli kuvvetlerin etkisi altında, bir arada bulunabilen atom topluluklarına kuantum kimyasında molekül denilmektedir³⁴. Bu tanım gereğince CH₄, O₄ ve H₂ kuantum kimyacıları için birer moleküldürler. Burada karşılaşılan en önemli sorulardan birisi, şüphesiz, atomların molekül içerisinde bir arada nasıl durabildiklerinin tanımlanması olmalıdır. Her molekül belirli sayıda atomlardan oluştuğuna göre, içinde, belirli sayıda çekirdek ve elektronlar vardır. Bu yüklü taneciklerin etkileşmesi sonucu çekirdeklerin özel bir şekilde dizilişi ve elektronların çekirdeklerin kurduğu çatı çevresinde dağılımı ile molekül belirli bir şekil almaktadır. O halde bir molekülün özelliklerini hesaplamak istiyorsak onu, içerdiği yüklü tanecikler arasındaki etkileşme problemi olarak ele almak gerekir. Bu özelliklerin hesaplanmasında başlangıç noktası olarak

$$H_T \Psi = E \Psi \quad (II.1)$$

Schrödinger eşitliği alınır³⁵. Burada H_T relativistik olmayan toplam Hamilton işlemcisi, E sistemin toplam enerjisi ve Ψ da sistemi tanımlayan dalga fonksiyonudur.

(II.1) de verilen Hamilton işlemcisinin açık ifadesi, herhangi bir molekül sistemi için, moleküldeki bütün etkileşmelerizgöz önüne alınarak yazılırsa toplam Hamiltonian olarak

$$H_T = \sum_{A < B} \sum \frac{Z_A Z_B e^2}{r_{AB}} - \sum_A \sum_i \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} + \sum_{i < j} \sum \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_i \frac{h^2}{8\pi^2 m_i} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{h^2}{8\pi^2 m_A} \nabla_A^2 \quad (II.2)$$

elde edilir. Burada A ve B çekirdek merkezlerini, i ve j elektronları; ilk terim çekirdekler, ikinci terim çekirdekler ile elektronlar, üçüncü terim elektronlar arasındaki etkileşimleri ve son iki terimde sırasıyla elektronlar ile çekirdeklerin kinetik enerjilerini göstermektedir⁶².

Çekirdeklerin kütleleri, elektronlarıkiyle kıyaslandığında, çok büyük olduğundan çekirdeklerin konumlarında gözlenebilir bir değişiklik oluncaya kadar elektronlar molekülün çevresinde pekçok defa dönerler. Born - Oppenheimer yaklaştırmasına⁷⁰ göre çekirdekler hareketsiz kabul edilirse toplam Hamiltonian elektronik ve nükleer kısımlara ayrılabilmekte, böylece çekirdeklerin her bir konumu için elektronik dalga fonksiyonu elde edilebilmektedir.

Fakat en basit molekül sistemi olan hidrojen molekülü iyonu, H_2^+ , hariç moleküller için elektronik Schrödinger eşitliğinin tam çözümü çok güç, hatta imkansız hale gelmektedir. Bu sebeple pratikte yaklaşık çözüm yöntemleri kullanılmaktadır.

Aşağıda en çok kullanılan yaklaşık yöntemlerden, dioksietanon molekülünün özelliklerinin ve ayrışma yüzeyinin hesaplanmasında kullanılan, MINDO/3 yönteminin anlaşılabilmesi için gerekli bilgiler verilecektir.

II.2.1. HARTREE-FOCK'UN ÖZUYUMLU ALAN YÖNTEMİ (HF-SCF)

Coulson'a³⁶ göre kuantum mekanikçileri " Yarı ampirikçiler " ve "Doğrudan hesapçılar" diye iki guruba ayrılmaktadır.

Doğrudan hesaplama yoluyla ilk hassas çalışmalar Fock³⁷ ve Slater³⁸ tarafından yapılmıştır. Fock ve Slater 1930 yılında, birbirlerinden habersiz bir şekilde, Hartree yöntemine³⁹ ek olarak Pauli dışarlama ilkesini⁴⁰ de sağlayan yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Günümüzde bu yöntem "Hartree - Fock'un Özuyumlu Alan Yöntemi (HF-SCF)*" veya kısaca "Hartree-Fock (HF)" yöntemi olarak bilinir. HF yönteminin 1951 yılında Roothaan⁴¹ ve Hall⁴² tarafından moleküllere uygulanmaya başlanması, doğrudan hesapçılar için bir dönüm noktası olmuştur. Roothaan tarafından moleküllere uygulanmış olan HF yöntemi, bu çalışmada, Pamuk³⁴ ve Pilar⁴³ tarafından verilen şekli ile incelenecektir. Kolaylık olsun diye de sadece kapalı kabuk sistemleri üzerinde durulacaktır.

* Hartree-Fock Self Consistent Field

II.2.2. ÇOK ELEKTRONLU SİSTEMLERİN DETERMINANTLI DALGA FONKSİYONLARI

Molekül yörüngemsi teorileri moleküldeki herhangi bir elektronun, hareket ve özelliklerinin, bir molekül spin yörüngemsi (MSY) ile gösterilebileceği esasına dayanmaktadır. Bu durumda N elektronlu bir molekülde, N tane işgal edilmiş MSY bulunacak demektir.

Bu MSY'lerinden kurulmuş olan sistemin dalga fonksiyonuna permütasyon işlemcisini uyguladığımız zaman, elektronlara N tane permütasyon yaptırarak, onu bir determinant haline koymaktadır (Ayrıntılı bilgi için 34 ve 43 numaralı referanslara bakınız). İlk defa Slater⁴⁴ MSY'leri bir determinant şeklinde yazılırsa Pauli dışarlama ilkesinin sağlanacağını ve meydana gelen fonksiyonun bütün molekülün dalga fonksiyonu olarak kullanılabileceğini gösterdiği için dalga fonksiyonunu temsil eden determinanta, Slater determinanı denilmektedir. Eğer MSY'leri birleşmiş-dik (Orthonormalized) fonksiyonlar ise

$$\int \psi_i^*(k) \psi_j(k) d\tau = \langle \psi_i(k) | \psi_j(k) \rangle = \delta_{ij} \quad (II.3)$$

sartını sağlayacaklardır. Burada δ_{ij} Kronecker delta sembolü olup

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i=j \\ 0 & i \neq j \end{cases}$$

değerine sahiptir. (II.3) deki integralin $\langle \psi_i(k) | \psi_j(k) \rangle$ şeklinde gösterilmesine, "Dirac Gösterimi" denilmektedir⁴⁵.

Eğer MSY'lerinin MY'leri ve spin kısımları birleşmiş-dik fonksiyonlar ise, bunlardan kurulan, toplam dalga fonksiyonu da birleşmiş olacaktır. Bunu

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1 \quad (II.4)$$

ile gösterebiliriz. (II.4) de verilen dalga fonksiyonu antisimetrikleştirilmiş çarpım şeklindedir^{41,48} ve sembolik olarak

$$|\psi\rangle = A|1,2,3,\dots,N\rangle \quad (II.5)$$

şeklinde gösterilmektedir.

Dalga fonksiyonu bir tek Slater determinanı ile verilen herhangi bir molekülün enerjisi, Hamilton işlemcisinin bu fonksiyon yardımı ile elde edi-

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (II.6)$$

ortalama değeri olacaktır. 2n elektronlu bir sistem için bu ifade, antisimetrikleştirme işlemcisinin özelliklerinden yararlanılarak veya bir ve iki elektron işlemcilerinin ortalama değerleri cinsinden yazılıp gerekli işlemler yapıldıktan sonra, determinantlı dalga fonksiyonu kullanılarak

$$E = 2 \sum_{k=1}^n \epsilon_k^0 + \sum_{k,z}^n (2J_{kz} - K_{kz}) \quad (II.7)$$

şeklinde yazılabilmektedir (Ara işlemler için 34 ve 43 numaralı referanslara bakınız). (II.7) de toplamalar MY'leri üzerinden yapılmaktadır ve J_{kz} Coulomb itme integrali, K_{kz} ise takas integralidir. Antisimetrikleştirmeden doğan takas integrali artı değerli olup, karşılığı olan Coulomb itme integralinden daima küçüktür^{4,6} ve klâsik mekanikte bir karşılığı yoktur.

II.2.3. HF ENERJİ İFADESİNİN ELDE EDİLMESİ

MY'lerinin kesin ifadesi bilinseydi, toplam dalga fonksiyonu kurulur ve (II.7) eşitliği ile molekülün enerjisi kolayca hesap edilebilirdi. MY'lerinin kesin ifadeleri bilinmediğinden, bunlar bazı parametrelere bağlı yaklaşık fonksiyonlar olarak alınıp ve değişim yöntemi ile en düşük enerji değerini veren dalga fonksiyonu aranmaktadır. HF yönteminde dalga fonksiyonları değiştirilirken, MY'lerinin birleşmiş-dik cümle özelliğini koruyabilmek için

$$J = 2 \sum_{k=1}^n \epsilon_k^0 + \sum_{k,z}^n (2J_{kz} - K_{kz}) - \sum_{k,z}^n \lambda_{kz} (\langle \phi_k | \phi_z \rangle - \delta_{kz}) \quad (II.8)$$

fonksiyonelinin değişimini sıfır yapan dalga fonksiyonları aranmaktadır. Bu eşitlikteki λ_{kz} lere Langrange çarpanları (Lagrangian multipliers) denilmektedir. J fonksiyonelinin değişimini sıfıra eşitleyip ara işlemler tamamlanırsa Langrange çarpanlarının hermitik bir matrisin elemanları olduğu

$$\lambda_{kz}^* = \lambda_{kz}$$

sonucuna varılmaktadır. Toplam HF enerji ifadesi olarak da

$$E_{HF} = 2 \sum_{k=1}^n \epsilon_k^0 + \sum_{k,z} (2J_{kz} - K_{kz}) = \sum_{k=1}^n (\epsilon_k^0 + \epsilon_k) \quad (II.9)$$

eşitliği bulunmaktadır.

Roothan yönteminde^{4,1} birleşmiş-dik olma şartı olmayan bir $\{ \chi_p \}$ temel fonksiyonlar cümlesi seçilerek, MY'leri bu cümlelerin elemanları cinsinden seriye açılmaktadır. Eğer tam temel cümle (complete basis set) kullanılırsa, $\{ \phi_k \}$ tam olarak veriliyor demektir. Fakat uygulamada kırpılmış temel cümle (truncated basis set) denilen belirli sayıda, söz gelimi, m elemana sahip bir cümle kullanılmaktadır. Gerekli işlemler anlatılan sırada yapılırsa

$$\underline{F} \underline{C}_k = \epsilon_k \underline{S} \underline{C}_k \quad (II.10)$$

eşitliği elde edilmektedir. Burada \underline{F} HF işlemcisi olup açık ifadesi

$$\underline{F} = h_{\mu}^0 + \sum_z (2J_z - K_z) \quad (II.11)$$

ile verilmektedir. Ayrıca \underline{C}_k katsayılar ve \underline{S} bindirme (overlap) integrali matrisleri, ϵ_k ise k yörüngesinin enerjisidir. (II.10) eşitliği daha genel olarak

$$\underline{F} \underline{C} = \underline{\epsilon} \underline{S} \underline{C} \quad (II.12)$$

şeklinde yazılabilmektedir. Bu denklemin çözümü

$$\det(\underline{F} - \underline{\epsilon} \underline{S}) = 0 \quad (II.13)$$

secular determinantının kökleri bulunarak yapılmaktadır. \underline{F} matrisi \underline{C}_k özvektörlerine bağlı olduğundan (II.13) determinantı doğrusal değil (nonlinear) dir. Çözümü de ancak aşağıda tarif edildiği gibi tekraralama (iteration) yöntemi ile yapılabilmektedir.

- İlk olarak bilinen bir $\{ \underline{C}_k \}$ özvektörler cümlesi seçilmekte,
- Sonra J_k ve K_k hesaplanarak bunlar vasıtasıyla \underline{F} matrisi hesaplanmakta,
- Bilinen \underline{F} matrisi kullanılarak (II.10) eşitliğinin çözümünden ϵ_k

değerleri bulunmakta,

d) F matrisi ve ϵ_k değerleri yardımı ile (II.12) eşliğinden yeni bir $\{ \underline{\phi}_k \}$ özvektörler cümlesi seçilmekte,

e) Yukarıdaki işlemlere arka arkaya bulunan iki enerji değeri, belirli bir hassasiyet sınırı içinde, birbirlerinin aynısı oluncaya kadar devam edilmektedir.

Tekrarlama işlemine katsayılar kendileri ile uyumlu oluncaya kadar devam edildiği için bu yönteme " Üzuyumlu Alan, SCF " yöntemi denilmektedir.

II.2.4. S O N U Ç

Aşağıda sıralanan sebeplerden dolayı SCF yöntemi, dioksietanon molekülünün özelliklerinin ve ayrışma yüzeyinin hesaplanması için uygun bir yöntem değildir.

1. RHF (Roothaan-Hartree-Fock) yöntemi moleküllere uygulandığı zaman, kırılmış temel cümle olarak, molekülü oluşturan atomların yörüngemleri kullanılmaktadır. Bu halde $\underline{F} \underline{\phi}'_k = \epsilon_k \underline{\phi}'_k$ eşitliğini elde etmek için yapılacak işlemler çok güçleşmektedir. Çünkü J_{kz} ve K_{kz} integralleri atomik yörüngesi (AY)'ler cinsinden ifade edilince, ortaya

$$\langle \chi_p \chi_q | g_{12} | \chi_r \chi_s \rangle$$

gibi çok merkezli integraller çıkmaktadır. Temel cümlelerin eleman sayısı, m , arttıkça bu integrallerin sayısı da artmaktadır. Bu integrallerin hesabı ise oldukça güç olmaktadır. Sözgelimi, benzen molekülünün pi-elektron sisteminde iki merkezli Coulomb integralinin IBM-7040 DCS(Direct Coupled System) elektronik hesap makinası (EHM) ile hesabı birkaç dakika zaman almıştır⁴⁷.

Üç ve dört merkezli integrallerin çok daha fazla zaman alacağı apaçık ortadadır. Bu yüzden üç ile dört merkezli integraller Mulliken yaklaştırma - sıyla⁴⁸ bir ve iki merkezli integrallere indirgenerek hesaplanmaktadır.

2. HF yönteminde ortalama bir potansiyel kullanıldığı için elektronların, birbirlerinin etki alanına girdikleri zaman birbirlerinden kaçınarak, enerjiyi mümkün olduğu kadar düşürme eğilimleri gözönünde tutulmamıştır. Dolayısıyla HF enerjisi bağıl olmayan enerjiden daha yukarıda olmaktadır. Bu ikisi arasındaki farka kaçınım enerjisi⁴⁹ denilmekte ve kaçınım enerjisinin de ayrıca hesaplanması gerekmektedir.

3. HF-SCF hesaplamaları çok fazla zaman aldığından ekonomik olmadığı gibi, çok geniş hafızalı EHM' na ihtiyaç göstermektedir*.

II.3. YARI AMPİRİK HESAPLAMA YÖNTEMLERİ ve MINDO/3

Hesaplamalar için kullanılacak yöntemin seçilmesinde temel düşünce ; yöntem yeter derecede kullanışlı, ucuz ve güvenilir midir değil midir olmuştur.

Doğrudan hesaplama yönteminin yukarıda sayılan sakıncalarından dolayı, bizim projemiz için, en uygun çözümün yarı ampirik yöntemlerle gerçekleştirilebileceği anlaşılmıştır.

Seçilen yöntemde Hückel yaklaşımasında⁵⁰⁻⁵² olduğu gibi, farklı moleküller için farklı parametrelere ihtiyaç duyulmaması ve bir molekülün farklı özelliklerini hesaplamak için de farklı parametrelerin kullanılmaması gerekmektedir. Aksi takdirde yapılan hesaplamalar pekaz bir mana ifade edecektir. Her farklı molekül için farklı parametreler ve molekülün farklı özelliklerinin hesabı için yine farklı parametreler seçilerek geliştirilen yarı ampirik yöntemler, uygulamada, iyi neticeler vermediğinden^{53,54} Pople ve arkadaşları⁵⁵⁻⁵⁹ üç yeni yaklaşım denemişlerdir.

II.3.1. NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap)

Bunlardan birincisi NDDO olmuştur. Bu yöntemde sadece komşu iki atom arasındaki diferensiyel bindirme integralleri ihmal edilmiştir⁶⁰ ki fena bir yaklaşım değildir. Fakat formüllendirilmeye başlanıldığı zaman, parametrelerin seçimi hiç beklenilmedik şekilde çok zor bir problem olarak ortaya çıkmıştır⁶¹. Ayrıca NDDO hesaplamaları çok yavaş olmakta ve pekçok sayıdaki Coulomb itme integrallerinin EHM hafızasında fazlaca yer kaplaması, büyük problemler ortaya çıkarmaktadır.

* HF yöntemi ve uygulamaları hakkında, daha geniş bilgi için, 43 ve 41 numaralı referanslara bakınız.

14
II.3.2. CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap)

İkinci yaklaşım olarak CNDO denenmiştir⁵⁵⁻⁵⁷. Bu yöntemde, adından da anlaşılacağı gibi, bütün diferensiyel bindirme integralleri ihmal edilmiştir. Bu yüzden molekülün singlet ve triplet halleri için yapılan CNDO hesaplamalarından aynı sonuçlar elde edilmektedir. Oysa bu araştırmada lüminesans olayı da inceleneceğinden, özellikle bu çalışma için, CNDO uygun bir hesaplama yöntemi olmayacaktır.

II.3.3. INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap)

Son yaklaşım olarak INDO denenmiştir. INDO ile CNDO arasındaki en önemli fark INDO'nun bir merkezli takas integrallerini içermesinden doğmaktadır. Bir merkezli takas integrallerini içerdiği için de, INDO ile yapılan hesaplamalarda molekülün singlet ve triplet hallerini birbirinden ayırmak mümkün olmaktadır. Bu yöntemin tek mahzurlu tarafı parametrelerinin, LCAO-SCF (Linear Combination of Atomic Orbitals-SCF) hesaplamalarının sonuçlarına dayanılarak seçilmesidir. Bu ise INDO ile elde edilen sonuçların deneysel değerlerden sapma göstermesine sebep olmaktadır⁵⁸.

II.4. MINDO/3 (Modified INDO)

Son yıllarda Dewar ve arkadaşları, INDO yönteminin parametreleştirilmesini değiştirerek, MINDO/3 adı ile daha iyi sonuçlar veren yeni bir yöntem geliştirmişlerdir^{61,63,64}.

Yöntem halihazırda on farklı atoma sahip herhangi bir molekülün özelliklerini hesap edebilecek şekilde parametrelendirilmiştir⁶². Parametrelerin sayısı, 93'ü atomik ve 66'sı moleküler olmak üzere, 159 tanedir.

Oluşum ısısı (Heat of Formation (H_f)), iyonlaşma potansiyeli, dipol momenti, serbest radikallerin kararlılığı, reaksiyon ısısı gibi molekül özelliklerinin hesaplanmasından elde edilen sonuçlar deneysel değerlerle karşılaştırılmış ve aradaki uygunluğun son derece güzel olduğu görülmüştür. Bu verilerin bir kısmı^{62,65-68} numaralı referanslarda verilmiştir. Deney ve hesap

sonuçlarının kıyaslanabilmesi için bazı değerler Çizelge (II.1) de gösterilmiştir⁶².

Çizelge(II.1)MINDO/3 ile Hesap Edilen Oluşum Isıları ve Molekül Geometrilere

Bileşik	ΔH_f , kkal/mol Hesap(Deney)	Bağ Uzunluğu (A)Hesap (Deney)	Bağ Açısı (Derece) Hesap (Deney)
Etan	-19.8(-20.2)	C-H, 1.108(1.107) C-C, 1.486(1.532)	CCH, 112.8(111.1)
trans-2-büten	- 6.3(- 3.0)	C ¹ -H, 1.111 C ² -H, 1.103 C ¹ -C ² , 1.464(1.520) C ² -C ³ , 1.346(1.339)	CCC, 129.6(123) HC ¹ C ² , 114.3 HC ² C ³ , 117.9
trans-bütadiyen	31.9(26.1)	C-H, 1.099(1.093) C ¹ -C ² , 1.330(1.342) C ² -C ³ , 1.464(1.463)	CCC, 131.0(123.6)
Allen	42.0(45.9)	C-H, 1.099(1.087) C-C, 1.311(1.308)	HCC, 118.4(118.2)
Asetilen	57.8(54.3)	C-H, 1.076(1.059) C-C, 1.191(1.205)	
Sayklopentan	-29.9(-18.4)	C-H, 1.111(1.114) C-C, 1.522(1.546)	
Sayklopentadiyen	41.7(39.4)	C ¹ -H, 1.116 C ² -H, 1.103 C ³ -H, 1.102 C ¹ -C ² , 1.515(1.509) C ² -C ³ , 1.352(1.342) C ³ -C ⁴ , 1.492(1.469)	C ² C ³ C ⁴ , 109.2(109.4) C ² C ¹ C ⁵ , 103.6(102.8)
Küban	139.8(148.7)	C-H, 1.107 C-C, 1.564(1.551)	
Benzen	28.8(19.8)	C-H, 1.102(1.084) C-C, 1.398(1.397)	
Toluen	23.5(12.0)	C ¹ -C ² , 1.413(1.392) C ¹ -C ⁷ , 1.490(1.51)	

İkinci ve üçüncü sıranın heteroatomlarını içeren moleküller üzerinde yapılan hesaplamalardan da çok iyi sonuçlar alınmıştır. Bu değerlerin bazıları Çizelge (II.2) de verilmiştir⁶².

