

P-nitrofenil pivalat Molekülünün Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi ile İncelenmesi

Can ALAŞALVAR¹, Nuri ÖZTÜRK²

¹Giresun Üniversitesi, Teknik Bilimler MYO, Elektrik ve Enerji Bölümü, Giresun, TÜRKİYE

²Giresun Üniversitesi, Dereli MYO, Mülkiyet Koruma ve Güvenlik Bölümü, Giresun, TÜRKİYE

Sorumlu Yazar: canalasalvar@hotmail.com

Geliş Tarihi: 10.11.2016

Kabul Tarihi: 07.12.2016

Özet

Bu çalışmada P-nitrofenil pivalat molekülü CAM-B3LYP metodu ve 6-31G++(d,p) baz seti kullanılarak geometrik yapısı, titreşim frekansları ve 1H and 13C kimyasal kaymaları teorik olarak incelendi. Hesaplanan titreşim frekansları ve 1H and 13C kimyasal kayma değerleri deneysel değerlerle karşılaştırıldı. Buna ek olarak molekülün Moleküler Elektrostatik Potansiyel haritası, sınır orbitalleri aynı metot kullanılarak incelendi.

Anahtar kelimler: Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi, FT-IR ve NMR spektroskopisi.

Investigation of P-nitrophenyl pivalate Molecules with Density Functional Theory

Abstract

In this study, the molecular geometric structure, vibrational frequencies and 1H and 13C NMR chemical shifts analyses of P-nitrophenyl pivalate molecule by using CAM-B3LYP/6-31G++(d,p) level have been theoretically investigated. The computed vibrational frequencies and NMR chemical shifts were compared with experimental one. Additionally, using the same method it is also examined the Molecular Electrostatic Potential Map, the HOMO and LUMO shapes of the title molecule at the mentioned computational level.

Keywords: DFT method; FT-IR and NMR spectroscopy.

Giriş

Moleküllerin üç boyutlu yapılarını ve özelliklerini bulmak için çok güçlü bilgisayarlar kullanılarak yapılan moleküler modelleme (hesaplamalı kimya), son yıllarda bilim adamlarının odak noktası olmuştur. Özellikle bilgisayar teknolojisinin gelişmesiyle birlikte, birçok alanda kullanılabilecek moleküllerin elde edilmesi daha hızlı ve daha ekonomik olarak sağlanabilmektedir. Moleküler modelleme yöntemleri moleküler mekanik ve kuantum mekaniksel metotlar olarak iki ana başlık altında toplanabilir. Moleküler mekanik yöntemler atomlar arasındaki etkileşimleri klasik fizik yasalarını kullanarak açıklarlar ve bu yöntem makro moleküllere uygulanır.

Kuantum mekaniksel yöntemler *ab initio*, Yarı Deneysel Yöntemler ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi olarak üçe ayrılırlar. Bu yöntemler arasında, Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi, moleküler sistemlerin enerjisini elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak hesaplar. Elektron korelasyonunu dikkate alması nedeniyle de moleküler hesaplamalarda oldukça iyi sonuçlar elde edilmesini sağlar (Lewars, 2003). Son yıllarda yapılan çalışmalar da moleküllerin özelliklerinin belirlenmesi noktasında en iyi yöntemlerden birinin Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi olduğunu göstermektedir.

Bu çalışmada Bouhemadou ve arkadaşları tarafından sentezlenen (Bouhemadou ve ark., 2007), ¹³C ve ¹H NMR ve kırmızıaltı spektroskopisiyle karakterize edilen P-nitrofenil pivalat molekülü teorik olarak incelenmiştir. Molekül taban durumunda CAM-B3LYP metodu ve 6-31G++(d,p) baz setinde optimize edildikten sonra, yine aynı metot ve baz seti kullanılarak molekülün titreşim frekansları, ¹³C ve ¹H kimyasal kayma değerleri hesaplanıp deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. Son olarak molekülün sınır orbitalleri ve enerji değerleri CAM-B3LYP/6-31G++(d,p) seviyesinde hesaplanmıştır.

