

**HALOFURAN MOLEKÜLLERİNİN ELEKTRONİK VE ÇİZGİSEL
OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ**

Soner DALGIÇ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

EYLÜL 2007

ANKARA

Soner DALGIÇ tarafından hazırlanan HALOFURAN MOLEKÜLLERİNİN ELEKTRONİK VE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Mehmet BAHAT
Tez Danışmanı, Fizik Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Nurcan KARACAN
Kimya Anabilim Dalı Gazi Ü.
Yrd. Doç. Dr. Mehmet BAHAT
Fizik Anabilim Dalı Gazi Ü.
Doç. Dr. Şemsettin ALTINDAL
Fizik Anabilim Dalı Gazi Ü.

Tarih: 03/09/2007

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nermin ERTAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Soner DALGIÇ

HALOFURAN MOLEKÜLLERİNİN ELEKTRONİK VE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Soner DALGIÇ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Eylül 2007

ÖZET

Bu çalışmada halofuran moleküllerinin elektronik ve çizgisel olmayan optik özellikleri yoğunluk fonksiyonu teorisi içerisinde Becke' nin üç parametrelili enerji fonksiyoneli B3LYP hibrit yaklaşımı kullanılarak hesaplandı. Hesaplamalarda yoğunluk fonksiyoneli teorisi için 6-311++G(2d,p) temel seti kullanıldı. Moleküllerin geometrik optimizasyonları yapılarak elektronik enerjileri, dipol momentleri, moleküler orbital enerji farkları (HOMO-LUMO) ve statik polarizebilite, anizotropik polarizebilite ve statik hiperpolarizebiliteleri hesaplanmıştır. Hesaplamalarda Gaussian 03W paket programı kullanılmıştır. Hesaplamamızda furan molekülü için elde ettiğimiz elektronik enerji değerleri daha önce hesaplanan değerlere çok yakındır. Statik polarizebilite maksimum olduğunda HOMO-LUMO enerji farkı minimumdur. Polarizebilite ve anizotropik polarizebilite değerlerindeki artışın nedeni, atom yarıçaplarının artması yani büyük atomların polarlanabilirliğinin daha fazla olmasındandır.

Bilim Kodu :202.1.008

Anahtar Kelime : Halofuran, Florofuran, Klorofuran, Bromofuran

Sayfa Adedi : 55

Tez Yöneticisi : Yrd. Doç. Dr. Mehmet BAHAT

**THEORETICAL INVESTIGATION OF ELECTRONIC AND NONLINEAR
OPTICAL PROPERTIES OF HALOFURAN MOLECULES**

(M. Sc. Thesis)

Soner DALGIÇ

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

September 2007

ABSTRACT

In this study , electronic and nonlinear optical (NLO) properties of halofuran molecules calculated by using Becke three parameters energy functional B3LYP hybrid approach within density functional theory. All calculations have been made using 6-311++G(2d,p) basis set for density functional theory. Geometry optimization of molecules have been performed and their electronical energies, dipol moments, molecular orbital energy differences (HOMO-LUMO), static polarizabilities, anisotropic polarizabilities and static hyperpolarizabilities have been calculated. Calculated electronical energy values for furan molecules is seen to be very close to previous calculations. HOMO-LUMO energy differences are minimum when static polarizability is maximum. The reason behind the increased values of polarizability and anisotropic polarizability is growing of atom radius since bigger atoms have more polarizability.

Science Code : 202.1.008

Key Words : Halofuran, Fluorofuran, Klorofuran, Bromofuran

Page Number : 55

Advisor : Assist. Prof. Dr. Mehmet BAHAT

TEŞEKKÜR

Bu çalıőmam sűresince deęerli yardımlarını eksik etmeyen, her konuda destek olan, alanında kazandıęı bilgi ve tecrűbesiyle bana yol gűsteren saygıdeęer hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mehmet BAHAT' a teőekkűr ederim.

Benim çalıőmalarında her zaman maddi ve manevi destekte bulunan aileme teőekkűr ederim.

Çalıőmalarım esnasında manevi desteklerini ve yardımlarını hep hissettiğim sevgili arkadaşlarıma teőekkűr ederim.