Çizelge(II.2) Heteroatomları İçeren Moleküller İçin MINDO/3 ile Hesap Edilen Oluşum Isıları ve Molekül Geometrileri

Bileşik	ΔH_f , kkal/mol Hesap(Deney)	Bağ Uzunluğu (Å) Hesap(Deney)	Bağ Açısı (Derece) Hesap(Deney)
Etilamin	-14.8(-11.3)	C ² -H, 1.110 C-C , 1.507(1.540) C-N , 1.425(1.470) C-H , 1.031	
Piridin	34.1(34.6)	C ¹ -H, 1.114(1.084) C ² -H, 1.105(1.081) C-H , 1.107(1.077) C ¹ -C ² , 1.407(1.395) C ² -C ³ , 1.406(1.394) C-N , 1.335(1.340)	
Anilin	17.9(20.7)	C ¹ -C ² , 1.426 C ² -C ³ , 1.398 C ³ -C ⁴ , 1.402 C-C , 1.409(1.392) C-N , 1.394(1.431)	
Formaldehit	-25.5(-25.9)	C=O , 1.180(1.210)	
Aseton	-53.2(-51.9)	C-H , 1.111(1.086) C-C , 1.505(1.515) C=O , 1.208(1.215)	CCO, 121.3(121.7) HCC, 112.8(110.1)
Metildisülfid	- 6.3(-5.6)	C-S , 1.742(1.780) S-S , 2.087(2.040)	CSS, 110.7 HCS, 111.3

MINDO/3 yöntemi ile bu kadar iyi sonuçlar elde edilmesinin sebepleri şöyle özetlenebilecektir :

- a) Parametreler deneysel verilere dayanılarak seçilmiştir,
- b) g_{ij} ve h_{ij} (anlamları için (II.4.1)'e bakınız) Oleari yöntemiyle⁶⁹ birbirlerinden bağımsız olarak hesaplanmışlardır,
- c) Herhangibir yörüngemsi yaklaştırmada, aslı Coulomb elektron kaçınım terimlerinin ihmali gözönünde bulundurulmuştur.
- d) RHF hesaplamalarından MINDO/3 türetilirken, yapılan yaklaşımlardan, gelebilecek hatalar çok iyi hesap edilmiştir,
- e) Atomlara ayrışma enerji (atomization energy) sinin hesaplandığı eşitliklerden gelebilecek hatalar, ölçülen atomlarına ayrışma ısıları (heat of atomization) ile karşılaştırılarak, düzeltilmeye çalışılmıştır,
- f) MINDO/3 ün parametrelendirilmesinde de görüleceği gibi, bu yöntem bir merkezli takas integrallerini içerdiğinden, molekülün singlet ve triplet halleri arasındaki farkı gayet iyi vermektedir.
- Yukarıda sıralanan çok önemli sebeplerden dolayı, bu araştırmanın konusu olan, dioksietanon molekülünün özelliklerinin ve ayrışma yüzeyinin hesaplanması için en uygun yöntem olarak MINDO/3 seçilmiştir.

II.4.1. MINDO/3 ÜN PARAMETRELENDİRİLMESİ

Koordinat sisteminin seçiminden bağımsız hesaplamalar yapabilmek için, INDO da olduğu gibi MINDO/3 te de, m atomunun i. yörüngemsi ile n atomunun k. yörüngemsi arasındaki bütün itme integrallerini (ii,kk) ortak bir γ_{mn} değerine ayarlamak gerekmektedir⁵⁸. Bu işlemler sırasında bir merkezli itme integralleri, g_{ik} lar, kendi özelliklerini koruyacaklardır. m atomunun i. yörüngemsisindeki bir elektron ile n atomunun çekirdeği arasındaki çekim kuvveti (V_{in}), C_n çekirdeğin yükü olmak üzere

$$V_{in} = - C_n \gamma_{mn} \quad (II.14)$$

ile verilecektir. Bu yaklaşıma yardımı ile HF işlemcisine ait MINDO/3 ün F matrisi

$$F_{ii} = U_{ii} + 0.5q_i g_{ii} + \sum_{k \neq i}^m q_k (g_{ik} - 0.5h_{ik}) - \sum_{n \neq m} \gamma_{mn} (C_n - \sum_k^n q_k) \quad (II.15)$$

$$F_{ik}(mm) = 0.5p_{ik} (3h_{ik} - g_{ik}) \quad (II.16)$$

$$F_{ik}(mn) = \beta_{ik}^C - 0.5p_{ik}Y_{mn} \quad (II.17)$$

şeklinde yazılabilecektir. Bu eşitliklerde g_{ik} bir merkezli Coulomb integrali, h_{ik} takas integrali, β_{ik}^C iki merkezli bir elektron takas integrali (çekirdek rezonans integrali), U_{ij} i. elektronun toplam kinetik ve potansiyel enerjileri, q_i (aynı zamanda q_k) i. yörüngesinin elektron dağılımı, p_{ik} da i. ve k. yörüngesiler arasındaki bağ derecesidir (tek bağ ve çift bağ gibi). (II.16) eşitliği m atomunun i. ve k. yörüngesileri arasındaki köşegen olmayan elemanları; (II.17) ise m ve n atomlarının yörüngesileri arasındaki köşegen olmayan elemanları göstermektedir.

Molekülün toplam enerjisi, E_{ez} sistemin toplam elektronik ve E_C çekirdekler arasındaki toplam itme enerjileri olmak üzere,

$$E_{top} = E_{ez} + E_C = E_{ez} + \sum_{m>n} \sum C R_{mn} \quad (II.18)$$

eşitliği ile verilecektir. Burada CR_{mn} ; m ve n atomlarının çekirdekleri arasındaki potansiyel enerjidir.

Bir molekülün atomlarına ayrışma enerjisi, molekül ile molekülü meydana getiren atomların enerjileri arasındaki fark olarak tarif edilmektedir. Bu yöntemde molekülün atomlarına ayrışması için gerekli parametreler, deneysel olarak tayin edilen, oluşum ısıları gözönüne alınarak bulunmaktadır. Parametrelendirme işlemi sırasında gözönüne alınan, biribirinden farklı, on atomun 25 °C deki oluşum ısıları Çizelge (II.3) te verilmiştir. Molekülün kinetik

Çizelge (II.3) Gaz Halindeki Atomların Oluşum Isıları

Element	ΔH_f (kcal/mol)	Element	ΔH_f (kcal/mol)
H	52.102	F	18.86
B	135.7	Si	106.0
C	170.89	P	79.8
N	113.0	S	65.65
O	59.559	Cl	28.95

enerjisi de parametrelendirilme işlemi sırasında dikkate alınmaktadır.

MINDO/3 çalışmalarının esasları Pariser ve Parr'ın⁷¹ çalışmalarına dayanmaktadır. Herhangibir atom için uygun olan düzeltmeler, bu atom ve iyonlarının enerjilerini spektroskopik verilere göre ayarlayarak yapılmaktadır. Bu

yolla elde edilen bir merkezli integraller (Çizelge (II.4)) bir molekül hesaplamasında kullanılırsa, çekirdek yakınındaki bir elektron çifti için kaçınım tesirleri otomatik olarak halledilmiş olmaktadır.

Çizelge(II.4) MINDO/3 deki Bir Merkezli Integraller (eV)

Integral	H	B	C	N	O	F	Si	P	S
U_s	-12.505	-33.61	-51.79	-66.06	-91.73	-129.86	-39.82	-56.23	-73.39
U_p		-25.11	-39.18	-56.40	-78.80	-105.93	-29.15	-42.31	-57.25
g_{ss}	12.848	10.59	12.23	13.59	15.42	16.92	9.82	11.56	12.88
g_{pp}		8.86	11.08	12.98	14.52	16.71	7.31	8.64	9.90
g_{sp}		9.56	11.47	12.66	14.48	17.25	8.36	10.08	11.26
$g_{pp'}$		7.86	9.84	11.59	12.98	14.91	6.54	7.68	8.63
h_{sp}		1.81	2.43	3.14	3.94	4.84	1.32	1.92	2.26
$h_{pp'}$		0.50	0.62	0.70	0.77	0.90	0.38	0.48	0.54

Uzun menzilli kaçınımlar, elektron itme integrallerini çekirdekler arası uzaklığın uygun bir fonksiyonuna eşitliyerek (sözgelimi $R_{mn} \rightarrow 0$) hesaplanmaktadır. Böylece integral, kendisine karşılık gelen m ve n atomlarının bir merkezli integrallerinin ortalama değerine yaklaşmaktadır. MINDO/3 de iki merkezli integrallerden sadece γ_{mn} ler vardır. Bunlar da R_{mn} ye bağlı olan fonksiyonlar ile gösterilebilmektedir. Öyle ki $R_{mn} \rightarrow 0$ olursa, f_1 de

$$\gamma_{mn} = f_1(R_{mn}) \quad (II.19)$$

m ve n atomlarının bir merkezli Coulomb integralleri olan g_{ik} nin ortalama değerine yaklaşacaktır.

Bu yaklaşım kullanılırken, önce integraller için teorik değerler kullanılarak molekülün yörüngemleri sonra da ampirik değerlerle toplam elektronik enerji hesap edilmektedir. Kaçınımdan dolayı, elektron itmelerindeki değişikliğin elektron dağılımı üzerinde pek az etkisi olmaktadır.

MINDO/1⁶³ ve MINDO/2⁶⁴ de g_{ik} ile h_{ik} integrallerinin bir merkezli olanları, Pople yöntemi⁵⁸ ile, Slater-Condon parametrelerinden bulunmuştur. Daha sonra Oleari yöntemini⁶⁹ temel alarak MINDO/3⁷² geliştirilmiştir. Bu yöntemde göre g_{ij} ve h_{ij} integralleri birbirlerinden bağımsız olarak hesaplanmaktadır.

(II.19) eşitliğindeki f_1 fonksiyonu için çeşitli şekiller teklif edilmiştir. Ancak bu araştırmada f_1 in, ilk defa Dewar ile Sabelli⁷³⁻⁷⁵ tarafından teklif edilip yine onlar tarafından Pople yöntemi⁷⁶⁻⁷⁷ ile π yörüngem-sileri hesaplamalarında kullanılan ve daha sonra da Klopman⁷⁸⁻⁷⁹ tarafından bütün değerlik elektronları hesaplamalarına kadar genişletilerek Baird ile Dewar⁶³ tarafından MINDO/3 için ayarlanan şekli gözönüne alınacaktır. Bu halde

$$\rho_m = \frac{e^2}{\bar{g}_m} \quad (II.20)$$

$$\rho_n = \frac{e^2}{\bar{g}_n}$$

olmak üzere

$$\gamma_{mn} = e^2 (R_{mn}^2 + 0.25 (\rho_m + \rho_n)^2)^{-\frac{1}{2}} \quad (II.21)$$

ile verilecektir. Burada \bar{g}_m ve \bar{g}_n sırasıyla m ve n atomlarının bir merkezli Coulomb integralleri olan g_{ij} nin ortalama değerleridir. (II.20) ve (II.21) ile verilen değerler π yaklaşımasında çok iyi sonuçlar vermişlerdir⁸⁰⁻⁸².

Rudenberg⁸³ bağlanma enerjisine en büyük katkının β_{ik}^C teriminden geldiğini, Mulliken⁸⁴⁻⁸⁵ β_{ik}^C teriminin kendisine karşılık gelen bindirme integrali, S_{ik} ve iyonlaşma potansiyellerinin toplamı $(I_k + I_i)$ ile orantılı olması lazım geldiğini göstermişlerdir. Buna göre β_{ik}^C için en uygun fonksiyon olarak

$$\beta_{ik}^C = S_{ik} (I_i + I_k) f_2 (R_{mn}) \quad (II.22)$$

şekli seçilmiştir⁶¹. Bu eşitlikteki f_2 çekirdekler arası uzaklığın bir fonksiyonudur⁵⁵⁻⁵⁷ ve çeşitli parametreler içermektedir.

m ve n atomlarının çekirdekleri arasındaki etkileşme, iki nokta yük arasındaki itme kuvvetine eşitlenmektedir. Bu kuvvet CR_{mn} ile gösterilirse

$$CR_{mn} = C_m C_n \left(\gamma_{mn} + \left(\frac{e^2}{R_{mn}} - \gamma_{mn} \right) f_3 (R_{mn}) \right) \quad (II.23)$$

eşitliği yazılabilmektedir. Burada f_3 , görüldüğü gibi, R_{mn} nin fonksiyonudur ve

$$f_3 = \left\{ \begin{array}{l} 0 \quad R_{mn} \rightarrow \infty \\ 1 \quad R_{mn} \rightarrow 0 \end{array} \right\}$$

değerlerini almaktadır. Bu çalışmada f_2 ve f_3 için Dewar ile Klopman⁶⁴ in teklif ettikleri

$$f_2 = \beta_{xy} \quad (II.24)$$

$$f_3 = \exp(-\alpha_{xy} R_{mn}) \quad (II.25)$$

fonksiyonları kullanılmıştır. Burada β_{xy} ile α_{xy} ; x ve y atomları için karakteristik parametreler olup çeşitli atom çiftleri için değerleri sırası ile Çizelge (II.5) ve Çizelge (II.6) da verilmişlerdir.

Çizelge(II.5) Rezonans İntegralleri için, β_{xy} , MINDO/3 Parametreleri

Atom Çifti	Parametre	Atom Çifti	Parametre	Atom Çifti	Parametre	Atom Çifti	Parametre
HH	0.244770	HCl	0.231643	CO	0.464514	NF	0.205347
HB	0.185347	BB	0.151324	CF	0.247494	OO	0.659407
HC	0.315011	BC	0.250034	CSi	0.411377	OF	0.334044
HN	0.360776	BN	0.310959	CP	0.457816	FF	0.197464
HO	0.417759	BO	0.349745	CS	0.284620	SiSi	0.291703
HF	0.195242	BF	0.219591	CCl	0.315480	PP	0.311790
HSi	0.289647	CC	0.419907	NN	0.377342	SS	0.202489
HP	0.320118	CN	0.410886	NO	0.458110	ClCl	0.258969
HS	0.220654						

Çizelge (II.6) Çekirdek İtme Fonksiyonları için MINDO/3, α_{xy} , Parametreleri

Atom Çifti	Parametre	Atom Çifti	Parametre	Atom Çifti	Parametre	Atom Çifti	Parametre
HH	1.489450	HCl	2.089404	CO	1.820975	NF	2.861667
HB	2.090352	BB	2.280544	SF	2.725943	OO	1.537190
HC	1.475836	BC	2.138291	CSi	1.101382	OF	2.266949
HN	0.589380	BN	1.909763	CP	1.029693	FF	3.864997
HO	0.478901	BO	2.484827	CS	1.761370	SiSi	0.918432
HF	3.771362	BF	2.862183	CCl	1.676222	PP	1.186652
HSi	0.940789	CC	1.371208	NN	2.029618	SS	1.751617
HP	0.923170	CN	1.635259	NO	1.873859	ClCl	1.792125
HS	1.700698						

Sadece HN ve HO bağları için

$$f_3 = \alpha_{HX} e^{-R_{mn}} \quad (II.26)$$

eşitliği kullanılmıştır. Burada $x=0$ veya N 'u göstermektedir. Yine MINDO/3 parametrelerinden Slater üsleri bazı atomlar için Çizelge (II.7) de verilmiştir.

Çizelge (II.7) MINDO/3 Hesaplamalarında Kullanılan Slater Üsleri

Element	2s Slater Üsleri	2p
H	1.300000*	
B	1.211156	0.972826
C	1.739391	1.709614
N	2.704546	1.870839
O	3.640575	2.168448
F	3.111270	1.419860
Si	1.629173	1.381721
P	1.926108	1.590665
S	1.719480	1.403205
Cl	3.430887	1.627017

MINDO/3 ün parametrelendirilmesinde R.C. Bingham, M.J.S. Dewar ve D.H. Loos'un⁶¹ verdikleri yol izlenmiştir.

* 1s Atomik yörüngesileri için.

B Ö L Ö M, III

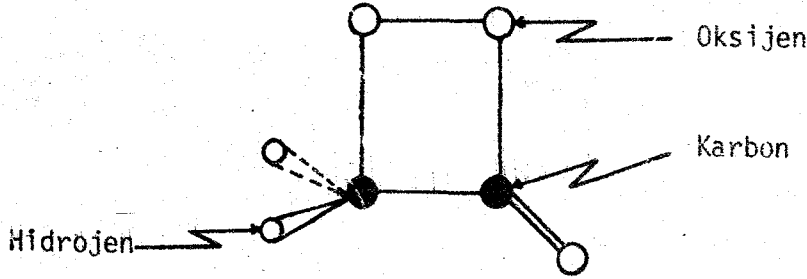
DİOKSİETANON MOLEKÜLÜNÜN ÖZELLİKLERİ

VE

POTANSİYEL ENERJİ YÜZEYİ

III.1. G İ R İ Ş

Organik moleküllerde kemilüminesans olayını meydana getirebilmek için yapılan araştırmaların pek çoğu, dioksietanon gurubu içermekte olan moleküllere ait reaksiyonlara yönelmiştir⁸⁷ (Bu konuda 87 numaralı referansta verilen araştırmaların listesine bakınız). Biyoluminesans ve kemilüminesans reaksiyonlarının bazıları, oldukça yeterli bir şekilde, bu moleküller ile açıklanabilmektedir. Bu araştırmada üzerinde durulacak olan dioksietanon molekülü,



Sekil (III.1) Dioksietanon molekülünün şematik gösterimi.

görüldüğü gibi, yedi atomlu bir sistemdir. Sistem toplam olarak, 38 elektron içerir. Bunların 28'i değerlik elektronudur. Bu molekül 7 atom içerip ve doğrusal olmadığı için, geometrisi

$$\begin{aligned} \text{Parametre Sayısı} &= 3N-6 && \text{(III.1)} \\ &= 3 \times 7 - 6 = 15 \end{aligned}$$

parametre ile belirlenebilecektir⁹². Burada N molekülün içerdiği atomların sayısıdır. Ancak bu parametrelerin hepsinin optimizasyonu pratikçe çok güç olduğundan ve bazı koordinatlar reaksiyon sırasında çok fazla değişmediğinden, reaksiyon koordinatı olarak



ayırışma reaksiyonu için önemli olan üç parametrenin değişmesi öncelikle gözönünde bulundurulmalıdır. Bunlar sırası ile,

- a) Reaksiyon sırasında açılan O-O bağı,
- b) Yine reaksiyon sırasında açılan C-C bağı,
- c) Dörtlü halkanın çarpılma (puckering) açısıdır.

Bu araştırmadaki hesaplamalar, ikinci bölümde de bildirildiği gibi, yarıampirik bir yöntem olan MINDO/3 ile yapılmıştır.

Program QCPE (Quantum Chemistry Program Exchange) den temin edilmiş ve Ortadoğu Teknik Üniversitesi Teorik Kimya Bölümünde IBM 370-145 sistemi ile kullanılır hale getirilmiştir. Daha sonra hesaplamalara Amerika Birleşik Devletleri Virginia Üniversitesi EHM merkezinde CDC CYBER 172 sistemiyle devam edilmiştir. EHM zamanı aynı üniversitenin elemanlarından Prof. Dr. Carl Trindle tarafından temin edilmiş ve bu zamanın karşılığı, para olarak, NATO tarafından desteklenmiştir.

III.2. REAKSIYON MEKANİZMASININ TEORİK İNCELENMESİ

Birinci bölümde (I.1b) eşitliği ile verilen enzimsiz reaksiyonun sol tarafında bulunan parentez içindeki kısım incelendiğinde, fenoksidiazol halkasına bağlı oksijen üzerindeki eksi yükün dioksietanon halkasına kayarak peroksi bağının açılmasına sebep olduğu görülmektedir.

Aslında ateş böceklerinin ışıldama mekanizmalarını açıklayabilmek için verilen (I.1a) ve (I.1b) reaksiyonlarının oluş şekline birçok itirazların olduğu¹⁶ bildirilmekle beraber; " Bu reaksiyonlar ışıldama mekanizmasını açıklayabilmek için ileri sürülen, en güzel izah tarzı olmuştur " diyen bilim adamlarının bulunduğu¹⁶ da belirtilmektedir.

Seçilmiş olan modelde eksi yük olmamasına rağmen (III.2) reaksiyonunun oluşunda en çabuk değişen koordinat (reaksiyon koordinatı) olarak O-O bağı seçilirse ne olur ? Bunun aksine reaksiyon koordinatı olarak C-C bağı seçilirse diğer, önemli, değişken parametreler (III.2) reaksiyonunun oluşu yö-

nünde bir katkıda bulunurlar mı ? Temel ve uyarılmış singlet hallerin ayrışması sonucunda elde edilecek olan aldehitler hangi halde bulunurlar? Kemilüminesans veya biyollüminesans gözlenebilmesi için, bunların uyarılmış singlet halde bulunmaları gerekmektedir.