Teorik Hesaplamalar

Bu çalışmada bütün hesaplamalar için Gauss View molecular visualization programı ve Gaussian09 paket programı kullanılmıştır (Frisch ve ark., 2009). Molekülün başlangıç geometrisi Gauss View programı kullanılarak çizilmiştir. Molekül taban durumunda CAM-B3LYP metodu ve 6-31G++(d,p) baz seti ile optimize edilmiştir. Molekülün titreşim frekansları CAM-B3LYP/6-31G++(d,p) seviyesinde hesaplanmış olup 1700 cm⁻¹'den büyük frekanslar için 0.97 ve 1700 cm⁻¹'den küçük

frekanslar için 0.97 sayıları ile skala edilmiştir (Charles ve Gunasekaran., 2016). Molekülün ¹H ve ¹³C kimyasal kayma değerleri DMSO içinde GIAO yaklaşımıyla (Ditchfield., 1972; Wolinski ve ark., 1990) CAM-B3LYP/6-31++G(d,p) seviyesinde hesaplanmıştır. Bunlara ek olarak molekülün HOMO-LUMO orbitalleri ve Moleküler Elektrostatik Potansiyel haritası aynı metot kullanılarak incelenmiştir.

Sonuçlar

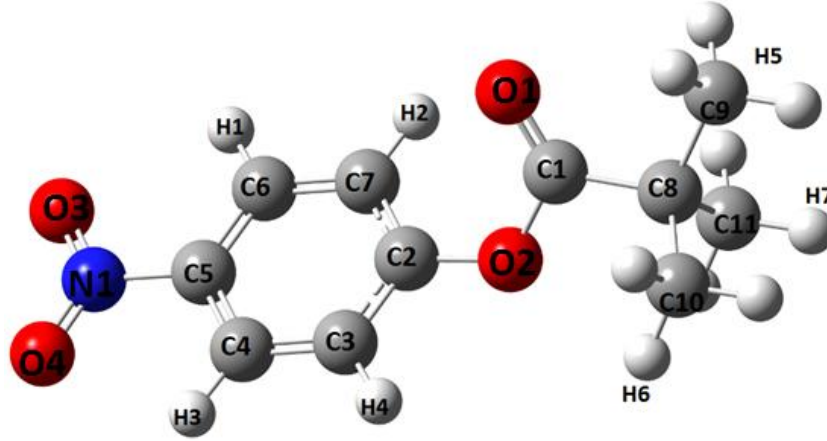
Geometri Optimizasyonu

Molekülün taban durumundaki geometrik parametreleri CAM-B3LYP metodu ve 6-31G++(d,p) baz setiyle hesaplanmış olup Tablo 1’de sunulmuştur.

Tablo 1. Molekülün hesaplanmış geometrik parametreleri.

Bağ uzunluğu	CAM-B3LYP (Å)	Bağ açısı	CAM-B3LYP (°)
O1 – C1	1.19	O1 – C1 – O2	122.62
O2 – C1	1.37	O1 – C1 – C8	126.62
O2 – C2	1.38	C1 – O2 – C2	120.72
N1 – O3	1.21	C9 – C8 – C10	110.19
N1 – O4	1.21	O3 – N1 – O4	174.98
C2 – C3	1.38	O3 – N1 – C5	117.68
C3 – C4	1.38	C2 – C3 – C4	119.63
C6 – C7	1.38	C3 – C4 – C5	118.62
C8 – C9	1.52	C8 – C10 – C11	35.05
C8 – C10	1.53	Dihedral açılar	
C8 – C11	1.53	C2 – O2 – C1 – C8	-178.77
		O1 – C1 – O2 – C2	1.38
		O1 – C1 – C8 – C11	-119.08

Molekülün üç boyutlu yapısı Şekil 1’de verilmiştir. Molekül tek Kristal olarak elde edilemediği için molekülün deneysel geometrik parametreleri mevcut değildir.



Şekil 1. Molekülün üç boyutlu yapısı.

Molekülün benzen halkasındaki C–C bağ uzunlukları 1.383 – 1.388 Å aralığındadır. Bu değerler literatürle uyum içerisindedir (Gökce ve Ark., 2016; Sert ve Ark., 2014). Molekülde benzen halkasına bağlı NO₂ grubunda N–O bağ uzunlukları 1.215 Å olarak hesaplanmıştır. Temel ve arkadaşları (E)-2-nitro-4-[(phenylimino)methyl]phenol molekülü üzerine yaptıkları çalışmada nitro grup için N–O bağ uzunluklarını 1.239 Å olarak gözlemlemiş ve 1.24 Å olarak B3LYP/6-31+G(d,p) seviyesinde hesaplamışlardır (Temel ve ark., 2015).

Pivalat grubunda C=O bağ uzunluğu 1.19 Å, C–C bağ uzunlukları da 1.520 – 1.536 Å aralığında hesaplanmıştır. Bu değerler C=O bağ uzunluğunun çift bağ, C–C bağ uzunluklarının da tek bağ karakterine sahip olduğunu gösterir.