İÇİNDEKİLER

| | Sayfa |
|---|--------------|
| ÖZET | iv |
| ABSTRACT | v |
| TEŞEKKÜR..... | vi |
| İÇİNDEKİLER | vii |
| ÇİZELGELERİN LİSTESİ..... | ix |
| ŞEKİLLERİN LİSTESİ | x |
| SİMGELER VE KISALTMALAR..... | xii |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. TEMEL BİLGİLER | 2 |
| 2.1.Moleküler Modelleme..... | 2 |
| 2.1.1. Moleküler mekanik metodlar | 2 |
| 2.1.2. Ab initio moleküler orbital yöntemleri | 4 |
| 2.1.3. Yarı deneysel (semiemprical) moleküler yöntemler..... | 4 |
| 2.2. Çok Elektronlu Atomlar..... | 8 |
| 2.3. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)..... | 9 |
| 2.3.1. Nükleer çekim fonksiyonu | 11 |
| 2.3.2. Coulomb fonksiyonu..... | 11 |
| 2.3.3. Hartree kinetik fonksiyonu..... | 11 |
| 2.3.4. Fock değiş tokuş fonksiyonu..... | 12 |
| 2.3.5. Tomas-Fermi kinetik fonksiyonu..... | 12 |
| 2.3.6. Dirac değiş tokuş fonksiyonu..... | 13 |

| | |
|--|----|
| 2.3.7. Vosko-Wilk-Nusair fonksiyonu | 15 |
| 2.3.8. Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonu | 15 |
| 2.3.9. B3LYP karma fonksiyoneli teorisi | 16 |
| 2.4. Temel Setler ve 6-311++G(2d,p) Temel Seti..... | 17 |
| 2.5. Geometri Optimizasyonu | 21 |
| 2.6. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinde Öz Uyumlu Alan Yöntemi (DFT SCF) | 25 |
| 2.7. Çizgisel Olmayan Optik Özellikler | 31 |
| 3. HALOFURAN MOLEKÜLLERİNİN ELEKTRONİK VE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ | 33 |
| 3.1. Materyal | 33 |
| 3.2. Metot | 39 |
| 3.3. Hesaplamalar | 39 |
| 3.3.1. Elektronik enerji..... | 40 |
| 3.3.2. Moleküler dipol moment..... | 41 |
| 3.3.3. Çizgisel olmayan optik özellikler | 43 |
| 3.3.4. Moleküler orbital enerji farkları (HOMO-LUMO)..... | 46 |
| 4. SONUÇ | 50 |
| KAYNAKLAR | 52 |
| ÖZGEÇMİŞ | 55 |

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

| Çizelge | Sayfa |
|--|-------|
| Çizelge 2.1. Enerjinin türevlerinden hesaplanabilen moleküler özellikler..... | 7 |
| Çizelge 3.1. Furan, florofuran, klorofuran ve bromofuran moleküllerinin adlandırılmaları | 38 |
| Çizelge 3.2. Furan, florofuran, klorofuran ve bromofuran moleküllerinin B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre elektronik enerjileri..... | 40 |
| Çizelge 3.3. Furan, florofuran, klorofuran ve bromofuran moleküllerinin B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre dipol momentleri, moleküler orbital enerjileri farkları (HOMO-LUMO), polarizebiliteleri, anizotropik polarizebiliteleri ve hiperpolarizebiliteleri..... | 42 |