Temel halde ayrışma reaksiyonu kadar aldehit ile karbondioksitin birleşme reaksiyonu



için de bazı hesaplamalar yapılmıştır.

Her halde de potansiyel enerji yüzeyinin incelenmesi için, seçilen reaksiyon koordinatı ile reaksiyon sırasında fazla değişmediği düşünülen C-H ve C=O bağları sabit tutularak diğer bütün parametreler değiştirilmiş, böylece en düşük enerjiyi veren optimize parametreler elde edilmiştir.

III.2.1. TEMEL HALE AİT OPTİMUM GEOMETRİNİN BULUNMASI

Potansiyel enerji yüzeyi hesaplamalarına hazırlık olarak, önce temel hal için, optimum geometriyi belirleme çalışmaları yapılmıştır. Molekülün bu geometrisini kurabilmemize yardımcı olacak parametrelerden bağ uzunlukları literatürden alınmıştır⁹⁰. Kesim (III.1) de belirtildiği gibi, dioksietanon molekülünün geometrisi 15 parametre ile belirlenebilmektedir. Fakat MINDO/3 ün koordinat bulma alt programının özelliği olarak bir, hayali atom kullanmak gerekmektedir. Bu durumda gözönüne alınan atomların sayısı 8'e yükseleceğinden molekülün geometrisini kurabilmek için gerekli parametrelerin sayısı, (III.1) eşitliğine göre, 18'e yükselecektir. Bu 18 parametreden literatürden alınan 7 bağ uzunluğu ile kurulan deneme geometrisi Çizelge (III.1) de verilmiştir.

Burada hayali atom için atom numarası olarak 99 kullanılmıştır. Bu sadece MINDO/3 programının gereği olup, başka bir fiziksel anlamı yoktur. Bağ açıları verildikleri sırada 123, 234, 345, vs. atomlarını birleştiren vektörler arasındaki açılardır. Bükülme (twist) açıları ise 123 ile 234, vs. vektörleri ile belirlenen düzlemler arasındaki açılardır.

Bu parametrelere göre, atomların x,y,z koordinatları hesap edilerek Çizelge (III.2) de verilmiştir. Yalnız bu çizelge hayali atomu içermediği için atomların sıra numaraları değişmiştir.

Çizelge (III.1) Deneme Geometrisinin Parametreleri

Atom Sırası	Atom Numarası	Bağ Uzunluğu (Å)	Bağ Açısı (Derece)	Bükülme Açısı (Derece)
1	99			
2	6	2.000		
3	8	1.500* (1)	45.000* (2)	
4	8	1.500* (3)	90.000* (4)	180.000* (5)
5	6	1.500* (6)	90.000* (7)	0.000* (8)
6	1	1.100* (9)	109.500* (10)	120.000* (11)
7	1	1.100* (12)	109.500* (13)	240.000* (14)
8	8	1.300* (15)	135.000* (16)	180.000* (17)

* Optimize edilen parametreler.

Çizelge (III.2) Atomların Deneme Geometrisindeki Koordinatları

Atom Numarası	x-Koordinatı	y-Koordinatı	z-Koordinatı
6	2.000	0.000	0.000
8	0.939	1.060	0.000
8	2.000	2.121	0.000
6	3.060	1.060	0.000
1	3.686	1.167	0.897
1	3.686	1.167	-0.897
8	2.000	-1.300	0.000

Çizelge (III.1) ve Çizelge (III.2) deki değerler kullanılarak moleküllerin; oluşum ısısını, elektronik enerjisini, çekirdekler arasındaki etkileşim enerjilerini, toplam enerjisini ve dipol momentini gibi özelliklerini hesap edebilmek için gerekli olan çekirdekler arası uzaklıklar hesaplanarak Çizelge (III.3) de verilmiştir.

Çizelge (III.3) Deneme Parametreleri ile Hesaplanan
Çekirdekler Arası Uzaklıklar

	1	2	3	4	5	6	7
1	0.000						
2	1.500	0.000					
3	2.121	1.500	0.000				
4	1.500	2.121	1.500	0.000			
5	2.239	2.892	2.135	1.100	0.000		
6	2.239	2.892	2.135	1.100	1.795	0.000	
7	1.300	2.587	3.421	2.587	3.121	3.121	0.000

Çizelge (III.1) de verilen 18 deneme parametresinden, reaksiyon sırasında değişmesine izin verilen, 17 si Çizelge (III.2) ve Çizelge (III.3) yardımı ile optimize edilerek Çizelge (III.1) de verilen deneme geometrisi için en düşük enerji aranılmıştır. Parametrelerin değişimine göre oluşumlarının almış olduğu değerler Çizelge (III.4) de görülmektedir. Yalnız 2, 5, 8 ve 17 numaralı değişkenler, optimizasyon sırasında değişmediklerinden, bu çizelgede gösterilmemişlerdir.

Çizelge (III.4) deki optimum geometri elde edilinceye kadar 24 SCF hesaplaması yapılmıştır. Harcanan zaman ise 583.86 sn. olup oldukça ekonomiktir⁴⁷.

Cizelge (III.4) Dioksietanon Molekülünün Deneme Geometrisini Oluşturan Parametrelerin Optimizasyonuna Bağlı Olarak Hesap Edilen Olusum Isıları (kkal/mol)

X(I) Adım	1	3	4	6	7	9	10	11	12	13	14	15	16	ΔH_f
1	1.49	1.49	89.427	1.49	89.427	1.11	110.073	120.573	1.090	110.073	239.427	1.29	134.427	-42.733
2	1.38	1.47	90.324	1.38	90.371	1.12	112.903	125.648	1.080	112.903	234.352	1.20	131.611	-66.176
3	1.37	1.44	90.534	1.38	90.543	1.12	113.455	122.920	1.080	113.455	237.080	1.20	134.340	-67.473
4	1.36	1.43	91.511	1.38	91.433	1.12	114.450	119.455	1.080	114.450	240.544	1.20	132.410	-68.584
5	1.36	1.42	91.535	1.38	91.722	1.12	114.857	119.667	1.080	114.857	240.332	1.20	134.379	-68.761
6	1.36	1.42	91.800	1.38	91.700	1.12	114.800	120.000	1.080	114.800	240.000	1.20	135.000	-68.719
7	1.36	1.42	91.816	1.39	91.707	1.12	114.774	120.038	1.124	114.774	239.968	1.20	134.938	-68.747
8	1.37	1.41	92.133	1.38	91.943	1.12	114.481	120.520	1.124	114.481	239.479	1.20	134.182	-68.856
9	1.37	1.41	92.156	1.38	91.836	1.12	114.506	120.576	1.124	114.506	239.423	1.20	133.836	-68.862
10	1.37	1.41	92.182	1.38	91.835	1.12	114.506	120.576	1.124	114.506	239.423	1.20	133.836	-68.863

Molekülün optimum parametrelerle belirlenen geometrisi, Çizelge (III.1) de verilen deneme geometrisi ile karşılaştırabilmek için, Çizelge (III.5) de verilmiştir.

Çizelge (III.5) Dioksietanon Molekülünün Son Geometrisi

Atom Sırası	Atom Numarası	Bağ Uzunluğu (Å)	Bağ Açısı (Derece)	Bükülme Açısı (Derece)
1	99			
2	6	2.000		
3	8	1.367* (1)	45.000* (2)	
4	8	1.416* (3)	92.185* (4)	180.000* (5)
5	6	1.382* (6)	91.834* (7)	0.000* (8)
6	1	1.123* (9)	114.506* (10)	120.576* (11)
7	1	1.123* (12)	114.506* (13)	239.423* (14)
8	8	1.198* (15)	133.835* (16)	180.000* (17)

* Optimize edilen parametreler.

Görüldüğü gibi, optimizasyon sırasında hidrojenlere ait bağ uzunluklarında meydana gelen değişimler ihmal edilebilecek mertebede olmaktadır. Demek ki, en düşük oluşum ısısını elde etmek için parametreler optimize edilirken bu bağ uzunluklarının optimizasyonu pek önemli bir rol oynamayacaktır. Yine hidrojenlere ait bükülme açılarının hemen hemen sabit kalmaları, bu parametrelerin optimizasyonunun da oluşum ısısını pek etkilemeyeceğini göstermektedir.

5,8 ve 17 numaralı değişkenlerin optimizasyon sırasında hiçbir değişikliğe uğramamaları, molekülün düzlemsel bir geometriye sahip olduğunu göstermektedir.

Çizelge (III.5) deki değerlere göre atomların koordinatlarının almış olduğu değerler Çizelge (III.6) da ve çekirdekler arası uzaklıklar Çizelge (III.7) de verilmiştir.

Çizelge (III.6) Atomların Optimum Geometrideki Koordinatları

Atom Numarası	x-Koordinatı	y-Koordinatı	z-Koordinatı
6	2.000	0.000	0.000
8	1.033	0.966	0.000
8	1.995	2.005	0.000
6	3.038	1.099	0.000
1	3.731	1.186	0.879
1	3.731	1.186	-0.879
8	1.975	-1.197	0.000

Çizelge (III.7) Optimum Parametrelerle Hesap Edilen Çekirdekler Arası Uzaklıklar

	1	2	3	4	5	6	7
1	0.000						
2	1.367	0.000					
3	2.005	1.416	0.000				
4	1.512	2.010	1.382	0.000			
5	2.275	2.846	2.111	1.123	0.000		
6	2.275	2.846	2.111	1.123	1.759	0.000	
7	1.198	2.360	3.203	3.203	2.531	3.088	0.000

Molekülün hesaplanan özelliklerinden net atom yükleri ve atomların elektron yoğunlukları Çizelge (III.8) de görülmektedir.

Çizelge (III.8)Dioksietanon Molekülünün Net Atom Yükleri ve Atom Elektron Yoğunlukları

Atomların Sırası	Net Atom Yükleri	Atom Elektron Yoğunlukları
1	0.7466	3.2534
2	-0.2452	6.2451
3	-0.1692	6.1692
4	0.1936	3.8064
5	-0.0149	1.0149
6	-0.0149	1.0149
7	-0.4962	6.4963

Çizelge (III.8) in incelenmesinden, net atom yüklerinin toplamının sıfır ve atom elektron yoğunluklarının toplamının değerlik elektronlarının sayısına yani 28'e eşit olduğu bulunmuştur.

Atom elektron yoğunlukları ile çekirdekler arası uzaklıklara bağlı olarak hesap edilen dipol momentini Çizelge (III.9) da verilmıştır.

Çizelge (III.9)Dioksietanon Molekülünün Dipol Momentleri

Dipol	X	Y	Z	Toplam
Nokta Yük	1.919	0.939	0.0	2.136
Melez	0.268	0.229	-0.0	0.353
Toplam	2.187	1.169	0.0	2.479

Çizelge (III.10) Dioksietanon Molekülünün Özelliklerini Hesaplamak İçin
Kullanılan Yörüngemsiilerin Katsayıları

Molekül Yörüngemsiileri		1	2	3	4	5
Yörüngemsi Enerjileri (eV)		-37.082390	-31.687893	-28.569697	-25.736646	-19.859528
Atom	Atomik Y'ler					
C	s	-0.50731	-0.36028	0.06430	0.16165	-0.37733
	p _x	0.00092	0.01371	-0.22065	0.08145	0.10381
	p _y	-0.11629	0.33280	0.10726	0.18912	-0.06948
	p _z	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
O	s	-0.38316	0.12749	0.73241	-0.05812	0.36173
	p _x	-0.25265	0.08857	0.02297	-0.04019	-0.25972
	p _y	0.01915	0.16474	-0.06607	-0.26919	0.29911
	p _z	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
O	s	-0.37443	0.37910	-0.34540	-0.62428	-0.11188
	p _x	-0.02849	-0.01474	-0.26037	0.20850	-0.08256
	p _y	0.24717	-0.11403	-0.07415	-0.02399	-0.02382
	p _z	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C	s	-0.45762	0.10783	-0.36397	0.40934	0.30067
	p _x	0.16754	-0.06396	-0.02489	0.12466	0.30464
	p _y	0.01838	0.11815	-0.09923	-0.12767	0.08932
	p _z	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
H	s	-0.11168	0.02429	-0.14294	0.18890	0.26011
H	s	-0.11168	0.02429	-0.14294	0.18890	0.26011
O	s	-0.18253	-0.68448	-0.11741	-0.38446	0.35922
	p _x	-0.00503	-0.00055	-0.06463	0.02730	0.07289
	p _y	-0.14106	-0.22739	-0.00236	0.03035	-0.27108
	p _z	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000

(Çizelge (III.10)'un devamı)

		6	7	8	9	10
		-18.387847	-18.224639	-16.105466	-14.205881	-14.061452
C	s	-0.10328	0.00000	0.18710	0.00000	-0.01168
	p _x	-0.37952	0.00000	0.07658	0.00000	0.29127
	p _y	-0.01944	0.00000	-0.21548	0.00000	0.03843
	p _z	0.00000	-0.34039	0.00000	0.40584	0.00000
O	s	0.18787	0.00000	0.15954	0.00000	0.19145
	p _x	-0.20398	0.00000	-0.37490	0.00000	-0.30213
	p _y	-0.47525	0.00000	0.04305	0.00000	-0.10297
	p _z	0.00000	-0.53165	0.00000	0.13329	0.00000
O	s	0.17940	0.00000	0.26810	0.00000	0.01058
	p _x	0.47611	0.00000	-0.19116	0.00000	0.37505
	p _y	0.22161	0.00000	0.48196	0.00000	0.01595
	p _z	0.00000	-0.54969	0.00000	-0.40365	0.00000
C	s	0.00379	0.00000	0.00101	0.00000	-0.02783
	p _x	0.04707	0.00000	0.25127	0.00000	-0.30358
	p _y	0.35235	0.00000	-0.12398	0.00000	0.03683
	p _z	0.00000	-0.38558	0.00000	-0.25309	0.00000
H	s	0.04294	-0.20515	0.11644	-0.18485	-0.20011
H	s	0.04294	0.20515	0.11644	0.18485	-0.20011
O	s	0.06319	0.00000	-0.31660	0.00000	0.04004
	p _x	-0.31111	0.00000	0.12593	0.00000	0.67190
	p _y	-0.05768	0.00000	0.42710	0.00000	-0.08091
	p _z	0.00000	-0.25782	0.00000	0.72264	0.00000

(Çizelge (III.10)'un devamı)

		11	12	13	14	15
		-13.509573	-12.252399	-10.911537	-10.704790	0.963749
C	s	0.00000	0.08994	0.00000	-0.09840	0.00000
	p _x	0.00000	0.02577	0.00000	-0.23233	0.00000
	p _y	0.00000	0.34802	0.00000	-0.10200	0.00000
	p _z	0.09729	0.00000	-0.03767	0.00000	0.73602
O	s	0.00000	-0.04693	0.00000	-0.01954	0.00000
	p _x	0.00000	0.13990	0.00000	0.47211	0.00000
	p _y	0.00000	-0.33090	0.00000	-0.21619	0.00000
	p _z	-0.57767	0.00000	-0.55606	0.00000	-0.21649
O	s	0.00000	0.15828	0.00000	0.00997	0.00000
	p _x	0.00000	-0.23013	0.00000	-0.06266	0.00000
	p _y	0.00000	0.46679	0.00000	-0.08139	0.00000
	p _z	-0.24675	0.00000	0.67607	0.00000	-0.03416
C	s	0.00000	-0.00742	0.00000	-0.17284	0.00000
	p _x	0.00000	0.09495	0.00000	0.32189	0.00000
	p _y	0.00000	-0.35830	0.00000	0.28901	0.00000
	p _z	0.46035	0.00000	-0.15451	0.00000	0.27523
H	s	0.39233	0.02985	-0.21931	0.18969	-0.27008
H	s	-0.39233	0.02985	0.21931	0.18969	0.27008
O	s	0.00000	0.16700	0.00000	-0.01782	0.00000
	p _x	0.00000	0.11942	0.00000	0.57977	0.00000
	p _y	0.00000	-0.51144	0.00000	0.14088	0.00000
	p _z	0.27602	0.00000	0.33504	0.00000	-0.43429

(Çizelge (III.10)'un devamı)

		16	17	18	19	20
		1.186314	1.554219	2.296762	3.046117	3.272549
C	s	0.37509	-0.38982	0.05002	0.00000	0.27919
	p _x	-0.04317	0.19705	0.46995	0.00000	0.17910
	p _y	0.05429	-0.11987	0.06770	0.00000	-0.11436
	p _z	0.00000	0.00000	0.00000	0.40844	0.00000
O	s	-0.11349	0.10008	0.18009	0.00000	0.04295
	p _x	-0.34472	0.06096	0.42054	0.00000	0.03648
	p _y	0.05788	-0.31867	0.25148	0.00000	0.06344
	p _z	0.00000	0.00000	0.00000	-0.09907	0.00000
O	s	0.07641	0.18373	-0.10013	0.00000	0.11788
	p _x	0.04594	0.20200	0.36455	0.00000	0.26686
	p _y	-0.31126	-0.30058	0.38510	0.00000	-0.21419
	p _z	0.00000	0.00000	0.00000	0.12564	0.00000
C	s	-0.47338	-0.15666	-0.29846	0.00000	-0.05378
	p _x	-0.08069	0.03839	-0.06568	0.00000	0.71335
	p _y	0.01376	-0.62568	0.13968	0.00000	-0.04137
	p _z	0.00000	0.00000	0.00000	-0.68973	0.00000
H	s	0.38280	0.13532	0.17164	-0.38572	-0.27399
H	s	0.38280	0.13532	0.17164	-0.38572	-0.27399
O	s	-0.07129	0.04774	0.01678	0.00000	-0.09462
	p _x	0.02925	-0.09412	-0.18419	0.00000	-0.06333
	p _y	-0.29123	0.22225	0.04759	0.00000	-0.24927
	p _z	0.00000	0.00000	0.00000	-0.18515	0.00000

(Çizelge (III.10)'un devamı)

		21	22
		4.424753	5.858632
C	s	-0.01785	0.05644
	P _x	0.59217	0.00636
	P _y	-0.00696	-0.78025
	P _z	0.00000	0.00000
O	s	0.01661	0.09409
	P _x	-0.08872	0.18499
	P _y	-0.48135	-0.08820
	P _z	0.00000	0.00000
O	s	0.02928	-0.02916
	P _x	-0.41343	-0.04663
	P _y	-0.16258	0.07242
	P _z	0.00000	0.00000
C	s	-0.02827	0.12807
	P _x	0.01105	-0.25970
	P _y	0.42643	-0.06375
	P _z	0.00000	0.00000
H	s	-0.01208	0.03642
H	s	-0.01208	0.03642
O	s	0.00656	-0.23844
	P _x	-0.16557	-0.01343
	P _y	0.02009	-0.42575
	P _z	0.00000	0.00000

Görüldüğü gibi, moleküldeki elektronlar dipol momenti oluşturacak şekilde dağılmışlardır. Burada melez ifadesi değerlik elektronlarının, meydana getirdikleri yük dağılımlarının, oluşturdukları dipol momenti için kullanılmıştır.

Çizelge (III.6) da verilen koordinatlara uygun olarak çizilen molekülün iskeleti, $6 \cdot 10^9$ kere büyütülmüş olarak, Şekil (III.2) de görülmektedir.