Diğer taraftan moleküldeki benzen ve pivalate grupları arasındaki dihedral açı 178.77° olarak hesaplanmıştır.

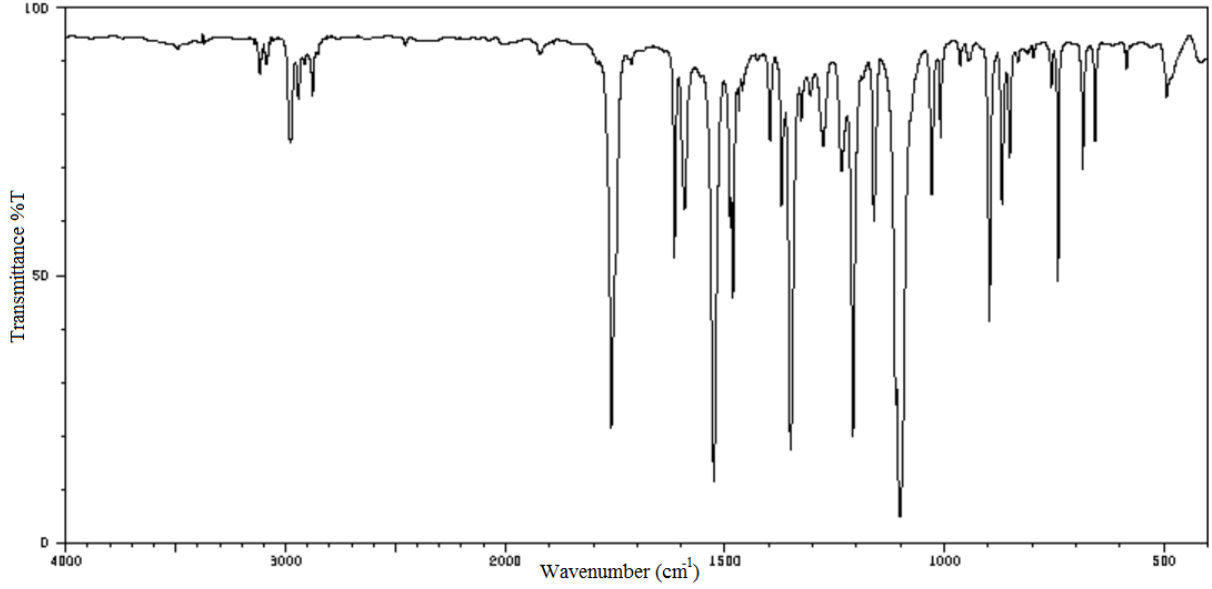
Molekülün Titreşim Spektrum Analizi

Molekülün CAM-B3LYP/6-31G++(d,p) baz setinde hesaplanmış olan titreşim frekanslarının skala edilmiş ve edilmemiş değerleri ile deneysel olarak elde edilmiş spektrumun titreşim frekansları ve bu frekans değerlerine karşılık gelen band atamaları Tablo 2’de verilmiştir. Molekülün FT-IR spektrumu da Şekil 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Molekülün hesaplanmış ve deneysel bazı titreşim modları.