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

| Şekil | Sayfa |
|---|-------|
| Şekil 2.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı | 22 |
| Şekil 2.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi..... | 24 |
| Şekil 2.3. SCF DFT metodu ile enerji hesabı ve geometrik optimizasyon iş akış diyagramı..... | 30 |
| Şekil 2.4. SCF yönteminde enerjinin yakınsaması..... | 31 |
| Şekil 3.1. Furan molekülü | 33 |
| Şekil 3.2. Florofuran molekülleri | 35 |
| Şekil 3.3. Klorofuran molekülleri | 36 |
| Şekil 3.4. Bromofuran molekülleri..... | 37 |
| Şekil 3.5. Moleküle eklenen A=akseptör (alıcı) ve D=donor (verici) grupları..... | 43 |
| Şekil 3.6. Klorofuran moleküllerinin HOMO-LUMO enerji farklarının polarizebilitiye göre değişim grafiği. | 46 |
| Şekil 3.7. Klorofuran moleküllerinin HOMO-LUMO enerji farklarının anizotropik polarizebilitiye göre değişim grafiği. | 47 |
| Şekil 3.8. Bromofuran moleküllerinin HOMO-LUMO enerji farklarının polarizebilitiye göre değişim grafiği. | 47 |
| Şekil 3.9. Bromofuran moleküllerinin HOMO-LUMO enerji farklarının anizotropik polarizebilitiye göre değişim grafiği..... | 48 |
| Şekil 3.10. Floro, kloro ve bromofuran moleküllerinin HOMO-LUMO enerji farklarının polarizebilitiye göre değişim grafiği..... | 48 |

Şekil**Sayfa**

| | |
|--|----|
| Şekil 3.11. Floro, kloro ve bromofuran moleküllerinin HOMO-LUMO enerji farklarının anizotropik polarizebilitiye göre değişim grafiği. | 49 |
|--|----|

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

| Simgeler | Açıklama |
|----------------------|--|
| B3LYP | 3 parametrelili Becke, Lee, Yang, Par Fonksiyoneli |
| $C_{\mu i}$ | Moleküler orbital açılım katsayısı |
| DFT | Yoğunluk fonksiyonu teorisi |
| ε_i | Tek elektron orbital enerjisi |
| \vec{E} | Elektrik alan |
| E | Molekölün toplam enerjisi |
| E^C | Korelasyon enerjisi |
| E_{B3LYP} | B3LYP enerjisi |
| E_e | Molekölün elektronik enerjisi |
| E_{B3LYP}^{XC} | B3LYP değiş tokuş ve korelasyon enerjisi |
| E_{VWN}^C | Vosko, Wilk ve Nussair korelasyon enerjisi |
| E^J | Coulomb enerjisi |
| E^T | Kinetik enerji |
| E_{D30}^X | Dirac değiş tokuş fonksiyoneli |
| E^X | Değiş tokuş enerjisi |
| $E_{Becke88}^X$ | Becke88 değiş tokuş enerjisi |
| E_{F30}^X | Fock değiş tokuş enerjisi |
| E_{H28}^T | Hartree kinetik enerjisi |
| E_{LYP}^C | LYP korelasyon enerjisi |

Simgeler**Açıklama** E_{LDA}^X

Yerel (lokal) değiş tokuş enerjisi

 E_{TF27}^T

Thomas-Fermi kinetik enerjisi

 E^{XC}

Değiş tokuş ve korelasyon enerjisi

 E^V

Nükleer çekim enerjisi

 F_{ij}

Kuvvet sabiti

 g

Gaussian fonksiyonlar, gradyent vektörü

 G

Kuvvet sabiti matrisi, Hessian

HF

Hartree-Fock metodu

 \hat{H}

Moleküler hamiltoniyen

 \mathbf{V}

Potansiyel enerji

 ρ

Elektron yoğunluğu

 ρ_α α spinli elektronların yoğunluğu ρ_β β spinli elektronların yoğunluğu μ

Dipol moment

 ϕ_μ

Atomik orbital

 ψ

Moleküler orbital, dalga fonksiyonu

 α_{ort}

Ortalama polarizebilite

 $\Delta\alpha$

Anizotropik polarizebilite

 β

Hiperpolarizebilite

1. GİRİŞ

Furan ve türevleri klorlu organik bileşiklerin ve plastik ürünlerinin üretimi ve atıklarının yakılması sırasında ortaya çıkmaktadır. Petrokimya, demir-çelik ve gemi söküm tesislerinde kullanılmaktadır [1].

Furan molekülü için dipol moment, polarizebilite, anizotropik polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri deneysel olarak ölçülmüştür. [2-4]. Furan molekülünün halojen türevlerinden tetraflorofuran molekülü ile 2,3-, 2,5-, 3,4- diflorofuran ve 2,3,4-, 3,4,5-triflorofuran molekülleri sentezlenmiştir [5,6]. Florofuran ve klorofuran moleküllerinin oluşum entalpileri hesaplanmıştır [7].