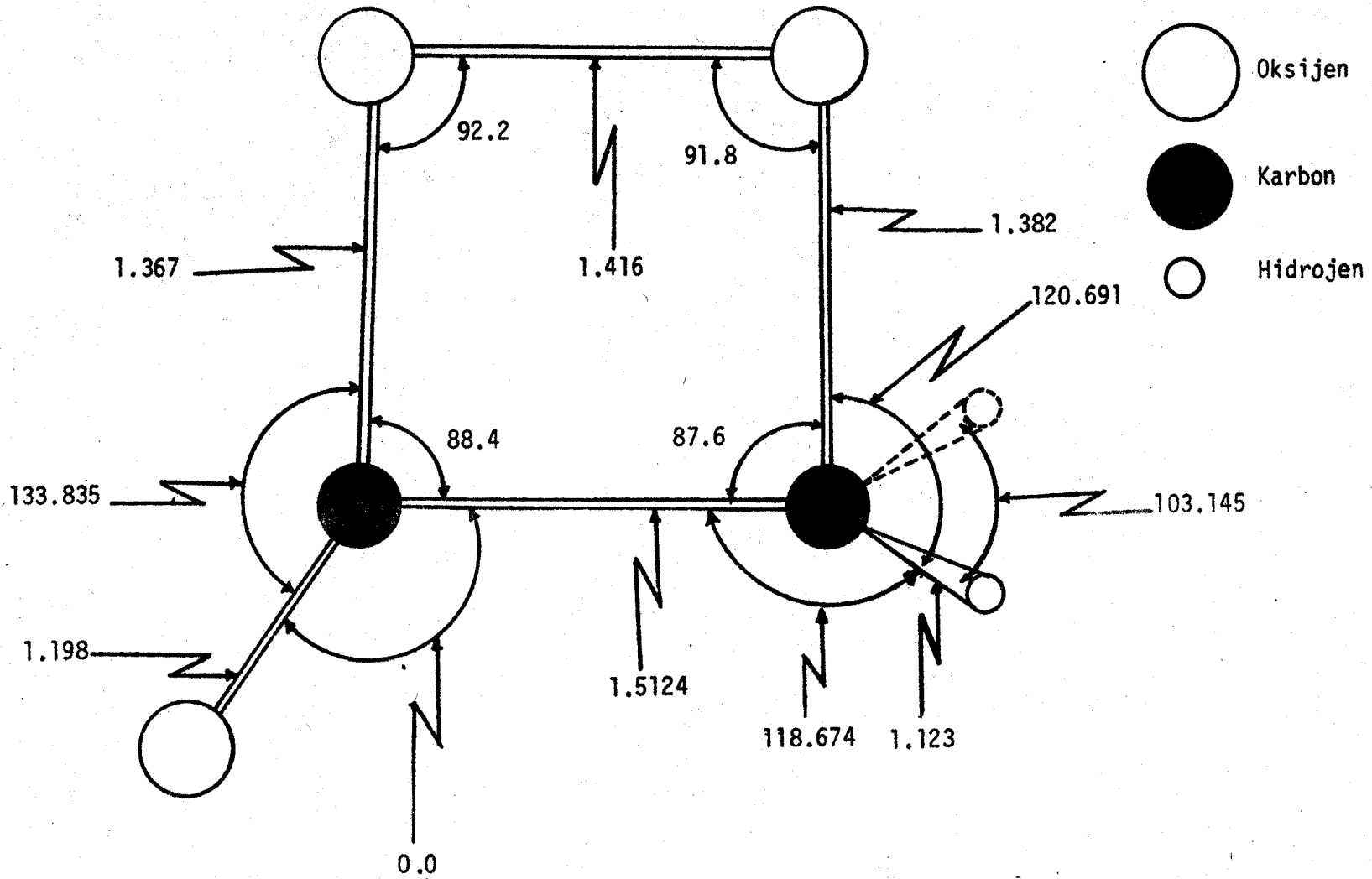
Ayrıca bu molekülün özelliklerini hesaplamak için kullanılan yörüngemsilerin katsayıları Çizelge (III.10) da verilmiştir. Burada görülen 22 yörüngemsinin; ilk 14'ü 28 değerlik elektronunun ikiser ikiser yerleştikleri işgal edilmiş ve geriye kalan 8 ise hayali (virtual) yörüngemsilerdir. Bunlardan 14 üncü HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital)⁹⁸, 15 inci LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)⁹⁸ ve 14 üncü ile 15 inci sınır (frontier)⁹⁸ yörüngemsileri olarak adlandırılmaktadır. Çizelge (III.10) dan da görüldüğü gibi, her molekül yörüngemsisi 22 atom yörüngemsisinden oluşmaktadır. Bunlardan ilk dördü birinci karbona, ikinci dördü birinci oksijene, üçüncü dördü ikinci oksijene, dördüncü dördü ikinci karbona, 17 inci ile 18 inci iki hidrojene ve son dördü de üçüncü oksijene aittirler.

Çizelge (III.10) da verilen dalga fonksiyonlarının simetri durumları incelenerek Çizelge (III.11) de verilmiştir. Dioksietanon molekülü C_2 simetrisine sahip olduğundan, grup teori gösterimine uygun olarak, dalga fonksiyonlarının simetrik olanları a' ve antisimetrik olanları ise a'' ile gösterilmişlerdir⁹⁹.

Çizelge (III.11) Dioksietanon Molekülünün Dalga Fonksiyonlarının,

$R_{OO} = 1.4160 \text{ \AA}$ için, Simetri Durumları

Yörüngemsiler	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	
Simetriteri	a'	a'	a'	a'	a'	a'	a''	a'	a''	a'	a''	a'	a''	a'	a''	a'	a'	a'	a'	a''	a'	a'	a'



Sekil (III.2) Dioksietanon Molekülünün, Hesap Edilen, Optimum Geometrisinin 6.10^8 Kere Büyütülmüş Şekli

Buraya kadar yapılan hesaplamaların her basamağının sonucu, hemen hemen, bütün ayrıntıları ile şekil ve tablolar halinde verilmiştir. Bundan sonra yapılacak hesaplamalar için de aynı hesap tekniği kullanılacağından tezin hacminin büyümemesi için, çok gerekli olmayan ara işlemler verilmeyip sadece sonuçlar verilecektir.

III.2.2. O-O BAĞ UZUNLUĞU REAKSİYON KOORDİNATI SEÇİLEREK, FORMALDEHİT İLE KARBONDİOKSİTİN BİRLEŞMESİ İÇİN, BİR POTANSİYEL ENERJİ YÜZEYİ DENEMESİ

Kesim (III.2) de yer alan oldukça kabarık sayıdaki sorulara, elde hiçbir hesap sonucu olmadan kesin bir çözüm bulmak mümkün olmamaktadır. Soruların çözümüne yaklaşım tarzını belirleyebilmek ve reaksiyonun oluşu hakkında hiç olmazsa yaklaşık bir önfikir edinebilmek gayesi ile R_{OO} bağının uzunluğu reaksiyon koordinatı olarak seçilerek, bir potansiyel enerji yüzeyi denemesi yapılmıştır. Bu deneme yapılırken, molekülün ayrışması (dissociation) yerine ayrışma reaksiyonu sonunda meydana gelen ürünlerin yeniden molekülü meydana getirmek üzere, birleşme (association) reaksiyonu incelenmiştir. (III.3) reaksiyonunun meydana gelişi sırasında R_{OO} nun çeşitli değerleri için en düşük enerjiyi veren optimum parametreler aranılmıştır.

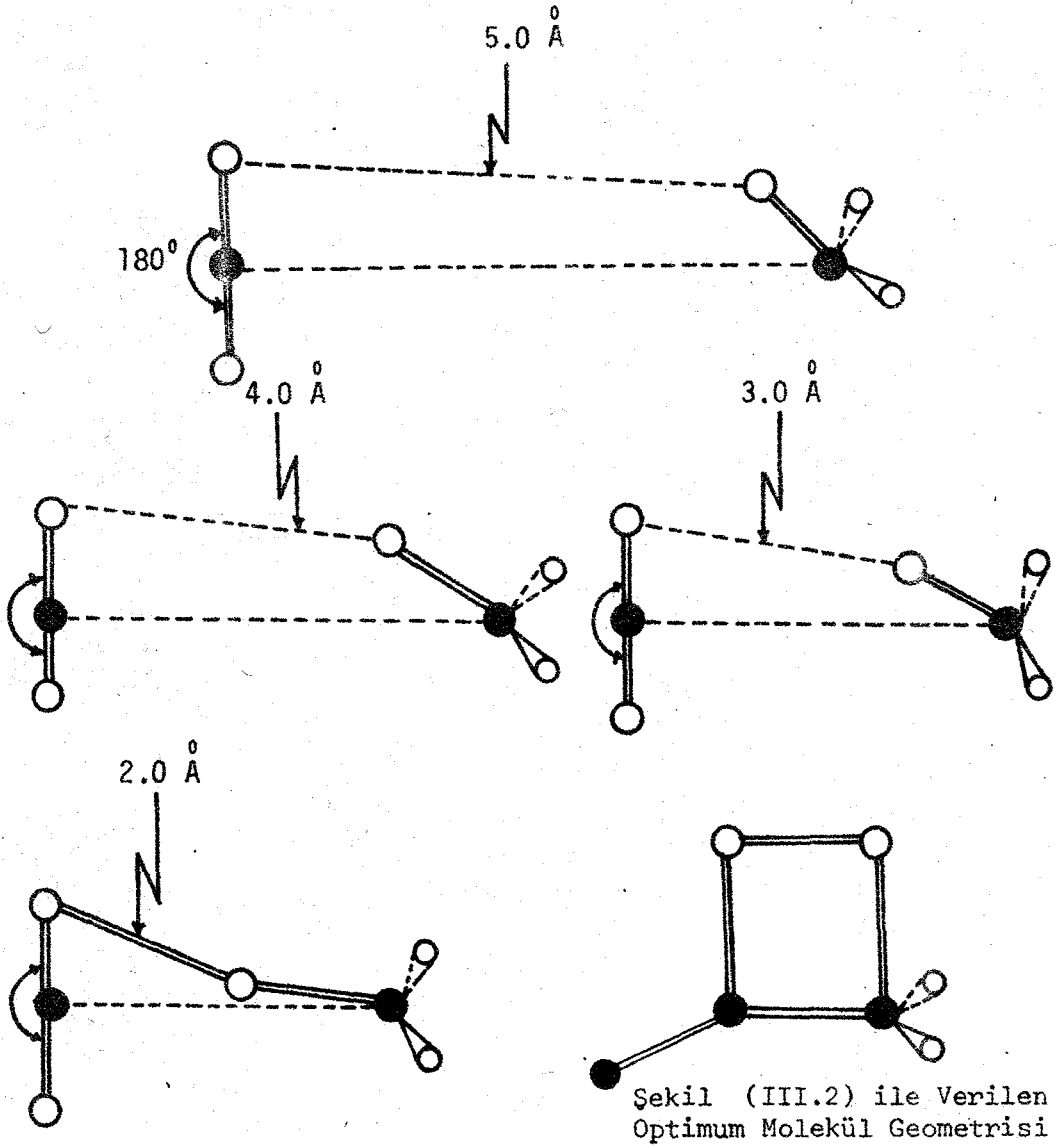
Elde edilen optimum parametrelerle kurulan molekül geometrileri için oluşum ısıları, dipol momentleri, atom elektron yoğunlukları, net molekül yükleri, yörüngemsi katsayıları, yörüngemsi simetri durumları ve enerji korelasyon diyagramları hesap edilerek sonuçlar tablolar halinde verilmiştir. Çizelge(III.12) de reaksiyonun her adımında değişkenlerin almış oldukları değerler görülmektedir. Kıyaslama yapılabilmesi için önce deneme geometrilerinin parametreleri ve sonra da optimum geometrilerin parametreleri verilmiştir.

Çizelge(III.12)ye bağlı olarak çizilen, molekül geometrisinin reaksiyonunun çeşitli basamaklarında almış olduğu durumlar Şekil (III.3) de görülmektedir.

Ayrıca Çizelge(III.12)deki değişkenlerin nelere karşılık geldikleri Çizelge(III.13)de gösterilmiştir.

Çizelge (III.12) Birleşme Reaksiyonunun Her Adımında Değişkenlerin Almış Olduğu Değerler

Değişkenler R_{00} (Å)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
5.0	1.5	1.5	90.0	1.1	109.5	120.0	1.1	109.5	240.0	1.3	135.0
	1.179	1.182	130.2	1.123	126.5	90.0	1.123	126.5	270.0	1.18	92.67
4.0	1.179	1.182	130.2	1.123	126.5	90.0	1.123	126.5	270.0	1.18	92.67
	1.1792	1.1814	172.71	1.1229	126.576	89.989	1.1229	126.576	270.011	1.1804	101.675
3.0	1.178	1.182	155.68	1.123	126.56	90.0	1.123	126.56	270.0	1.18	98.08
	1.179	1.182	164.0	1.123	126.56	90.0	1.123	126.56	270.0	1.18	102.5
2.0	1.18	1.19	159.58	1.124	126.86	89.98	1.124	126.86	270.01	1.183	117.13
	1.18	1.19	160.13	1.134	126.86	89.2	1.134	126.86	270.78	1.183	117.13
1.416	1.5	1.5	90.0	1.1	109.5	120.0	1.1	109.5	240.0	1.3	135.0
	1.367	1.382	91.834	1.123	114.506	120.576	1.123	114.506	239.423	1.198	133.835



Şekil (III.2) ile Verilen
Optimum Molekül Geometrisi

- Karbon
- Oksijen
- Hidrojen

Şekil (III.3) Birleşme Reaksiyonunun Çeşitli Basamaklarında
Molekül Geometrisinin Almış Olduğu Şekiller

Çizelge (III.13) Birleşme Reaksiyonu Sırasında
Optimize Edilen Parametrelerin Sırası

Atom Sırası	Atom Numarası	Bağ Uzunluğu (Å)	Bağ Açısı (Derece)	Bükülme Açısı (Derece)
1	99			
2	6	2.0		
3	8	1.36737 (1)*	45.0	
4	8	1.41603	92.18251	180.0
5	6	1.38204 (2)*	91.83486 (3)*	0.0
6	1	1.12312 (4)*	114.50618 (5)*	120.57603 (6)*
7	1	1.12312 (7)*	114.50618 (8)*	239.42397 (9)*
8	8	1.19803 (10)*	133.83563 (11)*	180.0

Çizelge (III.12) ile Şekil (III.3) incelendiğinde $R_{OO} = 2\text{Å}$ konumuna geldiğinde molekül geometrisinin bağı duruma, yani Şekil (III.2) ile verilen optimum hale, dönmesine mani olacak bir şekil aldığı görülmektedir. Bu durumda reaksiyonun oluşu hakkında kesin bir hükme varabilmek için R_{OO} nun her bir değeri için hesap edilen toplam enerjiye, oluşum ısısına, dipol momentine, yörüngemilerin simetri durumlarına ve enerji korelasyon diyagramına bakmak gerekmektedir. Bunlardan toplam enerjiler, oluşum ısıları ile dipol momentleri Çizelge (III.14) de verilmiştir.

* Optimize edilen parametreler

Çizelge (III.14) Dioksietanon Molekülünün, R_{OO} nun Çeşitli Değerleri İçin Toplam Enerjileri, Oluşum Isıları ve Dipol Momentleri

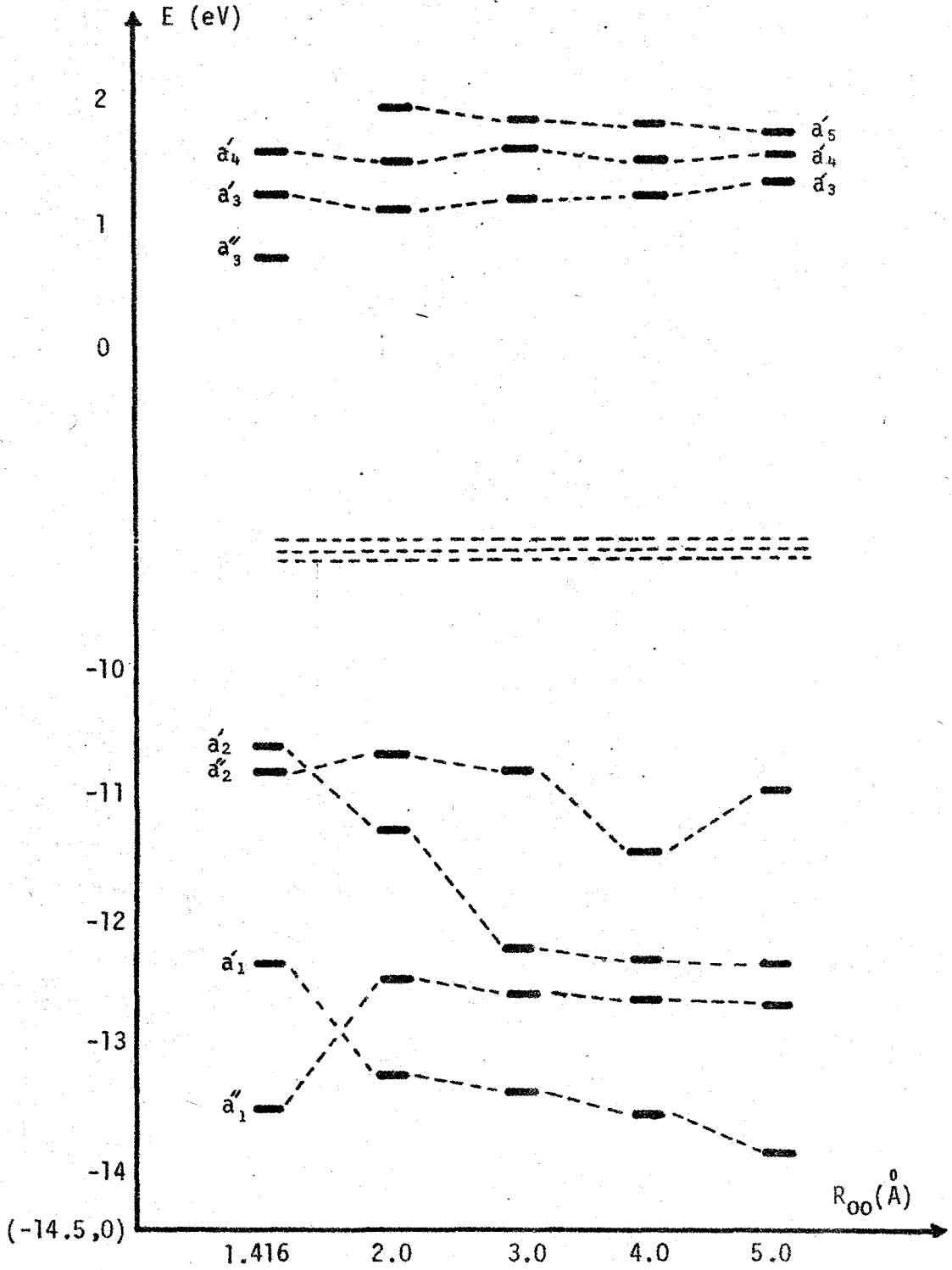
R_{OO} (Å)	ΔH_f (kcal/mol)	Toplam Enerji (eV)	Dipol Momenti (Debye)
5.0	- 121.27677	- 1217.5063	2.0459
4.0	- 121.18529	- 1217.5023	2.1059
3.0	- 118.45086	- 1217.3837	2.10166
2.0	- 92.56742	- 1216.2614	1.8925
1.4160	- 68.86311	- 1215.2335	2.4793

Çizelge (III.14) de verilen, ΔH_f , oluşum ısıları hesaplanırken molekülü oluşturan atomların enerjilerinin deneysel değerleri alınmıştır⁶¹. Zaten MINDO/3 ün parametreleri deneysel verilere göre ayarlanmıştır. Dikkat edilirse R_{OO} nun büyük değerleri için dioksietanonun, kendisini oluşturan, karbondioksit ve formaldehite ayrışmış durumda olduğu görülmektedir. Molekülün ayrışmadan önceki oluşum ısılarına bakılacak olursa ayrışma ürünlerinin çok kararlı oldukları görülmektedir.

Reaksiyon sırasında HOMO ile LUMO civarındaki yörüngemsilerin enerji seviyeleri ile simetri durumlarının nasıl değiştiklerini göstermek üzere Çizelge (III.15) ve bunların korelasyon diyagramları için Şekil (III.4) verilmiştir.

Çizelge (III.15) Dioksietanon Molekülünün, R_{00} nun Çeşitli Değerleri için, Sınır Yörüngemleri
Etrafındaki Yörüngemlerin Simetri Durumları ve Enerji Seviyeleri (eV)

Yörüngemler R_{00} (Å)	11	12	13	14	15	16	17
5.0	a'' -12.6496	a' -13.65077	a'' -10.771114	a' -12.649598	a'' 1.4662147	a' 1.568454	a' 1.588809
4.0	a' -12.521353	a'' -13.523248	a' -10.783283	a'' -12.521297	a' 1.453816	a' 1.581315	a' 1.695470
3.0	a' -12.431855	a'' -13.431548	a' -10.819379	a'' -12.424804	a' 1.412711	a' 1.545432	a' 1.789266
2.0	a' -12.319886	a'' -13.227880	a' -10.737801	a'' -11.395402	a' 1.362117	a' 1.554497	a' 1.966957
1.416	a' -13.509573	a'' -12.252399	a' -10.911537	a'' -10.704790	a'' 0.963749	a' 1.186314	a' 1.554219



Şekil (III.4) Dioksietanon Molekülünün, Birleşme Reaksiyonu için, Enerji Korelasyon Diyagramı

Çizelge (III.14) ile Çizelge (III.15) incelendiğinde $R_{00} = 2\text{Å}$ konumundan $R_{00} = 1.416\text{Å}$ konumuna geçilirken ψ_{11}^* in enerji seviyesinin ψ_{12}^* nin enerji seviyesinden daha yüksek bir değer aldığı ve toplam enerji ile elektron dağılımında dikkate değer değişimler olduğu görülmektedir. Yine Çizelge (III.15) den de görüleceği gibi, yörüngesi simetrisinin korunması (conservation of orbital symmetry) kuralı⁹¹ na uyulmamıştır.

Netice olarak :

- Yörüngesi simetrisinin korunmaması,
- Molekül geometrisinin, molekülün bağı hale dönmesine mani olacak bir şekil alması,
- Elektron dağılımında ve toplam enerjideki büyük değişikliklerden dolayı, ayrışma ürünlerinin birbirlerine bu şekildeki yaklaşımları ile reaksiyonun olamayacağı sonucuna varılmıştır.

III.3. DÜRTLÜ HALKANIN ÇARPILMA AÇISINA BAĞLI OLARAK, DİOKSİETANON MOLEKÜLÜNÜN, ETKİLEŞME ENERJİLERİNİN İNCELENMESİ

Kesim (III.1) de (III.2) reaksiyonu için üzerinde durulması gereken üç parametreden biri de dürtlü halkanın çarpılma açısı, θ , olarak belirtilmiştir. Bu koordinat boyunca yeni bir potansiyel enerji yüzeyi denemesine gidilmemiştir. Fakat optimum molekül geometrisinden başlayarak R_{CC} sabit tutulup ve çarpılma açısı değiştirilerek diğer parametreler optimize edilecek olursa; oluşum ısısı ile toplam enerjinin nasıl değişecekleri araştırılmıştır. Hesap edilen değerler Çizelge (III.16) da verilmiştir.