Titreşim Modları	CAM-B3LYP/6-31G++(d,p) (cm ⁻¹)		Deneysel (cm ⁻¹)
	Skala edilmemiş	Skala edilmiş	
$\nu_s(\text{C-H})_{\text{ring}}$	3239	3142	3131
$\nu_s(\text{C-H})_{\text{ring}}$	3223	3126	3100
$\nu_{\text{as}}(\text{C-H}_3)$	3120	3026	2988
$\nu_s(\text{C-H}_3)$	3064	2972	2953
$\nu_s(\text{C-H}_3)$	3055	2964	2928
$\nu_s(\text{C=O})$	1854	1799	1760
$\nu(\text{C=C})_{\text{ring}}$	1674	1640	1616
$\nu_{\text{as}}(\text{N-O}_2) + \nu(\text{C=C})$	1641	1608	1591
$\delta(\text{H-C})$	1547	1516	1524
$\delta_s(\text{C-H}_3)$	1530	1500	1487
$\delta_s(\text{C-H}_3)$	1512	1482	1484
$\nu_s(\text{N-O}_2)$	1435	1406	1396
$\delta(\text{C-H}_3)$ (symmetric bending)	1417	1388	1372
$\delta(\text{C-H}_3)$ (symmetric bending)	1409	1381	1350
$\nu(\text{C=C})_{\text{ring}}$	1352	1325	1327
$\delta(\text{H-C})$	1323	1297	1304
$\nu_s(\text{C}_1=\text{C}_9) + \rho(\text{C-H}_3)$	1318	1291	1277
$\nu_s(\text{C-O}) + \delta(\text{C-H})$	1256	1231	1235
$\nu_s(\text{C-CH}_3) + \rho(\text{C-H}_3)$	1251	1226	1209
$\delta(\text{C-H})$	1196	1172	1159
$\nu_s(\text{C-O}) + \rho(\text{C-H}_3)$	1140	1117	1109
$\delta(\text{C-H})$	1131	1109	1102
$\rho(\text{C-H}_3)$	1055	1034	1030
$\delta_s(\text{C-C-C})_{\text{ring}}$	1042	1021	1008
$\rho(\text{C-H}_3)$	978	959	963
$\rho(\text{C-H}_3)$	963	944	946
$\delta(\text{N-O}_2) + \text{breathing in ring}$	900	882	898
$\gamma(\text{C-H})$	881	863	868
$\gamma(\text{C-H})$	850	833	851
$\gamma(\text{C=O})$	778	762	759
$\gamma(\text{N=O}_2) + \gamma(\text{C-C})_{\text{ring}}$	745	730	743
$\gamma(\text{N=O}_2) + \gamma(\text{C-C})_{\text{ring}} + \gamma(\text{C-H})_{\text{ring}}$	705	691	686
$\delta(\text{C-C})_{\text{ring}}$	676	663	657

ν_s = simetrik gerilme; ν_{as} :Asimetrik gerilme; δ : Düzlem içi burkulma; γ : Düzlem dışı burkulma; ρ :Sallama



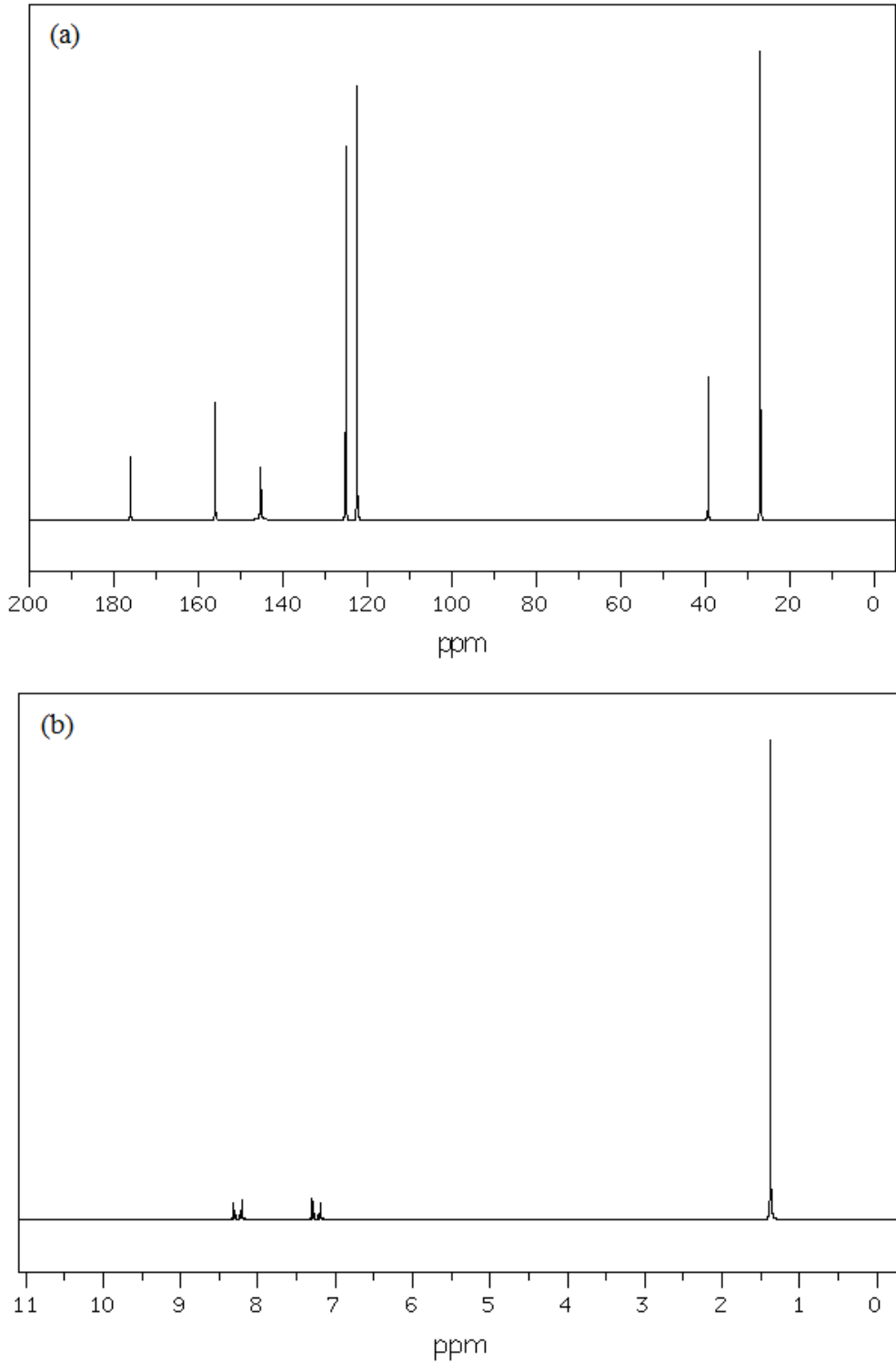
Şekil 2. Molekülün deneysel FT-IR spektrumu.