Literatürdeki bu çalışmalar “ materyal ” kısmında detaylı olarak verilmiştir.

Bu çalışma ise halofuran moleküllerinin elektronik, titreşimsel ve çizgisel olmayan optik (NLO) özelliklerinin kuantum mekaniksel metod kullanılarak hesaplanmasını içermektedir.

Furan, florofuran, klorofuran ve bromofuran moleküllerinin geometrik optimizasyonları yapılarak elektronik enerjileri, dipol momentleri, moleküler orbital enerji farkları (HOMO-LUMO) ve statik polarizebilite, anizotropik polarizebilite ve statik hiperpolarizebiliteleri, titreşim frekansı hesabından titreşimsel sıfır nokta enerjisi (ZPE) hesaplanmıştır.

Hesaplamaların tamamı Gaussian 03W paket programında kodlanmış bulunan, yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) nin B3LYP /6-311++G(2d,p) metodu ile gerçekleştirilmiştir [8].

2. TEMEL BİLGİLER

2.1. Moleküler Modelleme

İnsanoğlu, geçmişten beri bilimsel açıdan sürekli bir gelişim göstermektedir ve teknolojiyi kullanmaktadır. Teknolojik ürünlerde amaca yönelik materyal seçme yollarından biri deneme yanılma yöntemidir. Deneme yanılma ile materyal üretiminde olumlu gelişmeler sağlamak mümkün olmakla beraber çok zaman alıcıydı. Aynı zamanda herhangi bir sonucun garantisi de yoktur. Bununla birlikte pahalı bir yöntemdir. Diğer bir yöntem malzeme tasarımı için modelleme yöntemini kullanmaktır. Bilim, fiziksel evrenin tüm yönlerini bir modelleme yaparak inceler. Bunlardan biri de moleküler modellemedir.

Moleküler modelleme bir molekülün özelliklerinin fizik yasalarından hareketle bilgisayarla hesaplanmasıdır. Bu alanda çalışanlar genellikle bir metot geliştirmezler, daha çok var olan metotları kullanırlar. Moleküler modellemenin geniş bir uygulama alanı vardır; fizik, kimya, biyoloji, ilaç sanayisi, malzeme bilimi [9].

Deneysel alışmaları desteklemek ya da deneysel çalışma yapmadan elde edilecek sonuçları önceden tahmin edebilmek amacıyla hesaplamalı yöntemleri kullanacak olan araştırmacılar için üç farklı seçenek vardır. Bunlar moleküler mekanik, ab inito ve yarı deneysel (semiempirical) moleküler orbital yöntemleridir. Bu yöntemlerin her birinin olumlu yönleri ve eksikleri vardır.

2.1.1. Moleküler mekanik metotlar

Moleküler mekanik metodu (Kuvvet alanı metodu veya Force Field Method); bir molekülün enerjisini ve yapısını belirlemek için kullanılan hesaplama metodudur. Bu metod da, molekülün toplam potansiyel enerjisini minimum yapan molekülü yapısı bulunur. Moleküler mekanik hesaplamalarında elektronlar dikkate alınmaz. Moleküler mekanik modellerde atomlar birer kre, bağlar ise yay olarak düşünülür, yani kütle-yay sistemi olarak kabul edilir [9].

Atomlar arası etkileşmeler iki kısma ayrılır [10]:

1-Kimyasal bağlarla bağlanmış atomlar arası etkileşmeler

- a) Bağ Gerilmesi,
- b) Açık bükümü,
- c) Burulma,
- d) Düzlem dışı açı bükülmesi.

2-Kimyasal bağlarla birbirine bağlanmamış atomlar arası etkileşmeler

- a) Van der Waals etkileşmeleri,
- b) Elektrostatik etkileşmeler.

olarak sınıflandırılabilir [10,11].