Bu değerlerin incelenmesinden, molekül için en kararlı halin simetrik durumda yani $\theta = 0^\circ$ de bulunacağı anlaşılmıştır. θ nın 1.55° ve 2.0° değerlerine karşılık gelen enerji değerleri $\theta = 0^\circ$ deki enerji değeri ile karşılaştırılarak, çarpılma açısının küçük değerleri için molekülün oldukça dengeli bir yapıya sahip olacağı sonucuna varılmıştır.

* Çizelge (III.15) de verilen 11. ve 12. yörüngesileri göstermektedir.

Çizelge(III.16) Dörtlü Halkanın Çarpılma Açısının Çeşitli Değerleri İçin
Dioksietanon Molekülünün Etkileşme Enerjileri

Enerjiler θ (Derece)	Elektronik(eV)	Çekirdekler Arası Etkileşme(eV)	Toplam Enerji(eV)	Oluşum Isısı(kkal/mol)
0.0	-3333.5937	2118.3782	-1215.2321	-68.83257
1.55	-3333.4003	2118.1681	-1215.2155	-68.44838
2.0	-3333.4844	2118.2711	-1215.2132	-68.39626
10.0	-3330.5443	2115.3748	-1215.1695	-67.38797
20.0	-3323.9069	2109.0279	-1214.8791	-60.69061
30.0	-3316.3601	2102.1561	-1214.2040	-45.12310

Bundan başka, θ değişirken, molekül geometrisini oluşturan diğer değişken parametrelerden bağ uzunluklarının ne yönde değiştikleri araştırılmıştır. Hesap edilen değerler Çizelge (III.17) de görülmektedir.

Çizelge (III.17) θ nın Çeşitli Değerleri için
Bağ Uzunluklarının Almış Oldukları Değerler

R (Å) θ (Derece)	O ₃ C ₂	O ₆ C ₁	O ₇ C ₁	O ₆ O ₃
0.0	1.3820	1.3674	1.1980	1.41403
2.0	1.3820	1.3674	1.1980	1.41403
10.0	1.3825	1.3677	1.1993	1.41436
20.0	1.3781	1.3667	1.2008	1.41722
30.0	1.3676	1.3592	1.2042	1.41848

Çizelge (III.17) deki değerler $R_{cc} = 1.5124 \text{ \AA}$ sabit uzunluğu için hesap edilmiştir. Dikkat edilirse bağ uzunluklarındaki değişmeler virgülden sonra üçüncü basamaktan itibaren başlamakta olup ihmal edilebilecek mertebededirler. Bu değerlere en yakın bağ uzunluklarına sahip olan molekül geometrisinin oluşum ısısı $-68.863113 \text{ kkal/mol}$ olup Çizelge (III.16) ile verilen oluşum ısılarının hepsinden daha düşüktür. Aynı molekül geometrisinde $\theta = 0^\circ$ olduğundan araştırma molekülün simetrik durumu, yani $\theta = 0^\circ$ için yürütülecektir. Bundan sonraki hesaplamalarda çarpılma açısından değışmeler gözönüne alınmayacaktır.

III.4. C-C BAĞ UZUNLUĞU BOYUNCA DİOKSİETANON MOLEKÖLONON AYRISMA REAKSİYONUNUN İNCELENMESİ

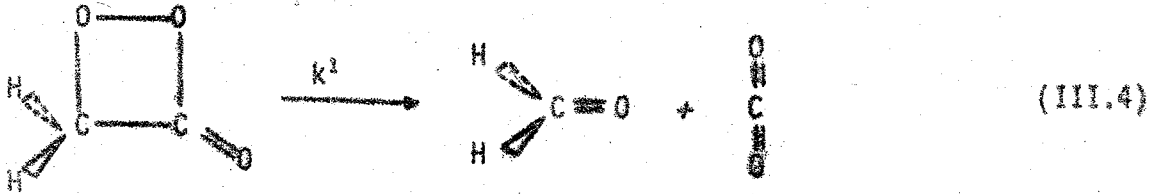
O-O bağının uzunluğu boyunca incelenen (III.3) reaksiyonunun, moleküllerin bu şekilde birbirine yaklaştırılması ile, mümkün olamayacağı anlaşılınca; başka şekillerdeki yaklaşımları inceliyerek çok fazla EHM zamanı harcamaktansa, C-C bağını reaksiyon koordinatı seçip ayrışma yüzeyinin incelenmesine karar verilmiştir. Çünkü dioksietanon türevleri üzerinde yapılan pek-

**Çizelge (III.18) Ayrışma Reaksiyonunun Çeşitli Basamaklarında, C-C Bağ Uzunluğuna Karşı,
Değişken Parametrelerin Alınış Oldukları Değerler**

Değişkenler C-C (Å)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.5124	1.382	87.6	118.67	116.3	118.67	243.7	1.3674	88.3	1.1980	133.860
1.6	1.214	141.399	81.325	122.295	81.325	237.7	1.2116	90.0	1.2059	121.299
1.75	1.204	135.819	80.570	122.633	80.570	237.361	1.2020	90.0	1.1987	116.040
2.0	1.193	127.644	79.788	123.074	79.788	238.930	1.1893	89.99	1.1902	108.221
3.0	1.182	105.757	82.534	125.729	82.534	234.478	1.1791	90.0	1.1814	92.140
4.0	1.181	81.146	95.478	126.186	95.478	233.812	1.1790	89.98	1.1808	69.911
5.0	1.181	66.607	103.633	124.213	103.633	235.787	1.1791	89.9	1.1804	89.944
6.0	1.183	126.035	69.522	120.932	69.522	239.069	6.6375	55.873	1.1795	92.775

çok sayıdaki ayrışma reaksiyonu, birinci ve ikinci bölümde verilen referanslardan da görüleceği gibi, CIEEL olayının gözlenmesi açısından oldukça başarılı sonuçlar vermiştir.

Üzerinde durulması gereken en önemli noktalardan biri



reaksiyonu sonunda meydana gelen ayrışma ürünlerinin ne halde bulunacaklarıdır. Eğer ayrışma ürünlerinden birisi uyarılmış halde bulunacak olursa, o takdirde reaksiyon sonunda CIEEL olayını gözlemek mümkün olabilecektir. Bu konuda kesin bir fikir edinebilmek için, ilk olarak, C-C bağ uzunluğunun çeşitli değerlerine karşı optimum geometriler aranılmış ve sonuçlar Çizelge (III.18) de verilmiştir. Çizelge (III.18) deki değişkenlerin nelere karşılık geldiklerini göstermek üzere, $R_{CC} = 6.0 \text{ \AA}$ için optimum molekül geometrisi Çizelge (III.19) da verilmiştir.

Çizelge (III.19) $R_{CC} = 6.0 \text{ \AA}$ için Dioksietanon Molekülünün Geometrisini Oluşturan Optimum Parametrelerin Sıralanışı

Atom Sırası	Atom Numarası	Bağ Uzunluğu (Å)	Bağ Açısı (Derece)	Bükülme Açısı (Derece)
1	99			
2	6	2.0		
3	6	6.0	135.0	
4	8	1.1828(1)*	126.035(2)*	0.0
5	1	1.12	69.522(3)*	120.932(4)*
6	1	1.12	69.522(5)*	239.069(6)*
7	8	6.6375(7)*	55.873(8)*	0.0
8	8	1.1795(9)*	92.775(10)*	180.0

* Burada k hız sabiti ayrışma reaksiyonunun kendiliğinden olmayıp C-C bağının uzatılması sonucu meydana geldiğini göstermektedir.

* Optimize edilen parametreler.

Çizelge (III.19) dan da görüleceği gibi optimizasyon sırasında hemen hemen sabit kalan parametrelerden hidrojenlerin bağ uzunluklarının daha önce hesaplanan optimum değerleri alınarak, optimize edilecek parametrelerin sayısı azaltılmıştır. Aynı şekilde, reaksiyon sırasında karbondioksit düzlemsel halini muhafaza ettiğinden oksijenlerin bükülme açıları da optimize edilmemiştir.

Molekül geometrisinin reaksiyonun çeşitli basamaklarında almış olduğu şekiller toplu halde çizilerek Şekil (III.5) de verilmiştir.

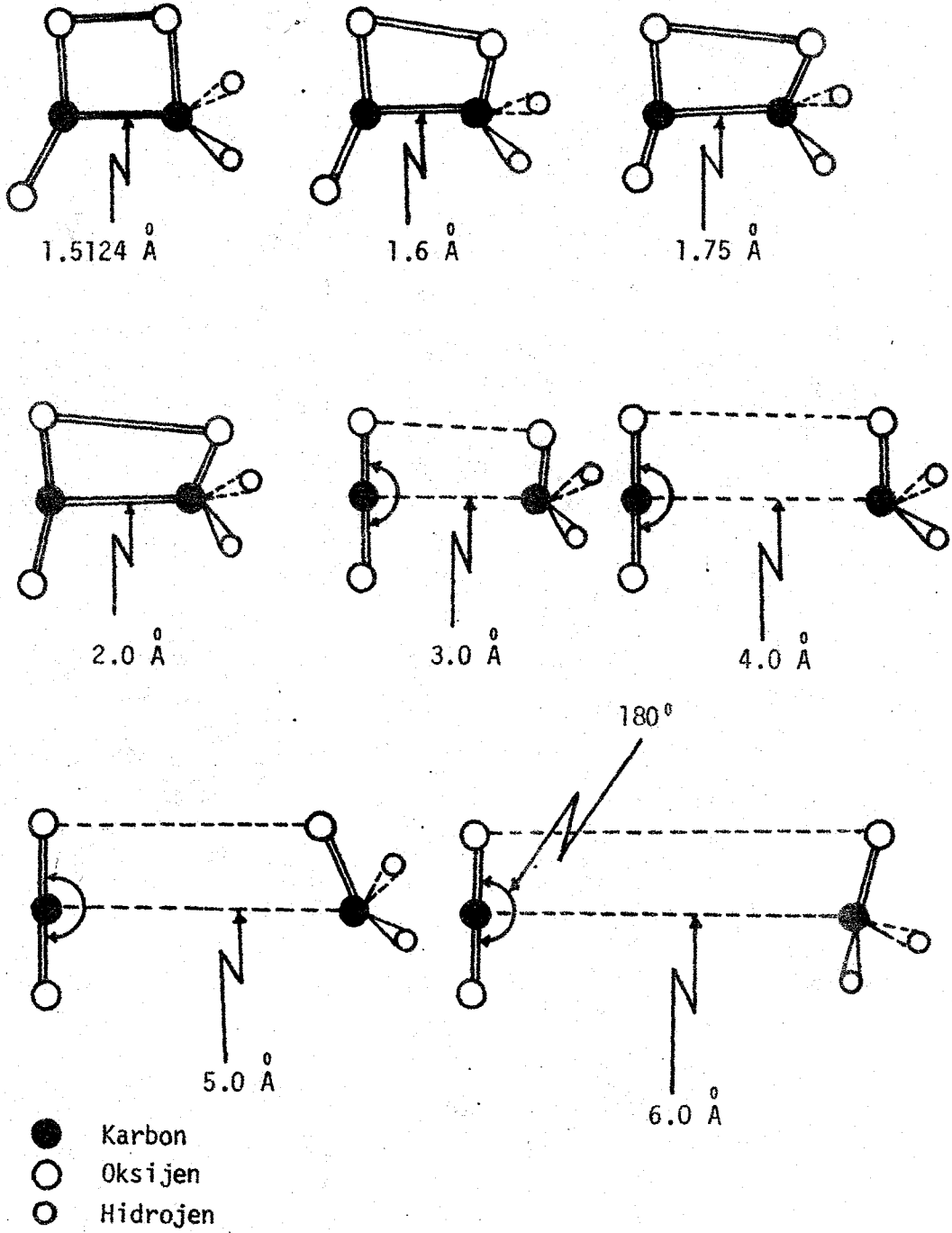
Şekillerin gidişine dikkat edilirse reaksiyonun meydana gelmesine engel teşkil edecek bir durum ortaya çıkmamıştır.

Bundan sonra reaksiyonun her basamağında oluşum ısısının, toplam enerjinin, dipol momentinin almış oldukları değerlere ve yörüngesilerin simetri durumları ile enerji korelasyon diyagramına bakılacaktır.

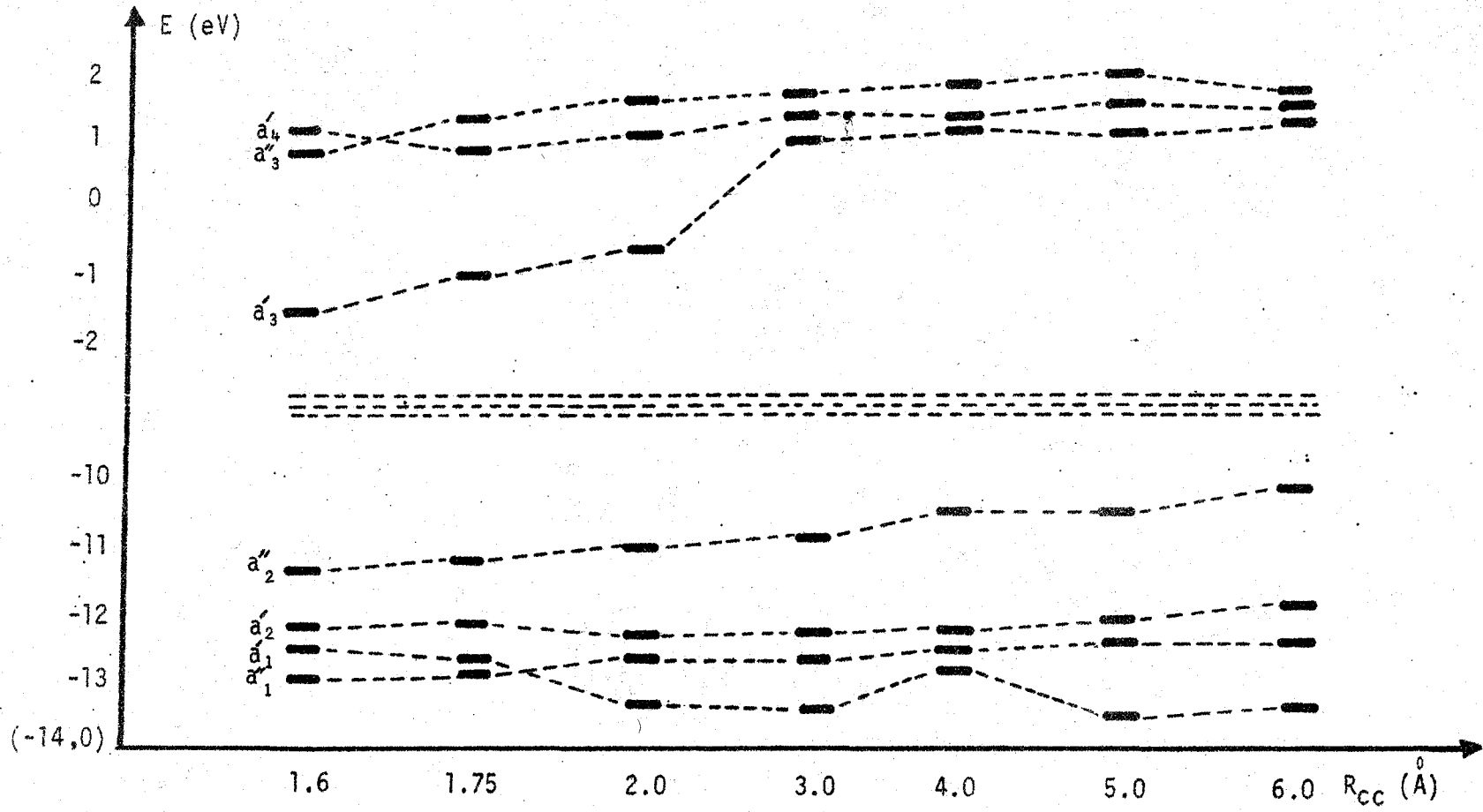
Bunlardan oluşum ısıları, toplam enerjiler, dipol momentleri Çizelge (III.20) de ; yörüngesilerin simetri durumları Çizelge (III.21) de, enerji korelasyon diyagramının çizimi için gerekli olan yörüngesilerin enerjileri Çizelge (III.22) de ve enerji korelasyon diyagramı da Şekil (III.6) da verilmiştir.

Çizelge (III.20) Reaksiyonun Çeşitli Basamakları için Hesap Edilen Oluşum Isıları, Toplam Enerjiler ve Dipol Momentleri

R_{CC} (Å)	Oluşum Isısı (kcal/mol)	Toplam Enerji (eV)	Dipol Momenti (Debye)
1.5124	- 68.44838	- 1215.2155	2.2747
1.6	- 54.75414	- 1214.6517	1.7872
1.75	- 67.80074	- 1215.1874	1.7344
2.0	- 82.42229	- 1215.8232	1.7329
3.0	-113.25721	- 1217.1585	1.9255
4.0	-119.89401	- 1217.4463	1.9826
5.0	-121.07909	- 1217.4977	2.0278
6.0	-121.17361	- 1217.5018	2.0777



Şekil (III.5) Ayrışma Reaksiyonunun Çeşitli Basamaklarında Molekül Geometrisinin Almış Olduğu Şekiller



Şekil (III.6) Dioksietanon Molekülünün, Ayrışma Reaksiyonu için, Enerji Korelasyon Diyagramı

Çizelge (III.20) den de görüleceği gibi $R_{CC} = 1.5124 \text{ \AA}$ konumundan $R_{CC} = 1.75 \text{ \AA}$ konumuna gelinirken oluşum ısısında $\Delta H_f = -13.69424 \text{ kkal/mol}$ luk bir potansiyel engeli gözlenmektedir. Oluşum ısısı her ne kadar R_{CC} ye bağlı olarak verilmişse de aslında ΔH_f , Çizelge (III.19) dan da görüleceği gibi, 18 parametrenin fonksiyonudur. Demek oluyor ki R_{CC} nin bu değerleri enerji eğrisinin geçiş bölgesine (transition state veya activated complex) karşılık gelmektedir. R_{CC} nin daha büyük değerleri için enerji gittikçe azalmakta ve nihayet ayrışma ürünleri elde edilmektedir. O halde reaksiyonun oluşu için uygun bir enerji eğrisi üzerinde hareket edilmektedir.

Yine aynı Çizelgeden görüleceği gibi, moleküldeki elektronlar bir dipol momenti oluşturacak şekilde dağıldıkları için, molekülün titreşim spektrumunu gözlemek mümkün olabilecektir.

Çizelge (III.21) den de görüleceği gibi reaksiyonun her adımındaki simetrik yörüngemsilerin sayısı 16, antisimetrik yörüngemsilerin sayısı ise 6 olarak sabit kalmış ve yörüngemsi simetrisinin korunumu kuralına uyulmuştur.

Çizelge (III.22) Dioksietanon Molekülünün Sınır Yörüngemsileri Etrafındaki Yörüngemsilerin Enerji Seviyeleri (eV)

Yörüngemsi R_{CC} (Å)	11	12	13	14	15	16
1.5124	-13.525	-12.286	-10.916	-10.649	0.969	1.181
1.6	-13.072	-12.741	-12.315	-11.354	-1.682	1.039
1.75	-13.076	-12.905	-12.633	-11.258	-1.262	1.088
2.0	-13.063	-13.344	-12.840	-11.181	-0.553	1.171
3.0	-12.901	-13.778	-12.893	-10.886	1.110	1.398
4.0	-12.742	-13.721	-12.742	-10.809	1.415	1.471
5.0	-12.682	-13.685	-12.682	-10.783	1.453	1.532
6.0	-12.802	-13.675	-12.812	-10.769	1.407	1.609

Sekil (III.6) dan da görüldüğü gibi reaksiyon sırasında kesişmezlik kuralı⁴⁹ na (noncrossing rule) uyulmuştur.

Kesim (III.4) ün başından buraya kadar yapılan hesaplamalarda ve incelemelerde reaksiyonun meydana gelişine engel olacak bir durum ortaya çıkmamıştır. Demek oluyor ki uygun bir reaksiyon koordinatı seçilmiştir ve bu koordinat boyunca dioksietanon molekülünün potansiyel enerji yüzeyi hesaplanabilecektir.

III.5. DİOKSİETANON MOLEKÜLÜNÜN AYRIŞMASI SONUCU MEYDANA GELEN KARBONDİOKSİT ve FORMALDEHİTİN İNCELENMESİ

(I.1) reaksiyonundan elde edilen, ayrışma ürünlerinden, fenksidiazol halkasına bağlı mülkülün uyarılmış singlet halde olduğu bildirilmektedir¹⁶. Bundan başka (I.4-7) reaksiyonları incelenecek olursa, bu reaksiyonlarda, ayrışma ürünlerinden birinin uyarılmış singlet halde bulunduğu görülmektedir. Uyarılmış halde bulunan ürünün temel hale dönerken yayınladığı ışığa bağlı olarak da CIEEL olayı gözlenmiştir.