P-nitrophenyl molekülü 26 tane atoma sahiptir ve düzlem içi ve dışı toplam 72 tane titreşim frekansına sahiptir. Bu titreşim frekanslarından sadece deneysel olarak gözlenmiş olanların teorik titreşim frekansları verilmiştir. Molekülün Tablo 2’de verilmiş olan deneysel titreşim frekansları Bouhemadou ve arkadaşları tarafından elde edilmiştir [Bouhemadou ve arkadaşları 2007]. Tablo 2’de görüldüğü gibi, hesaplanmış ve skala edilmiş titreşim frekansları ile deneysel olarak elde edilmiş titreşim frekansları iyi bir uyum göstermektedir. Titreşim değerlerindeki küçük farklılıklar, teorik hesaplamaların gaz fazında, deneysel spektrumun ise katı fazda elde edilmiş olmasından kaynaklanmaktadır. Fenil halkasındaki C-H simetrik gerilme titreşim frekansı 3142 cm^{-1} ve 3126 cm^{-1} ’de hesaplanmışken, deneysel kırmızıaltı spektrumunda 3131 cm^{-1} ve 3100 cm^{-1} ’de bulunmuştur. Benzer biçimde molekülün pivalate kısmında yer alan simetrik ve antisimetrik C-H gerilme titreşim frekansları 3026-2964 cm^{-1} aralığında hesaplanmışken, deneysel olarak 2988-2928 cm^{-1} aralığında bulunmuştur (Silverstein ve Webster ., 1998). Molekülün karakteristik titreşim bantlarından olan C=O bandının simetrik gerilme ve düzlem dışı açı bükülme titreşimleri, sırasıyla 1799 cm^{-1} ve 762 cm^{-1} ’de hesaplanırken, deneysel olarak bu titreşimler sırasıyla, 1760 cm^{-1} ve 759 cm^{-1} ’de elde edilmişlerdir. Benzer olarak, molekülün pivalate kısmında yer alan C-O bandının simetrik gerilme titreşimi 1231-1117 cm^{-1} aralığında hesaplanmışken, deneysel olarak 1235-1109 cm^{-1} aralığında elde edilmiştir (Lambert ve ark., 1987 ; Silverstein ve Webster ., 1998). P-nitrophenyl molekülünün diğer karakteristik

bandlarından birisi olan N-O2 bandının asimetric titreşim frekansı 1608 cm⁻¹'de hesaplanmışken, simetric gerilme titreşimi 1406 cm⁻¹'de hesaplanmıştır. Bu band deneysel olarak ise, sırasıyla, 1591 cm⁻¹ ve 1396 cm⁻¹'de elde edilmiştir. Tablo 2'de görüldüğü gibi, N-O2 bandının düzlem dışı açılı bükülme titreşimi, 730 cm⁻¹ ve 691 cm⁻¹'de hesaplanmış ve deneysel spektrumda 743 cm⁻¹ ve 686 cm⁻¹'de elde edilmişken düzlem içi açılı bükülme titreşimi 882 cm⁻¹'de hesaplanmış ve deneysel olarak 898 cm⁻¹'de bulunmuştur(Colthup ve ark., 1964 ; Silverstein ve Webster ., 1998). Öte yandan, P-nitrophenyl molekülünün fenil halkasındaki ve pivalate ucundaki C-C titreşim bandının ve C-H3 titreşim bandlarının gerilme ve açılı bükülme titreşimleri Tablo 2'de gösterildiği gibidir. Bu sonuçlar neticesinde teorik olarak hesaplanmış titreşim frekans değerleri ile P-nitrophenyl molekülünün deneysel olarak elde edilmiş kırmızıaltı spektrumunda yer alan titreşim frekanslarının uyum içinde olduğu ve CAM-B3LYP metodunun titreşim frekansı hesabı için uygun bir metot olduğunu söyleyebiliriz.