Bunların dışında moleküldeki bağlar ve açılar birbirinden bağımsız olmadıklarından verilen bir gerilme, bükülme veya burkulma hareketi komşu bağlara ve bağ açlarına da bağlıdır. Bu tür çiftlenim ile oluşan etkileşmelerin enerjisi genelde saf etkileşmelerden daha küçüktür. Bu etkileşmeler burkulma-bükülme, gerilme-bükülme, bükülme-bükülme gibi etkileşmelerdir.

Atomlar arası etkileşmelerin her biri potansiyel enerji ile tanımlanır. Molekülün toplam potansiyel enerjisi bu etkileşmelere karşılık gelen potansiyel enerjilerin toplamıdır. Moleküler mekanik veya Kuvvet alanı yaklaşımında (Force Field Method) moleküler enerji;

$$E_{FF} = E_{str} + E_{bend} + E_{tors} + E_{vdw} + E_{el} + E_{cross} \quad (2.1)$$

ile verilir. Burada E_{str} : gerilme enerjisi, E_{bend} : bükülme enerjisi, E_{tors} : burulma enerjisi, E_{vdw} : Van der Waals enerjisi, E_{el} : elektrostatik enerjisi, E_{cross} : etkileşme enerjisidir.

Moleküler mekanik yöntemlerin kodlandığı Amber ve Charmm gibi paket programlar vardır. Bu programlar bir kimyasal sistemdeki atomlar arasındaki etkileşimleri klasik fizik kuralları ile tanımlar. Bu programlar oldukça hızlıdır. Bununla birlikte bu yöntemlerle elektronik yapıya bağlı olan özellikler ya da elektronik yapı hakkında bilgi edinilemez. Bir tepkime sistemi modellenerek bağ oluşumu ya da parçalanması içeren işlemler yapılamaz [9,11].

2.1.2. Ab initio moleküler orbital yöntemleri

Ab initio moleküler orbital yöntemleri kuantum mekaniksel temellere dayanır ve bu yöntemler ile yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Ab initio metodlar moleküler mekanik ve yarı deneysel metodların tersine, ilgilenilen molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fiziksel sabitler hariç deneysel değerler kullanmaz [11]. Hesaplama süresi moleküler mekanik yöntemlere göre çok daha fazladır. Hesaplama süresini azaltmak için geometrilerde ve kullanılan parametrelerde bazı basitleştirmeler yapılabilir. Ancak bu basitleştirmeler kesin olmayan sonuçların elde edilmesine neden olur. Hesaplama süresi, molekülü veya moleküler sistemi içeren elektron sayısına bağlıdır.

2.1.3. Yarı deneysel (semieprical) moleküler yöntemler

Yarı deneysel (semieprical) moleküler yöntemler ise bu iki durum arasında yer alır. Ab initio moleküler orbital yöntemleri gibi yarı deneysel yöntemlerde kuantum mekaniksel esaslara dayanır. Bu yöntemlerde, moleküler özelliklerin deneysel değerlere yakın sonuçlar vereceği parametreler mevcuttur. Etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplama süresi ab initio yöntemlerin

hesaplama süresi ile karşılaştırılmayacak kadar azdır. Çok küçük sistemler için kullanılabilmesi gibi büyük kimyasal sistemler için de kullanılabilir.

Ab initio ve yarıdeneysel moleküler orbital yöntemlerin her ikisi de orbitalleri hidrojen benzeri orbitaller olarak tanımlar. Dalga fonksiyonlarında Slater ve Gaussian tipi orbitaller kullanılır.

Bir sistemin değişim (variation) yöntemi ile hesaplanması aşağıdaki basamakları içerir:

- a) Sistem için bir hamiltoniyen (H) yazılır,
- b) Değişken parametreler içeren bir dalga fonksiyonu (Ψ) seçilir,
- c) Enerji minimumlaştırılır.