Yukarıdaki verilerin ışığı altında (III.4) reaksiyonu sonucu elde edilen ayrışma ürünlerinin uyarılmış halde olup olmadıkları araştırılmıştır. Buraya kadarki hesaplamalar hep temel hal için yapıldığından önce karbondioksit ile formaldehitin temel haldeki toplam enerjileri, oluşum ısıları her iki molekül için ayrı ayrı hesap edilmiş⁹⁴ ve elde edilen değerler dioksietanonun ayrışması sonucu elde edilen değerlerle karşılaştırılmıştır. Sonuçlar Çizelge (III.23) de verilmiştir.

Çizelge (III.23) Dioksietanon Molekülünün Ayrışma Ürünlerinden Karbondioksit ile Formaldehitin Uyarılmış Halde Olup Olmadıklarının İncelenmesi

Molekül	Toplam Enerji (eV)	Oluşum Isısı (kkal/mol)
CO ₂	- 750.3370	- 95.73291
CH ₂ O	- 467.1701	- 25.56137
CO ₂ +CH ₂ O	-1217.5071	-121.29428
* C ₂ H ₂ O ₃	-1217.5018	-121.17361

* Ayrışmış hal.

Çizelgenin incelenmesinden de görüleceği gibi hesap edilen değerler birbirlerine hemen hemen eşit bulunmuştur. Burada oluşum ısıları arasındaki $\Delta H_f = 0.12057$ kkal/mol luk fark ile toplam enerjiler arasındaki $\Delta E = 0.0053$ eV luk fark ayrışma ürünlerinin etkileşmelerinden doğmaktadır. R_{CC} büyüdükçe bu farkların sıfıra yaklaştıkları görülmüştür. Demek oluvorki reaksiyon sonunda elde edilen ayrışma ürünlerinden ne karbondioksit ne de formaldehit uyarılmış halde değildir. Bu konuda daha kesin bir fikir edinebilmek için HOMO ve LUMO analizinin yapılması gerekmektedir. Bu sebeple çeşitli R_{CC} değerleri için HOMO ile LUMO arasındaki enerji farklarına bağlı olarak yayınlanabilecek ışıkların dalga boyları Çizelge (III.24) de verilmiştir.

Çizelge (III.24) R_{CC} nin Çeşitli Değerleri için HOMO ile LUMO Arasındaki Enerji Farklarına Bağlı Olarak Yayınlanabilecek Işıkların Dalga Boyları

R_{CC} (Å)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Enerji Farkı (eV)	Dalga Boyu (nm)
1.5124	-13.534332	-1.915082	11.619250	106.90771
1.6	-11.354422	-1.682258	9.672164	128.42912
1.75	-11.295857	-1.262600	10.033257	123.80700
2.0	-11.181594	-0.553418	10.628176	116.87683
3.0	-10.886230	1.110926	11.997156	103.54016
4.0	-10.809435	1.415462	12.224897	101.61128
5.0	-10.737801	1.362117	12.236542	101.51458
6.0	-10.769388	1.407348	12.176736	102.01317

Dikkat edilirse HOMO ile LUMO arasındaki enerji farkları

$$9.672164 \leq \Delta E \leq 12.236542 \text{ eV}$$

arasında değişmektedir. Oysa reaksiyon sırasında görünür bölgede bir ışık gözleyebilmek için yayınlanan ışığın dalga boyunun, λ yayınlanan ışığın dalga boyu olmak üzere, $400 \leq \lambda \leq 700$ nm arasında olması gerekmektedir. Bu dalga boyları ise, h Planck sabiti ve c de ışık hızı olmak üzere,

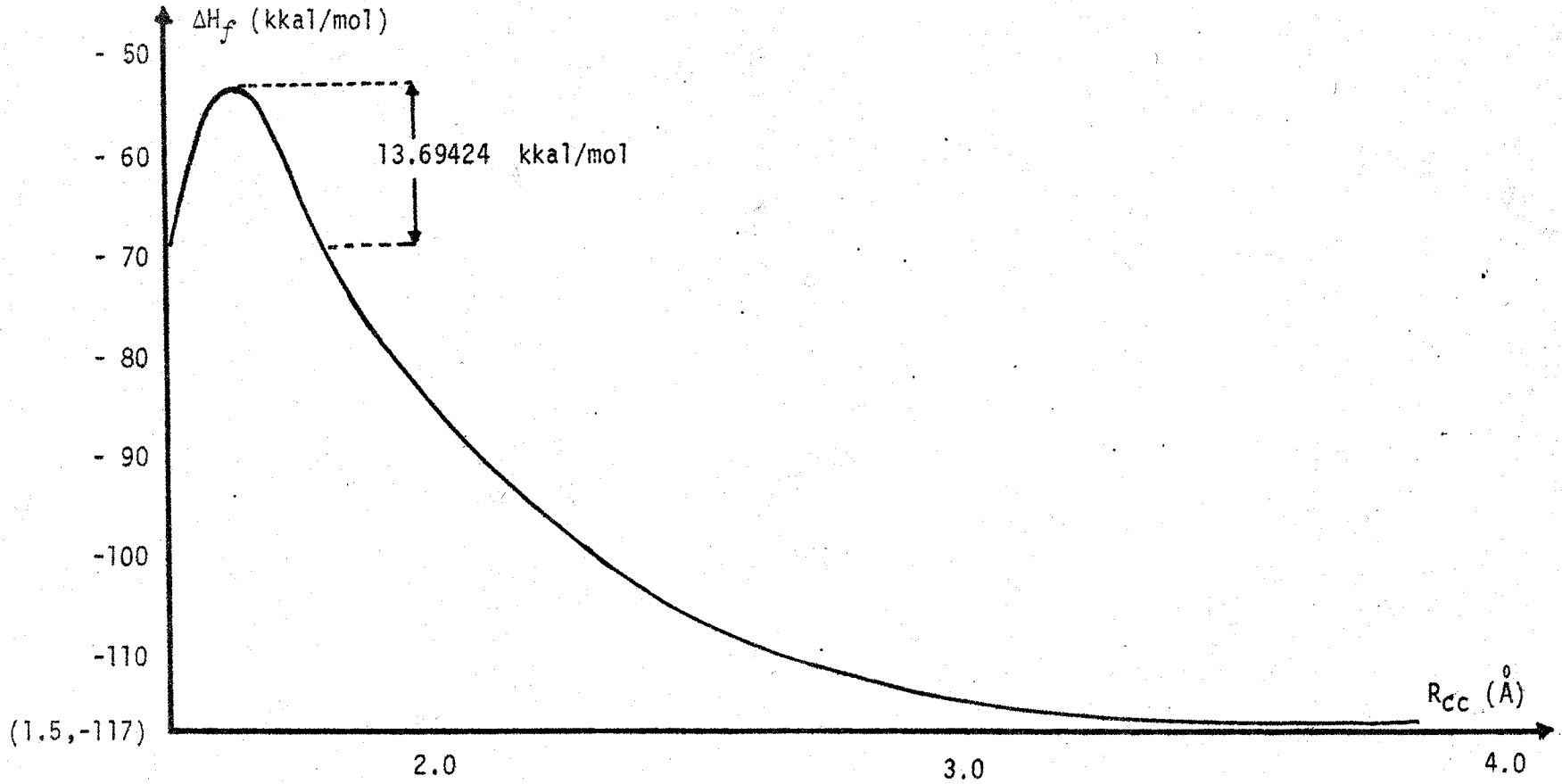
$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{III.5})$$

bağıntısına göre $E_1 = 3.1$ eV ile $E_2 = 1.77$ eV enerji değerlerine karşılık gelmektedir. Bu değerler Çizelge (III.24) de verilen enerjiler ve bu enerjilere karşılık gelen dalga boyları ile karşılaştırıldıklarında çizelgedeki değerlerin morüstü bölgedeki ışıkların dalga boylarına karşılık geldikleri görülmektedir. Dolayısı ile bu reaksiyon sırasında CIEEL olayının gözlenmesi mümkün olmayacaktır.

III.6. C-C BAĞ UZUNLUĞU REAKSİYON KOORDİNATI SEÇİLEREK, DİOKSİETANON MOLEKÜLÜ İÇİN, POTANSİYEL ENERJİ YÜZEYİ DENEMESİ

Çizelge (III.20) ile verilen oluşum ısılarının R_{CC} ye karşı çizilen grafiği Şekil (III.7) de görülmektedir. Buradaki 13.69424 kkal/mol luk potansiyel engeli geçiş haline karşılık gelmektedir. Öyleki molekül bu koordinatlarda kendisini oluşturan formaldehit ve karbondioksit ayrışmaya başlayabilecektir. Bu grafikte $R_{CC} = 1.5124 \text{ \AA}$ ile $R_{CC} = 1.75 \text{ \AA}$ arasında görülen geçiş bölgesinin özelliklerini, bu bölge içerisinde geçiş halinin hangi noktaya karşılık geldiğini, reaksiyon sırasında ayrışmanın hangi koordinatlarda başladığını ve reaksiyonun meydana gelebileceği en kolay yolu belirleyebilmek amacıyla potansiyel enerji yüzeyi hesaplamaları yapılmıştır. Potansiyel enerji yüzeyi hesaplamalarının ilk adımı olarak R_{CC} nin, ayrışma reaksiyonu sırasında geçiş bölgesi içerisinde kalan, 1.5124 \AA , 1.6 \AA , 1.75 \AA , 2.0 \AA değerlerinin herbiri için R_{OO} , ortalama olarak, 0.1 \AA aralıklarla 1.25 \AA den 2.6 \AA e kadar değiştirilmiş ve her (R_{CC}, R_{OO}) çifti için optimum geometriler elde edilmiştir. Elde edilen her optimum geometri için hesaplanan oluşum ısıları Çizelge (III.25) de, toplam enerjiler Çizelge (III.26) da, konumların etkileşme (configuration interaction (CI)) enerjileri Çizelge (III.27) de, HOMO ile LUMO arasındaki enerji farkları Çizelge (III.28) de ve enerji korelasyon diyagramları Şekil (III.8-11) de verilmiştir. (alnız tezin hacmini büyütmemek gayesi ile

- Optimum geometrilerin parametrelerini gösteren çizelgeler,
- Bu parametrelere bağlı olarak çizilen optimum geometrilerin şekilleri,



Şekil (III.7)Dioksietanon Molekülünün Ayrışma Reaksiyonu Sırasında, Optimum Geometriler İçin, Elde Edilen Oluşum Isılarının R_{cc} ye Karşı Grafiği

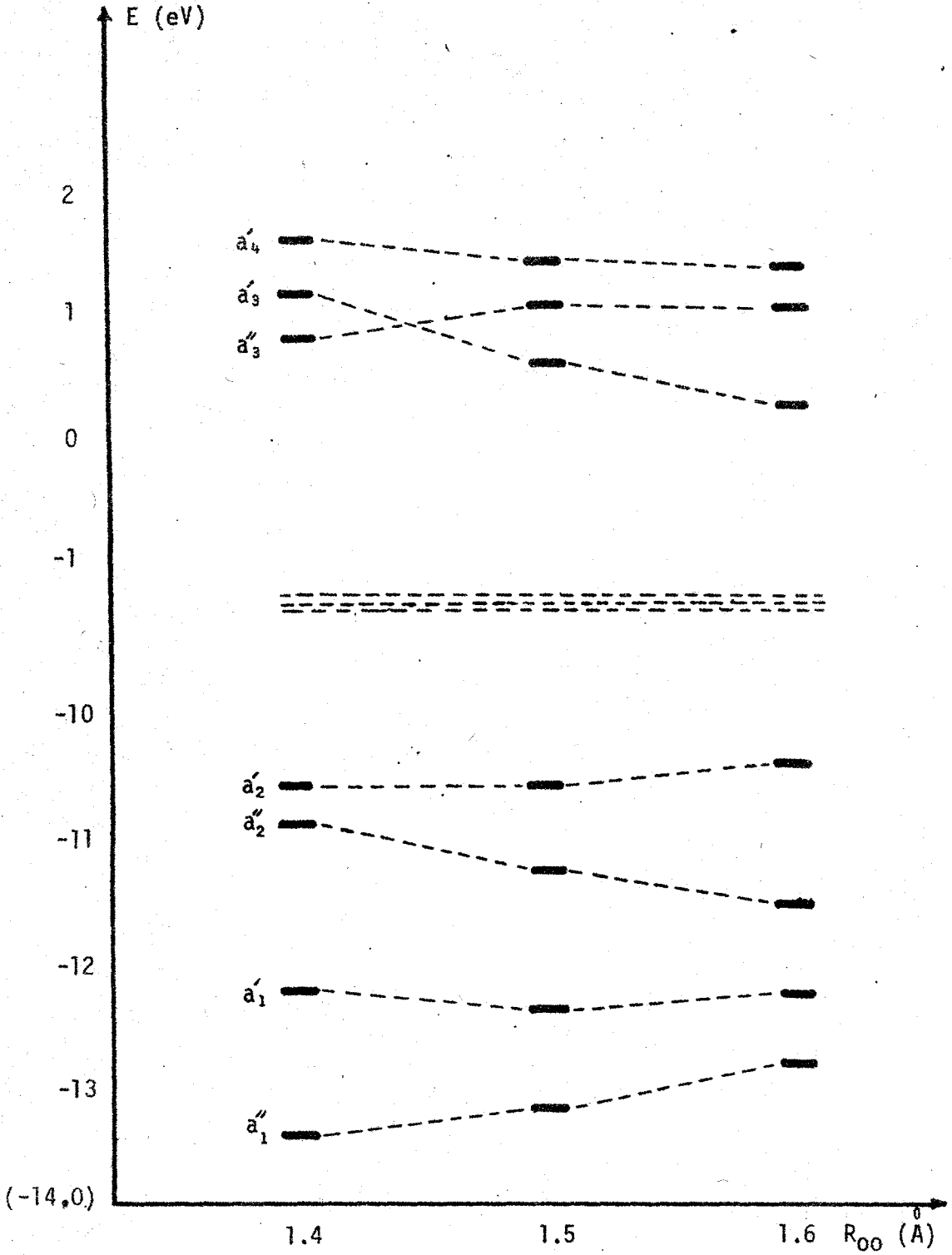
c) Yörüngemsilerin simetri durumlarını gösteren çizelgeler verilmeyecektir. Yine tezin hacmini büyütmek gayesi ile sadece yapılan hesaplamalarda yörüngemsi simetrisinin korunumu kuralına uyulduğu söylenilmekle yetinilecek ve yörüngemsilerin enerji seviyeleri yerine sadece bu enerji değerlerine bağlı olarak çizilen enerji korelasyon diyagramları verilecektir.

Çizelge (III.25) Dioksietanon Molekülünün Çeşitli (R_{CC} , R_{OO}) Değerleri için Hesap Edilen Oluşum Isıları (kcal/mol)

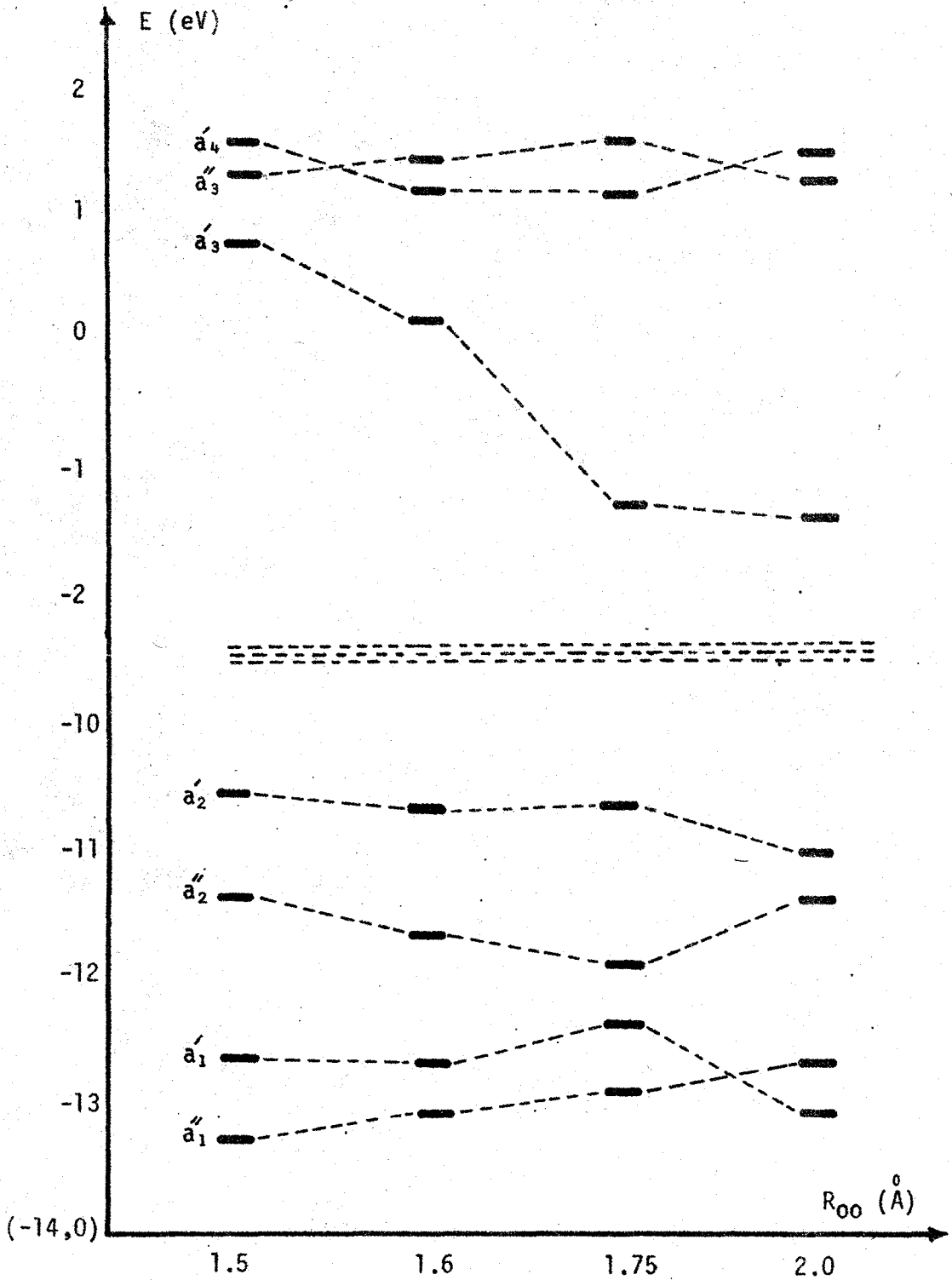
R_{CC} (Å) R_{OO} (Å)	1.5124	1.60	1.75	2.00
1.25	-15.01000	5.02300	25.00110	21.57922
1.40	-68.86313	-62.10310	3.78062	-17.40273
1.50	-65.02263	-61.93131	-4.65906	-28.71207
1.60	-53.16040	-50.57223	-10.82105	-36.22564
1.75	-27.75793	-25.82403	-22.14916	-46.11709
2.00	-25.63120	-28.00979	-45.30555	-62.22386
2.25	-20.41020	-49.13510	-60.04775	-72.52118
2.50	-15.30100	-54.30621	-66.66613	-79.83515
2.60	-15.01010	-54.74632	-67.78555	-82.45019

Çizelge (III.26) Dioksietanon Molekülünün Çeşitli (R_{CC} , R_{OO}) Değerleri için Hesap Edilen Toplam Enerjiler (eV)

R_{CC} (Å) R_{OO} (Å)	1.5124	1.60	1.75	2.00
1.25	-1215.3253	1215.2315	1212.2365	1211.9601
1.40	-1215.2335	-1215.0012	1212.3449	-1213.0020
1.50	-1215.0669	-1214.9329	-1212.4494	-1213.4924
1.60	-1214.5525	-1214.4403	-1212.7166	-1213.8182
1.75	-1214.0120	-1213.3671	-1213.2078	-1214.2471
2.00	-1213.4721	-1213.4619	-1214.2119	-1214.9456
2.25	-1214.3568	-1214.3780	-1214.8512	-1215.3921
2.50	-1214.1012	-1214.6022	-1215.1382	-1215.7092
2.60	-1214.0018	-1214.6213	-1215.1867	-1215.8226



Sekil (III.8) Dioksietanon Molekülünün, $R_{CC} = 1,5124$ Å için,
Enerji Korelasyon Diyagramı



Sekil (III.9) Dioksietanon Molekülünün, $R_{cc} = 1.6 \text{ \AA}$ için,
Enerji Korelasyon Diyagramı

Çizelge (III.25) ve Çizelge (III.26) incelendiğinde R_{cc} nin küçük R_{oo} nun büyük değerleri ile R_{cc} nin büyük R_{oo} nun küçük değerlerinde hem toplam enerjinin hem de oluşum ısısının çok yüksek oldukları görülmektedir. Dolayısıyla ile reaksiyon bu koordinatlardan geçmeyecektir. Muhtemel olarak reaksiyon R_{cc} ile R_{oo} nun küçük değerleri civarından geçecektir. Geçiş hali ise R_{cc} nin 1.6 Å lık değerinin civarına rastlayacaktır.