Molekülün 1H ve 13C NMR Analizi

Molekülün 13C ve 1H NMR spektrumları Şekil 3'de, kimyasal kayma değerleri de Tablo 3'de verilmiştir. Tablo 3'e göre fenil halkasındaki en yüksek kimyasal kayma değerine sahip karbon atomları C2 ve C5 atomlarıdır ve bunlar sırasıyla 156.06 ppm ve 145.26 ppm olarak gözlenmiş olup 161.8 ppm ve 148.5 ppm olarak hesaplanmıştır. Bu karbon atomlarının kimyasal değerinin fazla çıkmasının sebebi elektronegatif atomlara bağlı olmalarıdır. Aromatik halkadaki diğer karbon atomları ise 122.47 - 125.11ppm aralığında bulunmuş olup 123.66 - 128.9 ppm aralığında hesaplanmıştır. Yine deneysel olarak 176.11 ppm'de gözlenen C1 atomunun kimyasal kayma değeri 181.2 ppm olarak hesaplanmıştır. Moleküldeki metil karbon atomlarıyla bunlara bağlı C8 atomunun kimyasal kayma değerleri ise sırasıyla 27.01 ppm ve 39.33 ppm olarak gözlenmiş ve 23.24 ppm, 23.56 ppm, 21.85 ppm ve 38.92 ppm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3. Molekülün (a) ¹³C ve (b) ¹H NMR spektrumları.

Tablo 3’de görüldüğü gibi aromatik halkalardaki H1 ve H3 atomlarının kimyasal kayma değerleri 8.255 ppm, H2 ve H4 atomlarının ki ise 7.25 ppm’de gözlenmiştir. Diğer taraftan metil grubundaki hidrojen atomları ¹H NMR spektrumunda 1.377 ppm

olarak gözlenmiş olup bu hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri 0.79 – 1.69 ppm aralığında hesaplanmıştır.

Tablo 3. Molekülün teorik ve deneysel ^{13}C ve ^1H kimyasal kaymaları.

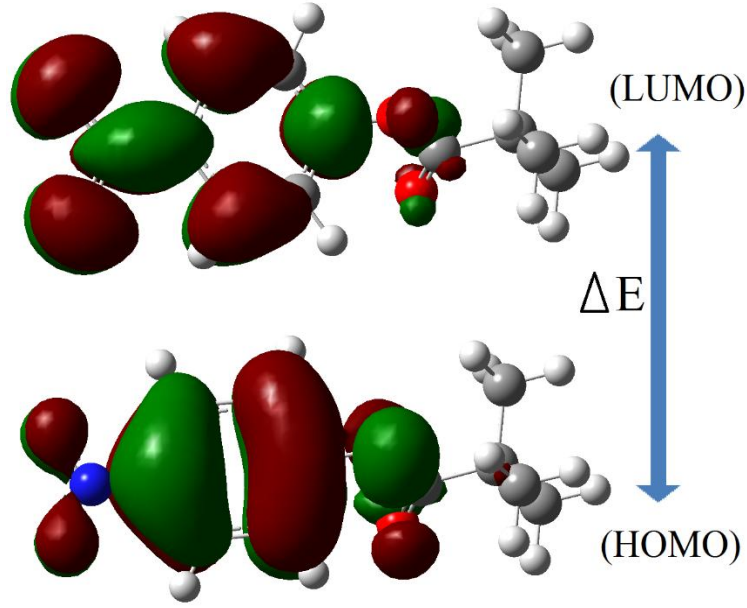
Atom	Hesaplanan (DMSO) (ppm)	Deneysel (DMSO) (ppm)	Atom	Hesaplanan (DMSO) (ppm)	Deneysel (DMSO) (ppm)
C1	181.20	176.11	H1	8.61	8.255
C2	161.80	156.06	H2	7.61	7.250
C3	123.66	122.47	H3	8.70	8.255
C4	129.80	125.11	H4	7.35	7.250
C5	148.50	145.26	H5A	1.39	1.377
C6	128.90	125.11	H5B	1.31	1.377
C7	126.10	122.47	H5C	0.79	1.377
C8	38.92	39.33	H6A	1.76	1.377
C9	21.85	27.01	H6B	1.11	1.377
C10	23.56	27.01	H6C	1.24	1.377
C11	23.24	27.01	H7A	1.12	1.377
			H7B	1.61	1.377
			H7C	1.26	1.377