Değişik yaklaşımları anlayabilmek için öz uyumlu alan (SCF, Self Consistent Field) yönteminin açıklanması gerekir. Moleküler orbitaller (ψ), atomik orbitallerin (ϕ) doğrusal bileşimi olarak yazılır (LCAO yaklaşımı).

$$\Psi = \sum_v c_v \phi_v \quad (2.2)$$

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.3)$$

Schrödinger denklemi çözülür. Burada H tek elektron işlemcisidir. SCF LCAO moleküler orbital yaklaşımına dayanan ilk, yarı deneysel moleküler orbital yöntemi Pople ve arkadaşları (1965) tarafından geliştirilen CNDO' dur. Austin Model 1 adı verilen AM1 yöntemi de yine Dewar ve arkadaşları (1985) tarafından, MNDO yönteminden geliştirilmiştir. Bu yöntem esas olarak moleküldeki büyük itmeleri ortadan kaldırmak için MNDO yönteminin çekirdek-çekirdek itme fonksiyonlarında küçük bir değişiklik yapılmasıyla oluşturulmuştur. MNDO-PM olarak adlandırılan ve MNDO' nun üçüncü parametrizasyonu olduğunu göstermek için PM3 şeklinde

gösterilen program ise en son geliştirilen yöntemlerden birisidir. Çok sayıda element için parametreleri aynı anda optimize edebilen bir yaklaşımdır.

Son yıllarda MOPAC ve AMPAC gibi çeşitli moleküler orbital yöntemlerini yapısında bulunduran paket programlar geliştirilmiştir. Bunlardan MOPAC, J.P Stewart tarafından geliştirilen en son paket programdır ve diğer iki paket programın önemli özelliklerini de içermektedir.

Moleküllerin kuvvet alanlarının ve titreşim spektrumlarının kuantum mekaniksel yöntemlerle hesaplanması P. Pulay'ın 1969'daki klasik çalışmasına dayanır. Bu çalışmada Pulay 'kuvvet' veya 'gradyent' metodu denilen metodu önermiştir. Metot çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi bir yaklaşımdır. Pulay'ın temel katkısı enerjinin nükleer koordinatlara göre birinci türevinin (atomlara etki eden kuvvetler, gradyent) ab initio metotlarda analitik olarak elde edilebileceğini göstermesi ve Hartree-Fock metodu için elde edilmiş olmasıdır. İkinci ve daha üst mertebeden analitik türevlerin elde edilmesi kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri için gerçek bir devrim olmuştur. Kuantum mekaniksel metotlardan Hartree-Fock (HF), yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT), için 1970-1980'li yıllarda enerji ifadesinin 1. ve 2. analitik türevleri alınarak spektroskopik büyüklüklerin hesabı için kullanmışlardır [12,13]. Birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon yapılır. İkinci türevler bize kuvvet sabitini dolayısı ile titreşim frekanslarını verir. IR şiddetleri ise dipol momentlerin türevinden bulunur. Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler ile hesaplama yapan GAUSSIAN 98W, GAMESS, HONDO, Q-CHEM, HYPERCHEM, TURBOMOL gibi paket programların tamamı değişik mertebelerden analitik türevler kullanır. Çizelge 2.1. de enerjinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabileceği verilmektedir [14].

Çizelge 2.1. Enerjinin türevlerinden hesaplanabilen moleküler özellikler [12]

| Türev | Hesaplanabilen parametreler |
|--|---|
| $\partial E_e / \partial R$ | Atomlara etki eden kuvvetler, molekülerin geometrisi, kararlı noktalar |
| $\partial^2 E_e / \partial R_i \partial R_j$ | Kuvvet sabitleri, temel titreşim frekansları, İnfrared ve Raman spektrumları, titreşim genlikleri |
| $\partial^2 E_e / \partial R_i \partial \varepsilon_\alpha$ | Birincil hiperpolarizabilite, dipol moment türevleri, harmonik yaklaşımda İnfrared şiddeti |
| $\partial^3 E_e / \partial R_i \partial \varepsilon_\alpha \partial \varepsilon_\beta$ | Kutuplanabilirlik türevleri, harmonik yaklaşımda Raman şiddeti |

Çizelge 2.1. de E_e toplam elektronik enerjiye, R atomik koordinatlara, ε elektrik alan bileşenine karşılık gelir [13].

Kuantum mekaniksel metotlar ve yarı deneysel metotlar bir molekülün enerjisi ve fiziksel büyüklükleri Schrödinger denklemini çözerek elde eder.