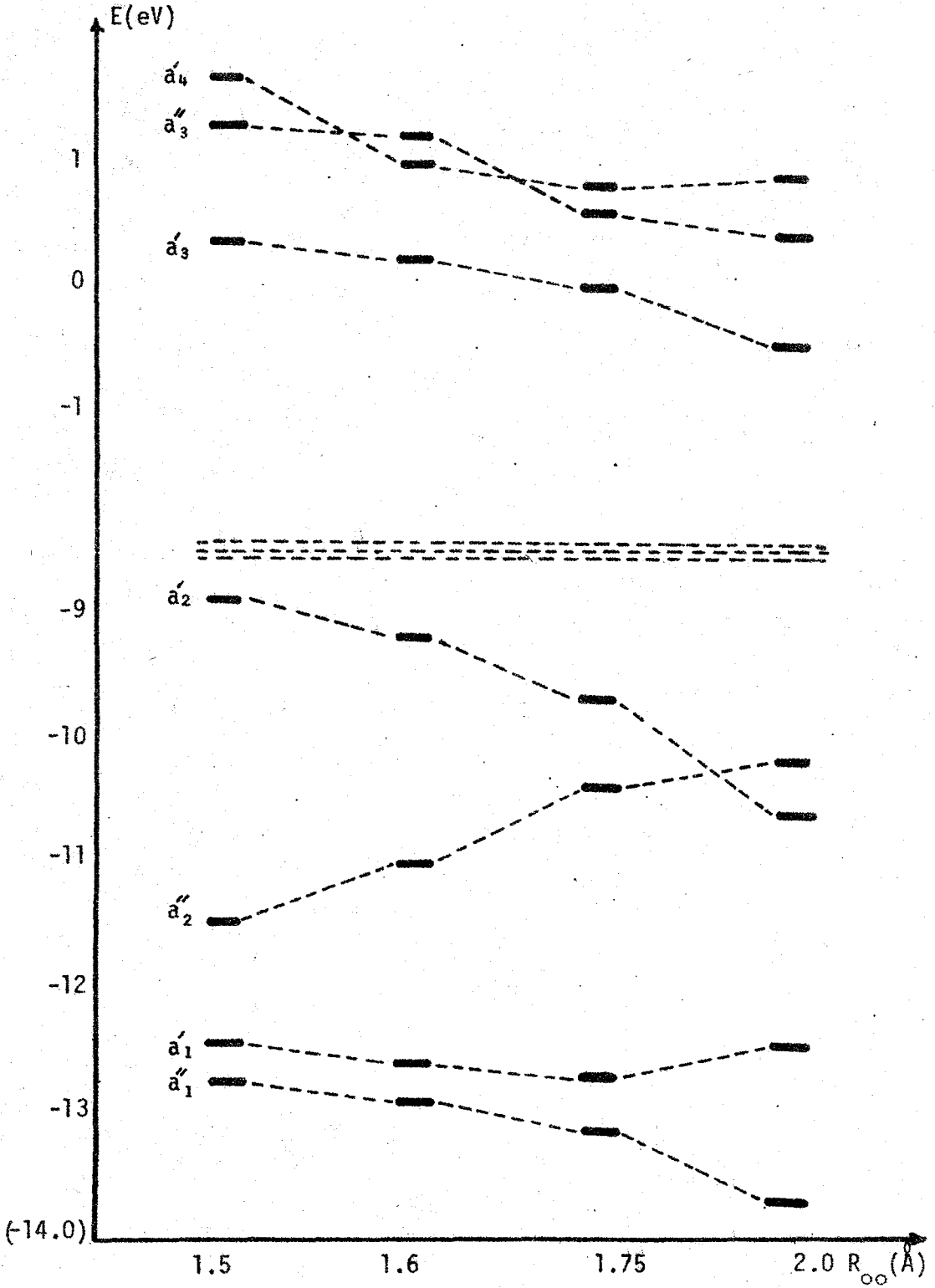
Çizelge (III.27) Dioksietanon Molekülünün Çeşitli (R_{cc}, R_{oo}) Değerleri için CI Enerjileri (kkal/mol)

R_{cc} (Å) R_{oo} (Å)	1.6	1.75
1.5124	- 62.39113	- 4.88038
1.6000	- 51.58332	-11.24768
1.7500	- 26.25454	-23.13207
2.0000	- 29.95934	-45.32759

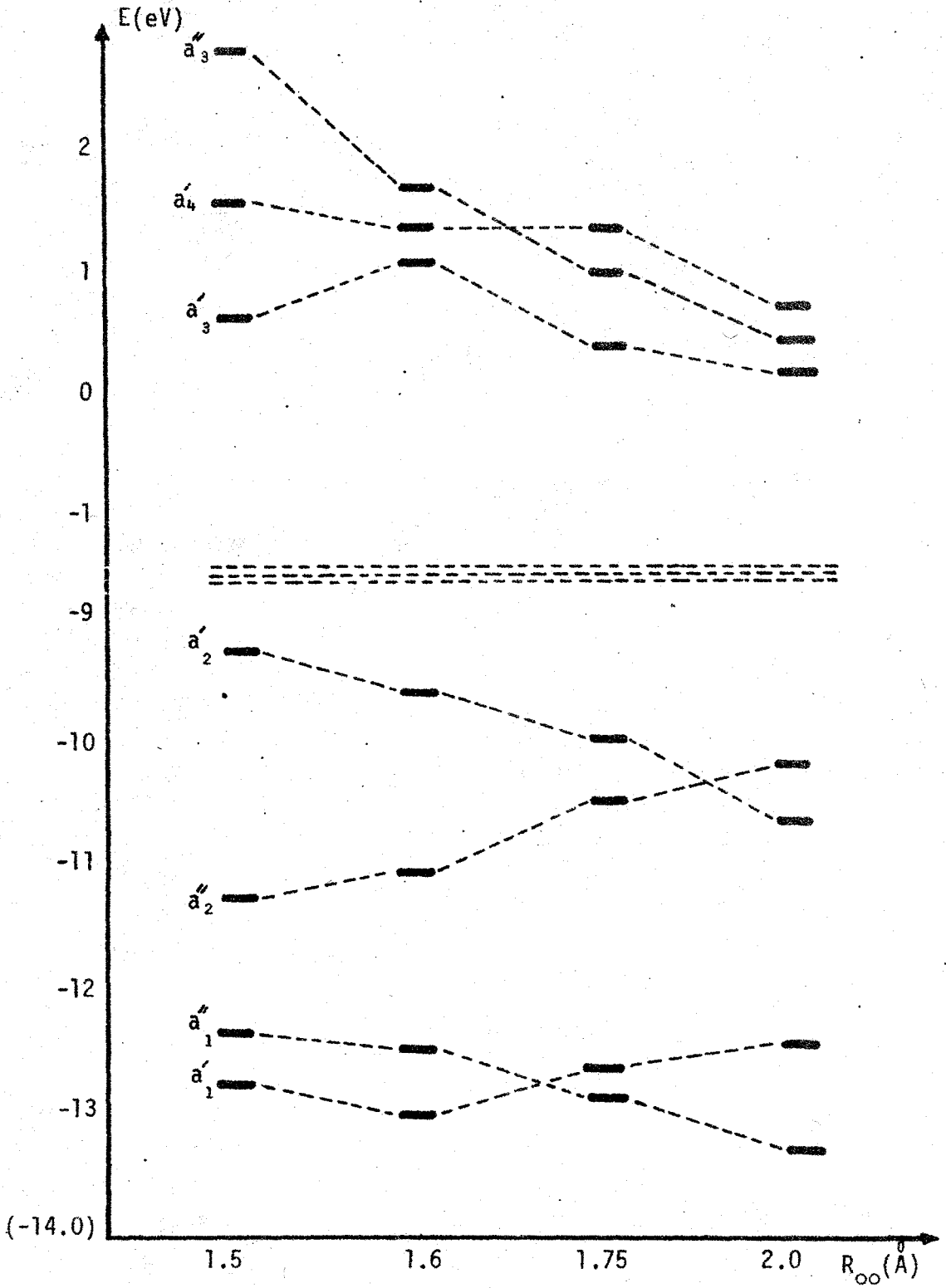
Çizelge (III.25) ile Çizelge (III.27) nin karşılaştırılmasından da görüleceği gibi, CI geçiş bölgesi civarında önem kazanmaktadır. Bu yüzden CI hesaplamaları sadece geçiş bölgesinde yapılmıştır.

Çizelge (III.28) Çeşitli (R_{cc}, R_{oo}) Değerleri için Dioksietanon Molekülünün HOMO ile LUMO Yörüngemileri Arasındaki Enerji Farkları (eV)

R_{cc} (Å) R_{oo} (Å)	1.6	1.75	2.0
1.5124	9.63	9.36	10.21
1.6000	10.09	9.58	10.47
1.7500	9.08	9.62	10.32
2.0000	9.54	9.90	10.10
2.2500	9.92	10.13	10.80
2.5000	9.72	10.10	10.78
2.5000	9.68	10.04	10.62



Şekil (III.10) Dioksietanon Molekülünün, $R_{cc} = 1,75 \text{ \AA}$ için, Enerji Korelasyon Diyagramı



Şekil (III.11) Dioksetanon Molekülünün, $R_{CC} = 2.0$ Å için, Enerji Korelasyon Diyagramı

Görüldüğü gibi HOMO ile LUMO yörüngeleri arasındaki enerji farkı, görünebilir bölgede bir ışık gözleyebilmek için gerekli olan değerlerden çok yüksek olduğundan (Kesim(III.5) , Çizelge (III.24) ve (III.5) formülü ile açıklandığı gibi),bu reaksiyonda da CIEEL olayını gözlemek mümkün olmayacaktır.

Şekil (III.9-11) ile verilen enerji korelasyon diyagramlarından da görüldüğü gibi reaksiyon sırasında kesimezlik kuralına uyulmuştur.

III.7. DİOKSİETANON MOLEKOLONUN POTANSİYEL ENERJİ YÜZEYİNİN HESAPLANMASI

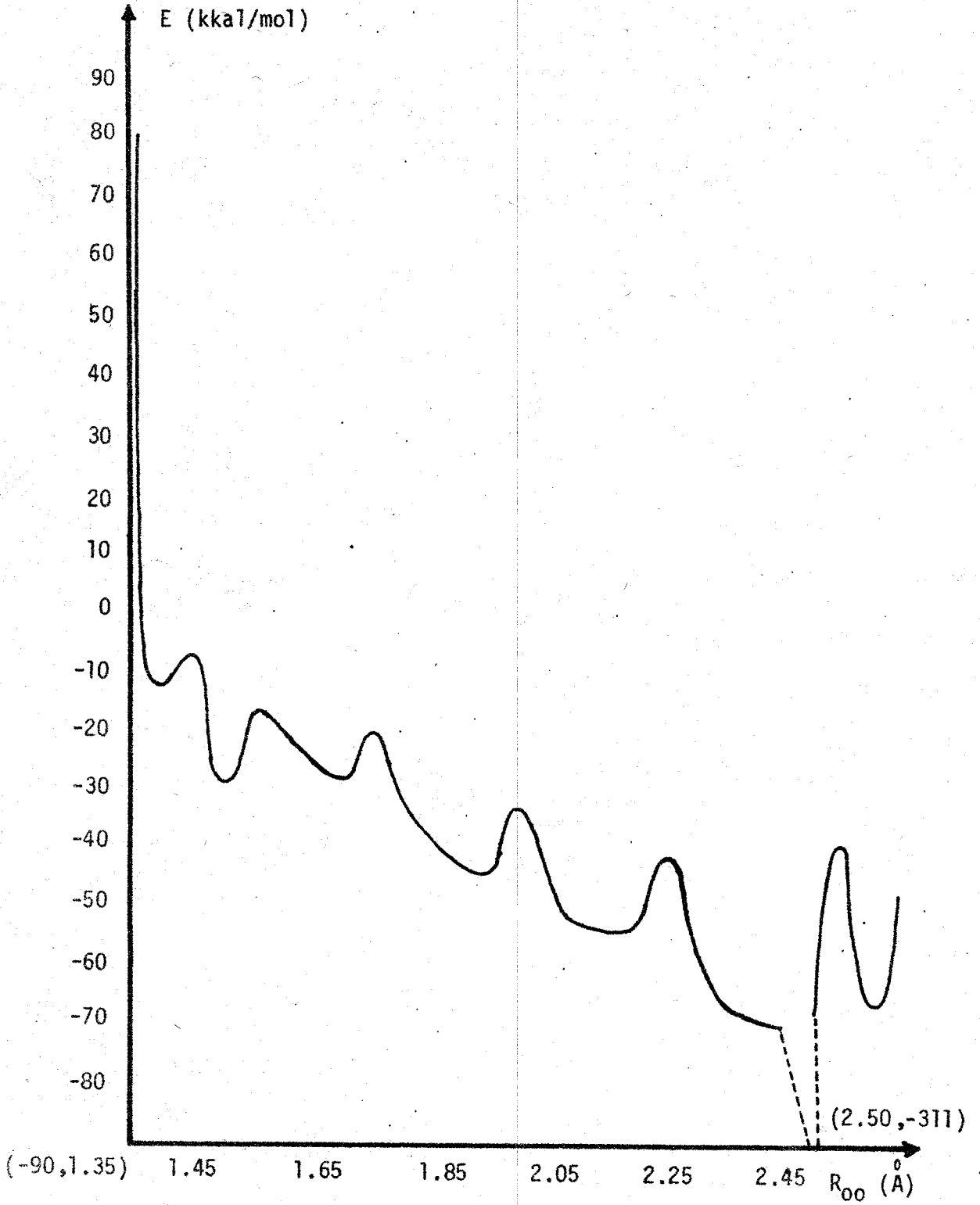
Kesim (III.4) den başlayarak buraya kadar yapılan hesaplamalarda,molekülün potansiyel enerji yüzeyinin elde edilmesine engel olabilecek hiçbir durum ortaya çıkmamıştır.0 halde bu bilgilere bağlı olarak dioksietanon molekülünün potansiyel enerji yüzeyi hesaplanabilecektir.

Bu konuda ilk iş olarak R_{CC} , R_{OO} ve bunlara bağlı olarak hesaplanan enerji değerleri ile elde edilen potansiyel enerji yüzeyini belirleyebilecek fonksiyon aranılmıştır. Bunun için, potansiyel enerji yüzeyi hesaplamalarında en çok kullanılan, Langrange polinomları⁵⁵ denenmiş fakat bu polinomların yüzeyi temsil edemedikleri görülmüştür. Bunun için yazılan EHM programı Ek(1) de ve elde edilen bir boyuttaki potansiyel enerji eğrisi Şekil (III.12) de görülmektedir.

Langrange polinomları denemesinden elde edilen sonuçlar tatminkar olmayınca,en küçük kareler (least squares base fit) yöntemiyle çalışmalar yapılmıştır⁵⁵. Çizelge (III.25) den de görüldüğü gibi $R_{CC} = 1.5125, 1.6, 1.75, 2.0$ değerleri için R_{OO} dokuz kere değiştirilerek oluşum ısıları elde edilmiştir. Böylece yüzeyi temsil edebilecek fonksiyonlar cümlesinin katsayılar matrisi (9x4) boyutunda olacaktır. Ancak R_{OO} nun 1.25 \AA ve 2.7 \AA değerlerine karşılık gelen katsayılar, Çizelge (III.25) den de anlaşılacağı gibi çok yüksek enerjilere karşılık geldiklerinden, ihmal edilerek katsayılar matrisinin boyutları (7x4) olarak alınmıştır. Elde edilen katsayılar matrisi Çizelge (III.29) da verilmiştir. Bu matrisi A şeklinde gösterecek olursak, a_{kz} matris elemanlarını göstermek üzere

$$A = [a_{kz}] \quad (k = 1,7 ; z = 1,4) \quad (III.6)$$

ifadesini yazabiliriz.



Şekil (III.12) Dioksietanon Molekülünün, Langrange Polinomları ile Elde Edilen, Bir Boyuttaki Potansiyel Enerji Eğrisi

Çizelge (III.29) Dioksietanon Molekülünün Potansiyel Enerji Yüzeyini Temsil Edebilecek Fonksiyonlar Cümlesinin Katsayıları

Z	1	2	3	4
1	5.4517647×10^4	-8.5908448×10^4	4.5029829×10^4	-7.8255612×10^4
2	-2.8691849×10^5	4.7219039×10^5	-2.5850925×10^5	4.6989947×10^4
3	5.2087979×10^5	-8.7282030×10^5	4.8602258×10^5	-8.9813258×10^4
4	-4.5420124×10^5	7.6844070×10^5	-4.3168139×10^5	8.0437247×10^4
5	2.0779687×10^5	-3.5362195×10^5	1.9970006×10^5	-3.7393680×10^4
6	-4.8175721×10^4	8.2302698×10^4	-4.6639126×10^4	8.7608956×10^4
7	4.4727195×10^3	-7.6620529×10^3	4.3523974×10^3	-8.1937516×10^2

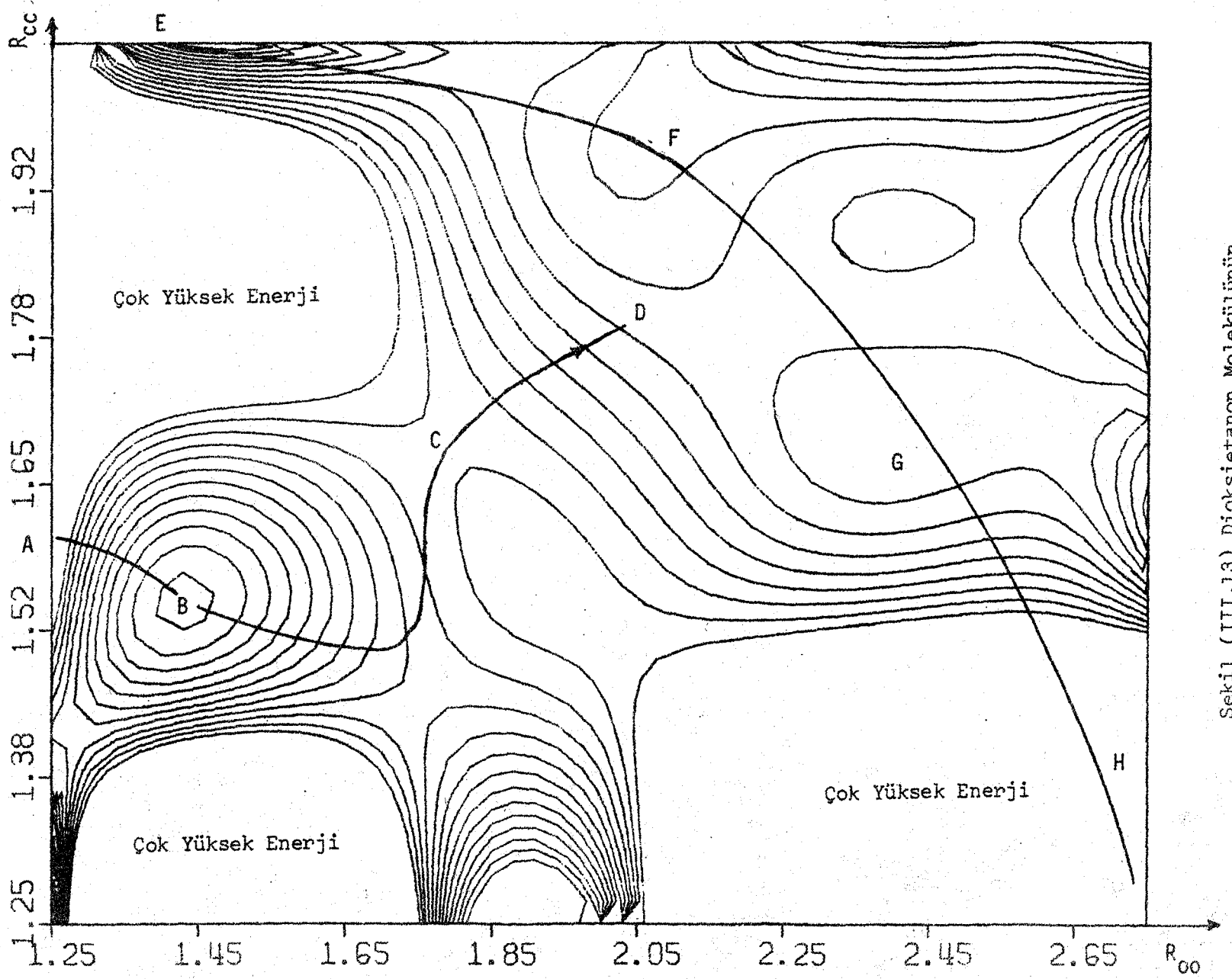
Dioksietanon molekülünün potansiyel enerji yüzeyi hesaplanırken, R_{CC} ve R_{OO} nun değiştirilmesi sırasında, ortalama olarak $\Delta R = 0.15 \text{ \AA}$ lük adımlar kullanılmıştır. Yüzeyi daha hassas bir şekilde tarayabilmek gayesi ile $\Delta R = 0.01$ yapılarak

$$\underline{F} = [a_{kz} R_{OO}^k R_{CC}^z] \quad (k = 1.7 ; z = 1.4) \quad (\text{III.7})$$

matrisi hesap edilmiştir. Hesaplama için yazılan EHM programı Ek(2) de görülmektedir. \underline{F} matrisi kullanılarak CDC Cyber 172 EHM nın Callcomp grafik sistemi ile potansiyel enerji yüzeyinin grafiği hesap edilmiştir. Elde edilen grafik Şekil (III.13) de görülmektedir. Bu şeklin incelenmesinden aşağıdaki sonuçlara varılmıştır.

$$\begin{aligned} \text{a) } & (1.25 \overset{\circ}{\text{Å}} < R_{CC} < 1.38 \overset{\circ}{\text{Å}} ; \quad 1.25 \overset{\circ}{\text{Å}} < R_{OO} < 1.75 \overset{\circ}{\text{Å}}) \\ & (1.25 \overset{\circ}{\text{Å}} < R_{CC} < 1.33 \overset{\circ}{\text{Å}} ; \quad 1.83 \overset{\circ}{\text{Å}} < R_{OO} < 1.90 \overset{\circ}{\text{Å}}) \\ & (1.25 \overset{\circ}{\text{Å}} < R_{CC} < 1.52 \overset{\circ}{\text{Å}} ; \quad 2.07 \overset{\circ}{\text{Å}} < R_{OO} < 2.73 \overset{\circ}{\text{Å}}) \\ & (1.52 \overset{\circ}{\text{Å}} < R_{CC} < 1.70 \overset{\circ}{\text{Å}} ; \quad 1.25 \overset{\circ}{\text{Å}} < R_{OO} < 1.45 \overset{\circ}{\text{Å}}) \\ & (1.70 \overset{\circ}{\text{Å}} < R_{CC} < 1.98 \overset{\circ}{\text{Å}} ; \quad 1.45 \overset{\circ}{\text{Å}} < R_{OO} < 1.75 \overset{\circ}{\text{Å}}) \end{aligned}$$

olan bölgelerde, Çizelge (III.25) den görüleceği gibi, oluşum ısısı çok yüksek olduğundan reaksiyon bu noktalarla belirlenen bölgelerden geçmeyecektir.