Genel olarak bakıldığında molekülün deneysel olarak gözlenen hem titreşim frekansları hem de kimyasal kayma değerleri ile hesaplanan değerlerin iyi bir uyum içinde olduğu sonucuna varılabilir.

HOMO – LUMO Analizi

HOMO (Dolu olan en yüksek enerjili orbital) ve LUMO (Boş olan en düşük enerjili orbital) olarak bilinen sınır orbitaller bir moleküldeki en önemli orbitallerdir. Eğer molekül bir elektron alacaksa HOMO'dan bir elektron verecekse LUMO'dan verir. HOMO – LUMO enerji aralığı molekülün kimyasal reaksiyonlarını karakterize eden önemli bir parametredir. Molekül küçük bir HOMO – LUMO enerji aralığına sahipse yumuşak, büyük bir HOMO-LUMO enerji aralığına sahipse sert molekül olarak adlandırılır (Fukui, 1982).

Bileşiğin HOMO – LUMO enerjileri CAM-B3LYP/6-31++G(d,p) seviyesinde hesaplanmıştır. HOMO – LUMO şekilleri Şekil 4'de gösterilmiş olup enerji değerleri de Tablo 4'de gösterilmiştir.



Şekil 4. Molekülün HOMO ve LUMO şekilleri.

Tablo 4. Molekülün hesaplanmış HOMO ve LUMO değerleri.

Parametreler	CAM-B3LYP/6-31G++(d,p) eV
E_{HOMO}	-9.14
E_{LUMO}	-1.54
ΔE	7.60

Tablo 4'e göre molekülün HOMO enerjisi -9.14 eV, LUMO enerjisi -1.54 eV ve ΔE ($E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$) ise 7.6 eV olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre molekülün kimyasal reaksiyona girme bakımından sert bir molekül olduğu söylenebilir.

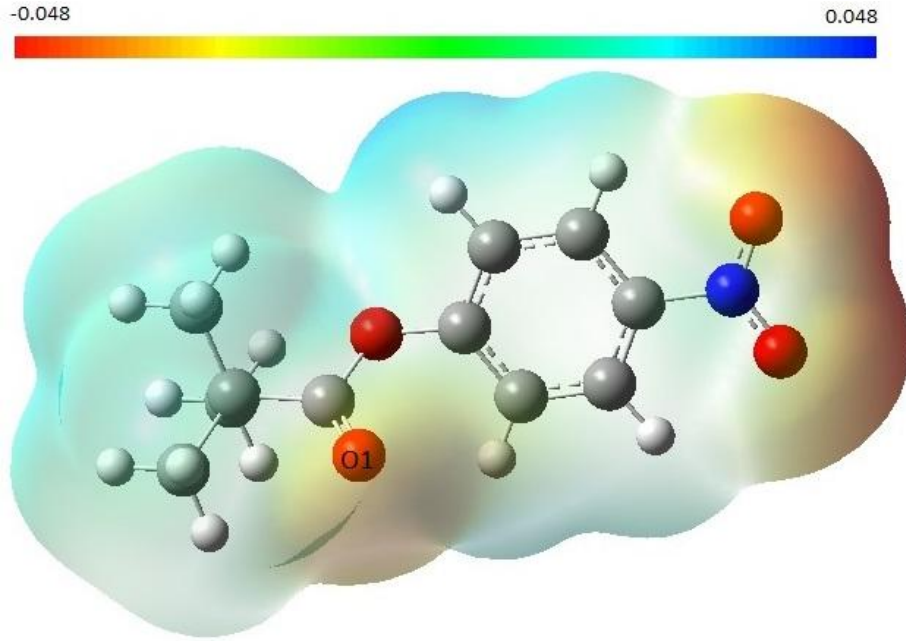
Molekülün Moleküler Elektrostatik Potansiyel Haritası

Bir molekülün Moleküler elektrostatik potansiyeli (MEP), birim pozitif yük ile sistemin moleküler yük dağılımı arasındaki etkileşim enerjisini tanımlar. Bir molekül için MEP fonksiyonu, sadece elektronik dağılımı gösteren elektron yoğunluğu fonksiyonunun aksine hem çekirdek hem de elektronik dağılımdan gelen katkıların toplamından oluşur ve aşağıdaki denklem ile ifade edilir (Politzer ve Murray., 2002).

$$V(r) = \sum_A^M \frac{Z_A}{|R_A - r|} - \int \frac{\rho(r^1)}{|r^1 - r|} dr^1 \quad (1)$$

Burada R_A , çekirdek konumunu, Z_A çekirdeğin yükü olmak üzere, ilk terim çekirdeklerin katkısını ve ikinci terim elektronlardan gelen katkıyı ifade eder.

Molekülün üzerindeki elektropozitif ve elektronegatif bölgelerin belirlenmesi için Moleküler Elektrostatik Potansiyel haritası CAM-B3LYP/6-31++G(d,p) seviyesinde hesaplanmış olup Şekil 5’de gösterilmiştir.



Şekil 5. Molekülün Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) haritası.

Burada kırmızı renkli bölgeler elektronegatif iken mavi renkli bölgeler elektropozitifdir. MEP haritasına göre, en elektronegatif bölgeler O1 ve nitro grubundaki oksijen atomlarıdır ve $V(r)$ değerleri sırasıyla -0.37 ve -0.47 a.u. olarak hesaplanmıştır. Diğer taraftan en elektropozitif bölge ise benzen halkasındaki Hidrojen atomlarıdır ve $V(r)$ değeri 0.42 a.u. olarak hesaplanmıştır.

Tartışma

P-nitrofenil pivalat molekülü CAM-B3LYP metodu ve 6-31++G(d,p) baz seti kullanılarak optimize edildi ve bağ parametreleri belirlendi. Molekül tek kristal olarak elde edilemediği için bağ parametreleri literatürle karşılaştırıldı. Optimize yapı

üzerinden molekülün titreşim frekansları, proton ve karbon kimyasal kayma değerleri hesaplandı ve karşılaştırıldı. Deneysel olarak gözlenen değerlerle hesaplanan değerlerin gayet iyi bir uyum içerisinde olduğu görüldü. Bunlara ek olarak molekülün sınır orbitalleri incelendi ve üç boyutta HOMO – LUMO şekilleri belirlendi. HOMO – LUMO enerji değerlerine göre bu molekülün geniş bir HOMO – LUMO aralığına sahip olduğu dolayısıyla bu molekülün sert bir molekül olduğu söylenebilir. Son olarak molekül üzerindeki reaksiyon noktalarını belirlemek için molekülün Moleküler Elektrostatik Potansiyel Haritası belirlenmiştir.

Kaynaklar

- Bouhemadou, R. Khenata and F. Zerarga, 2007. The European Physical Journal B, 56(1), 1-5.
- Colthup, N.B., Daly, L.H., Wiberley, E., 1964. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy; Academic Press: New York.
- Ditchfield, R., 1972. J. Phys. Chem. 56 : 5688.
- Fukui, K., 1982. Science 218 (4574), 747–754.
- Gaussian 09, Revision C.01, M. J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- Gökçe, H., Öztürk, N., Taşan, M., Alpaslan, Y.B., Alpaslan, G., 2016. Spectroscopy Letters: An International Journal for Rapid Communication, 49(3), 167-179.
- J. Charles, S. Gunasekaran, 2016. Optik 127: 279-287.
- Lambert, J.B., Shurvell, H.F., Cooks, R.G., 1987. Introduction to Organic Spectroscopy; Macmillan Publishing: New York.
- Lewars, E., 2003. Computational Chemistry. Kluwer Academic Publishers, 471pp, Dordrecht.
- Politzer, P. Murray, J.S., 2002. Theor. Chem. Acc. 108, 134-142.
- Sert, Y., Balakit, A.A., Öztürk, N., Uzun, F., El-Hiti, G.A., 2014. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 131, 502-511.
- Silverstein R.M., Webster, F.X., 1998. Spectroscopic Identification of Organic Compounds, 6th ed.; John Wiley & Sons: New York.
- Temel, E., Alaşalvar, C., Gökçe, H., Güder, A., Albayrak, Ç., Alpaslan, Y.B., Alpaslan, G., 2015. Spectrochim. Acta A 136, 534–546
- Wolinski, K., Hinton, J.F., Pulay, P. 1990. J. Am. Chem. Soc. 112, 8251.