Sekil (III.13) Dioksetanon Molekülünün
Potansiyel Enerji Yüzeyinin Grafiği

b) Formaldehit ile karbondioksitin dioksietanon molekölü olarak birarada buldukları R_{CC} ve R_{OO} değerleri sırası ile 1.51 Å, 1.42 Å civarında olacaktır.

c) Ayrışma reaksiyonu sırasındaki geçiş hali R_{CC} nin 1.61 ve R_{OO} nun 1.75 Å değerleri civarında olacaktır.

d) Dioksietanonun formaldehit ve karbondioksite ayrıştığı bölge EFGH yayının üzerinde kalacaktır.

e) Bu verilere göre ayrışma reaksiyonu ABCD yolu etrafındaki bir alan boyunca meydana gelecektir.

B Ö L Ü M . I V

TARTIŞMA VE SONUÇLAR

IV.1. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

Dioksietanon halkasını içeren moleküllerin mümkün olan en küçüğünü seçerek, bu molekülün birleşme veya ayrışma reaksiyonundan CIEEL olayının gözlenip gözlenemeyeceğini araştırabilmek gayesi ile dioksiketon halkasına sadece iki hidrojen atomu bağlanmıştır.

Seçilen modelde, R_{OO} bağ uzunluğu boyunca, birleşme reaksiyonu incelenmiştir. Yapılan hesaplamalar sonunda molekül geometrisinin, oluşum ısısının, molekül yörüngemsilerinin simetri durumlarının ve HOMO civarındaki yörüngemsilerin enerji seviyelerinin ; seçilen model yaklaşımında reaksiyonun meydana gelmesini engelleyecek bir durum aldıkları görülmüştür.

Dörtlü halkanın çarpılma açısı θ nın değişik değerleri için, molekülün geometrisini oluşturan parametrelerden bağ uzunluklarının ne yönde değiştikleri incelenmiştir. Değişen bağ uzunluklarına en yakın değerleri içeren molekül geometrisi için $\theta = 0^\circ$ ve oluşum ısısı $\Delta H_f = - 68.863113$ kkal/mol olarak hesaplanmıştır. Oluşum ısısının bu değeri θ değiştirilerek bulunan diğer bütün oluşum ısılarından daha düşük olduğundan, R_{CC} bağ uzunluğu boyunca incelenen ayrışma reaksiyonu sırasında çarpılma açısı değiştirilmemiş ve $\theta = 0^\circ$ olarak alınmıştır. Yani molekülün simetrik durumu incelenmiştir.

Çizelge (III.18) den de görüldüğü gibi molekül geometrisini oluşturan parametrelerden, en çok değişikliğe uğrayan iki parametre hidrojenlerin bükülme açıları olmuştur. Oluşum ısısını etkileyen nicelikler araştırılırken bu parametreler gözönünde bulundurulmuştur.

Geçiş bölgesi dışında CI nın pek kuvvetli olmadığı görülmüş ve CI hesaplamaları sadece geçiş bölgesi içersinde yapılmıştır.

R_{CC} bağ uzunluğu reaksiyon koordinatı seçilerek incelenen ayrışma reaksiyonu sırasında ortaya çıkan aldehitin temel halde olduğu ayrıca bu al-

dehite ait HOMO ile LUMO arasındaki enerji farkının görünür bölgede bir ışık gözleyebilmek için gerekli olan değerden çok fazla olduğu bulunmuştur. Dolayısı ile bu reaksiyonlar sırasında CIEEL olayını gözlemenin mümkün olmayacağı gösterilmiştir.

Dioksietanonun ayrışma reaksiyonundan elde edilen aldehitdeki hidrojen atomlarının, Lusiferindeki, elektron kaynağı olarak görev yapan guruplarla aynı görevi yapamadıkları gösterilmiştir. Buradan hareket ederek böyle bir model ile (I.1) ve (I.4-7) reaksiyonlarının temsil edilemeyecekleri sonucuna varılmıştır.

Dioksietanon halkasına iki hidrojen atomu yerine eksi yüklü veya elektron verici bir gurup bağlanacak olursa HOMO ile LUMO arasındaki enerji farkının görünür bölgede bir ışık gözleyebilmek için gerekli olan değere yaklaşabileceği ve kemilüminesans olayının gözlenebileceği anlaşılmıştır. Böylece (I.1) ve benzeri reaksiyonları temsil edebilecek model moleküller olarak dioksietanon türevlerinin seçilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

R_{CC} bağ uzunluğu reaksiyon koordinatı seçilerek dioksietanonun formaldehit ile karbondioksite ayrışma reaksiyonu için, CDC Cyber 172 Callcomp grafik sistemi ile, potansiyel enerji yüzeyinin grafiği elde edilmiştir. Ancak bu araştırmada kullanılan MINDO/3 yaklaşık bir yöntem olduğundan, elde edilen grafik de yaklaşık olmaktadır. Bu yüzden reaksiyon yolu olarak A,B, C,D noktalarını birleştiren eğri yerine bu eğri boyunca taranan bir alan verilebilmektedir.

EKLER

EK (I) LANGRANGE POLİNOMLARI DENEMESİ İCİN YAZILAN EHM PROGRAMI

```

PROGRAM FITIT (INPUT,OUTPUT,TAPE5 = INPUT,TAPE6 = OUTPUT)
DIMENSION R(50), A(50), E(300)
READ (5,10) ( R(J), J = 1,9 )
READ (5,30) ( E(J), J = 1,9 )
10  FORMAT ( 9F4.2 )
30  FORMAT ( 9F9.5 )
DO 15 J = 1,9
A (J) = 1.
DO 15 I = 1,9
IF (I.EQ.J) GO TO 15
A(J) = A(J)* (1./(R(J)-R(I) ) )
15  CONTINUE
DO 24 I = 1,41
V = 1.0 + FLOAT (I-1)* 0.05
TOP = 0.0
BOTTOM = 0.0
DO 20 J = 1,9
IF (V.EQ.R(J) ) GO TO 20
TOP = TOP + A(J)* E(J)/(V-R(J))
BOTTOM = BOTTOM + A(J)/(V-R(J))
20  CONTINUE
YOJ = TOP/BOTTOM
24  WRITE (6,25 ) YOJ,V
25  FORMAT (IX,F15.6,3X,F10.6)
STOP
END

```

EK(II) $F = [a_{kz} \quad R_{00}^k \quad R_{cc}^z]$ MATRISİNİN HESAPLANMASI İÇİN YAZILAN EHM PROGRAMI

```

PROGRAM FITIT (INPUT,OUTPUT,TAPE5 = INPUT, TAPE6 = OUTPUT, TAPE8)
DIMENSION A(80,80),R(100),F(80,80)
READ(5,10) ( (A(K,L), L = 1,4), K = 1,7)
10 FORMAT (5E14,7)
DO 5 M = 1,51
DO 5 N = 1,41
5 F(M,N) = 0.
DO 50 J = 1,51
RK = 1,25 + FLOAT (J-1)*0.03
DO 40 I = 1,41
RL = 1,25 + FLOAT (I-1)*0.02
DO 20 K = 1,7
DO 20 L = 1,4
20 F(J,I) = F(J,I) + A(K,L)*(RK**(K-1))*(RL**(L-1))
40 CONTINUE
50 CONTINUE
CALL MATIO(51,41,F)
WRITE(8) ((F(I,J) , I = 1,51) , J = 1,41)
701 FORMAT (F10,6)
STOP
END

```

```

SUBROUTINE MATIO (NROW, NCOL,A)
DIMENSION A(80,80)
DO 80 M = 1,NCOL,11
IF (M.GT.NROW) GO TO 80
K = M + 10
IF (K.GT.NCOL) K = NCOL
PRINT 40, (J,J = M,K)
40 FORMAT (//,7X,11(4X,I2,3X),//)
DO 60 I = 1,NROW
PRINT 50,I,(A(I,J), J = M,K)
50 FORMAT (1X,I2,4X,11E9.2)
60 CONTINUE
80 CONTINUE
RETURN

```

REFERANSLAR

1. J.W. HASTING. (1968)
Annu. Rev. Biochem., 37, 597.
2. R.F. VASILEV. (1970)
Russ. Chem. Rev., 39, 529.
3. T. WILSON.- J.W. HASTING. (1970)
Photophysiology, 5, 49.
4. E.H. WHITE.- P.D. WILDES.- J. WIECKO.- H. DOSHAM.- C.C. WEI. (1973)
J. Am. Chem. Soc., 95, 7050.
5. P.D. WILDES.- E.H. WHITE. (1971)
age., 93, 6286.
6. E.H. WHITE.- J. WIECKO.- D.F. ROSWELL. (1969)
91, 5194.
7. E.H. WHITE.- J. WIECKO.- C.C. WEI. (1970)
age., 92, 2167.
8. W. ADAM.- H.C. STEINMETZER. (1971)
Angew. Chem. Soc., 93, 4126.
9. T. FORSTER. (1970)
Pure Appl. Chem., 24, 443.
10. R.G. GILBERT.- I.G. ROSS. (1971)
Aust. J. Chem., 24, 1541.
11. G.S. HAMMOND. (1969)
Advan. Photo Chem., 7, 373.
12. J. JORTNER. (1971)
Pure Appl. Chem., 27, 389.
13. T. WILSON.- M. LANDIS.- A.L. BAUMSTARK.- P.D. BARTLETT. (1973)
J. Am. Chem. Soc., 95, 4765.
14. K.R. KOPECKY.- C. MUMFORD. (1969)
Can. J. Chem., 47, 709.
15. N.J. TURRO.- P. LECHTKEN.- N.E. SCHORE.- G. SCHUSTER.- H.C. STEINMETZER.- A. YEKTA.
(1974)
Accounts of Chem. Research, 4, 97.
16. JEFFREY L. FOX. March 6, (1978)
Chem. and En. News.
17. A.D. CARLSON.- J. COPELAND. (1978)
American Scientist, 66, 340.

18. N. J. TURRO. - P. LECHTKEN. (1973)
Pure Appl. Chem., 33, 363.
19. D. R. KEARNS. (1971)
Chem. Rev., 71, 395.
20. R. P. WAYNE. (1969)
Adv. Photo Chem., 7, 311.
21. D. J. BOGAN. - R. S. SHEINSON. - R. G. GANN. - F. W. WILLIAMS. (1975)
J. Am. Chem. Soc., 97, 2560.
22. K. T. ALBEN. - A. AUERBACH. - W. M. OLLISON. - J. WEINER. - R. J. CROSS, Jr. (1978)
age., 100, 3724.
23. H. C. STEINMETZER. - A. YEKTA. - N. J. TURRO. (1974)
age., 96, 284.
24. S. P. SCHMIDT. - G. B. SCHUSTER. (1978)
age., 100, 1966.
25. W. ADAM. - O. CUETO. (1977)
J. Org. Chem., 42, 38.
26. W. ADAM. - J. C. LIU. (1972)
J. Am. Chem. Soc., 94, 2894.
27. W. ADAM. - A. ALZERRECA. - J. C. LIU. - F. YANY. (1977)
age., 99, 5768.
28. W. H. RICHARDSON. - V. F. HODGE. - D. L. STIGGAL. - M. B. YELVINGTON. - F. C. MONTGOMERY.
(1974)
age., 96, 6652.
29. Y. SAWAKI. - Y. OGATA. (1977)
age., 99, 5412.
30. T. GOTO. - T. KISHI. (1968)
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 7, 407.
31. E. H. WHITE. - J. D. MIANO. - M. UMBREID. (1975)
J. Am. Chem. Soc., 97, 198.
32. E. H. WHITE. - B. R. BRANCHINI. (1975)
age., 97, 1243.
33. Y. SAWAKI. - Y. OGATA. (1977)
J. Org. Chem., 42, 40.
34. H. O. PAMUK. (1972)
Kimya ve Sanayi, 20, 121.
35. E. SCHÜRDINGER. (1926)
Ann. Physik, 79, 361.
36. C. A. COULSON. (1960)
Rev. Mod. Phys., 32, 170.
37. V. FOCK. (1930)
Z. Physik, 61, 126.
38. J. C. SLATER. (1930)
Phys. Rev., 35, 210.
39. D. R. HARTREE. (1928)
Proc. Cambridge Phil. Soc., 24, 89.
40. W. PAULI. (1927)
Z. Physik, 43, 601.

41. C.C.ROOTHAAN. (1951)
Rev.Mod.Phys., 23, 69.
42. G.G.HALL. (1951)
Proc.Roy.Soc.(London), A205, 541.
43. F.L.PILAR. (1968)
"Elementary Quantum Chemistry" McGraw-Hill Book Comp.Inc., New York,
N.Y., USA.
44. J.C.SLATER. (1929)
Phys.Rev., 34, 1923.
45. P.A.M.DIRAC. (1958)
"Quantum Mechanics", Oxford Univ.Press, Fair Lawn, N.J, USA.
46. H.Ü. PAMUK. (1979)
"Kuantum Kimyasına Giriş. Temel İlkeler ve Atomun Yapısı", Karadeniz
Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesi Yayını.
47. H.Ü. PAMUK.- O.SINANOĞLU. (1971)
H.Ü. Fen ve Müh.Bil.Der., 1, 40.
48. R.S.MULLIKEN. (1949)
J.Chim.Phys., 46, 479.
49. H.Ü. PAMUK. (1970)
O.D.T.Ü. Temel ve Uygulamalı Bil.Der., 3, 245.
50. E.HUCKEL. (1931)
Z.Physik, 70, 204.
51. E.HUCKEL. (1931)
age., 72, 310.
52. E.HUCKEL. (1932)
age., 76, 628.
53. M.J.S.DEWAR. (1971)
Fortschr.Chem.Forcs., 23, 1.
54. M.J.S.DEWAR. (1971)
Pure Appl.Chem., 23, 1.
55. J.A.POPLE.- D.P. SANTRY.-G.A. SEGAL. (1965)
J.Chem.Phys., 43, S129.
56. J.A.POPLE.-G.A.SEGAL. (1965)
age., 43, S136.
57. J.A.POPLE.-G.A.SEGAL. (1966)
age., 44, 3289.
58. J.A.POPLE.-D.L.BEVERIDGE.-P.A.DOBOSH. (1967)
J.Chem.Phys., 47, 2026.
59. R.N.DIXSON. (1967)
Mol.Phys., 12, 83.
60. M.J.S.DEWAR. (1969)
"The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry", McGraw-Hill,
New York, N.Y., P84.
61. R.C.BINGHAM.- M.J.S.DEWAR.- D.H.LOO. (1975)
J.Am.Chem.Soc., 97, 1285.
62. G.A.SEGAL. (1977)
"Electronic Structure Calculation", Part A, Plenum Press, New York,
N.Y.

63. N.C. BAIRD.-M.J.S. DEWAR. (1969)
J.Chem.Phys., 50, 1262.
64. M.J.S. DEWAR.- E. HASELBACH. (1970)
J. Am. Chem. Soc., 92, 590.
65. R.C. BINGHAM.-M.J.S. DEWAR.-D.H. LOO. (1975)
age., 97, 1294.
66. R.C. BINGHAM.-M.J.S. DEWAR.-D.H. LOO (1975)
age., 97, 1302.
67. R.C. BINGHAM.-M.J.S. DEWAR.-D.H. LOO. (1975)
age., 97, 1307.
68. R.C. BINGHAM.-M.J.S. DEWAR.-D.H. LOO. (1975)
age., 97, 1311.
69. L. OLEARI.-L. DISIPIO.-G. De MICHELLIS. (1966)
Mol. Phys., 10, 97.
70. M. BORN.-R. OPPENHEIMER. (1927)
Ann. Physik, 84, 457.
71. R. PARISER.-R.G. PARR. (1953)
J.Chem.Phys., 21, 466, 767.
72. M.J.S. DEWAR.-D.H. LOO. (1972)
J. Am. Chem. Soc., 94, 529.
73. M.J.S. DEWAR.-N.L. HOJVAT (SABELLI) (1961)
J.Chem.Phys., 34, 1232.
74. M.J.S. DEWAR.-N.L. HOJVAT (SABELLI) (1961)
Proc. Roy. Soc., Ser. A, 264, 431.
75. M.J.S. DEWAR.-N.L. SABELLI. (1962)
J. Phys. Chem., 66, 2310.
76. J.A. POPLE. (1952)
Trans. Faraday Soc., 49, 1375.
77. A. BRICKSTOCK.-J.A. POPLE. (1954)
age., 50, 901.
78. G. KLOPMAN. (1964)
J. Am. Chem. Soc., 86, 4550.
79. G. KLOPMAN. (1965)
age., 87, 3300.
80. M.J.S. DEWAR.- C. De LLANO. (1969)
age., 91, 789.
81. M.J.S. DEWAR.-T. MORITA. (1969)
age., 91, 796.
82. M.J.S. DEWAR.-A. J. HARGET. (1970)
Proc. Roy. Soc., Ser. A, 315, 443, 457.
83. K. RUEDENBERG. (1962)
Rev. Mod. Phys., 34, 826.
84. R.S. MULLIKEN. (1949)
J. Chim. Phys., 46, 675.
85. R.S. MULLIKEN. (1952)
age., 56, 295.

86. J.Y. KOO.-G.B. SCHUSTER. (1977)
J. Am. Chem. Soc., 99, 6107.
87. T. WILSON. (1976)
Int. Rev. Sci.: Phys. Chem., Ser. Two, 9, 265.
88. D.R. HARTREE. (1928)
Proc. Cambridge, Phil. Soc., 111, 426.
89. I.H. HALL. (1969)
"Group Theory and Symmetry in Chemistry", McGraw-Hill Press.
90. H. J. M. BOWEN. -J. DONOHUE. -D. G. JENKIN. -O. KENNARD. -P. J. WHEATLEY. -D. N. WHIFFEN.
"Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions", Special Publication No. 11, Chemical Society Burlington House, W.1, London.
91. R. B. WOODWARD. -R. HOFFMAN. (1970)
"The Conservation of Orbital Symmetry", Academic Press Inc.
92. E. B. WILSON, Jr. -J. J. DECIUS. -P. C. CROSS. (1955)
"Molecular Vibration", McGraw-Hill Book Company, Inc. New York.
93. IAN FLEMING. (1976)
"Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions", John Willey and Sons.
94. N. AKTEKİN.
O.D.T.Ü. Teorik Kimya Bölümü, Ankara, Yayınlanacak Bir Çalışma.
95. R. W. HAMMING. (1962)
"Numerical Methods for Scientists and Engineers", McGraw-Hill Book Company, Inc.

ÖZGEÇMİŞ

Araştırmacı, 1948 yılında Gaziantep'de doğdu. Gaziantep Bostancı İlkokulu ve Atatürk Ortaokulunu bitirdikten sonra Gaziantep İlköğretmen Okuluna başladı. Öğretmen Okulunu bitirmeden Milli Eğitim Bakanlığının seçimi ile Ankara Yüksek Öğretmen Okulu Hazırlık Lisesine alındı. Liseden sonra Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü ve Ankara Yüksek Öğretmen Okulunu bitirerek 1972 yılında Kayseri Mimar Sinan İlköğretmen Okulu Fizik öğretmenliğine atandı. Bir öğretim yılı sonunda KTÜ Temel Bilimler Fakültesi Fizik Bölümünde uzman olarak göreve başladı. Daha sonra aynı bölümde Asistan olarak görevine devam ederken Amerika Birleşik Devletleri'nin Georgetown ve Virginia Üniversitelerinde, bir yıla yakın bir süreyle , doktora çalışmaları ile ilgili araştırmalarda bulundu. Halen Asistan olarak KTÜ 'de bulunmaktadır.

Araştırmacı evli ve bir çocuk babasıdır.

Orta Okuldan sonraki bütün öğretimini parasız yatılı olarak yaptı. Kendisine , parasız yatılı öğretim imkanı veren Türk Devleti'ne minnettardır .

Trabzon - 1979