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.4)$$

Schrödinger denkleminin yalnızca hidrojene benzer iyonlar için tam olarak çözümü yapılabilir. Fakat ikiden fazla elektrona sahip kuantum mekaniksel sistemler için Schrödinger denkleminin tam olarak çözümü mümkün değildir. Birden fazla elektrona sahip kuantum mekaniksel sistemler için Schrödinger denklemini çözmek için Ab initio metodları matematiksel yaklaşımlar kullanılır.

2.2. Çok Elektronlu Atomlar

Schrödinger denklemi iki elektronlu atomlar için tam çözüm veremediği için yaklaşık metotlar kullanılır. Çok elektronlu atomlar üzerindeki tüm hesaplamaların başlangıç noktası iki elektronlu atomlar için ele alınan merkezci alan yaklaşımıdır. Bu yaklaşıktaki temel düşünce, atomik elektronların, çekirdek ve diğer tüm elektronların oluşturdukları etkin, küresel olarak simetrik $V(r)$ potansiyelinde hareket etmeleridir. Bu yaklaşıklık, her elektronun, çekirdeğin çekimi ve bir elektron ile diğer (N-1) elektron arasındaki itme etkileşmelerinin ortalama etkisini gösteren, bir etkin potansiyelde hareket ettiği düşünülen “ bağımsız parçacık modelini ” temel alır. Bundan başka, (N-1) elektronun toplam etkisi elektron ve çekirdek arasındaki merkezci Coulomb çekimini perdelemek $\sum_{i<j} 1/r_{ij}$ olduğundan elektronlar arasındaki itme terimini $S(r_i)$ olarak yazacağımız, büyük küresel simetrik bileşeni ihtiva ettiği görülmektedir. Bir elektronun etkin potansiyel enerjisine iyi bir yaklaşıklık

$$V(r) = -\frac{Z}{r_{ij}} + S(r) \quad (2.5)$$

küresel simetrik potansiyelle sağlanır.

Büyük ve küçük uzaklıklarda $V(r)$ nin biçimini kolayca elde edebiliriz. Gerçekten, önce diğer (N-1) elektrona ait r_j uzaklığına kıyasla çekirdekten r_i uzaklığı büyük olan bir i elektronunu göz önüne alalım. Bu durumda $r_{ij} \approx r_i$ ve $\frac{1}{r_{ij}} \approx \frac{1}{r_i}$ dir. Buna göre i elektronu, yaklaşık olarak,

$$-\frac{Z}{r_i} + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{r_i} = -\frac{Z - N + 1}{r_i} \quad (2.6)$$

ile verilen bir potansiyelinde hareket eder ve bu potansiyel diğer (N-1) elektron tarafından perdelenen çekirdeğin Coulomb alanına karşılık gelir [10].

2.3. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

DFT'nin temeli 1964 yılında Hohenberg ve Kohn'un elektron sisteminin taban durum elektronik enerjisi elektron yoğunluğunun (ρ) bir fonksiyoneli olarak yazmasına dayanır. Taban durum yoğunluk ve enerji fonksiyoneli bilgisiyle sistemin taban durum özelliklerini tanımlamak mümkündür.

Bir molekülün enerjisi veya diğer fiziksel büyüklükleri kuantum mekaniğinin dalga fonksiyonu gösteriminde Schrödinger denkleminin çözülmesi ile elde edilir. Schrödinger denklemini,

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.7)$$

ile verilir. Burada \hat{H} moleküldeki etkileşimleri tanımlayan bir operatör, ψ moleküler dalga fonksiyonu, E ise moleküler sistemin farklı kararlı durumlarına karşılık gelen enerjilerdir.

Moleküller kuantum mekaniksel olarak incelenirken moleküler hareket; çekirdeğin hareketi ve elektronların hareketi olmak üzere iki kısma ayrılır. Çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinden çok büyük olduğu için bu iki hareket ayrı incelenebilir. Bu yaklaşıma Born-Oppenheimer yaklaşımı adı verilir. Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak kapalı formda,

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.8)$$

yazılabilir. Burada E^T elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, E^V çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisidir, E^J elektron-elektron itme terimi (elektron yoğunluğunun Coulomb öz etkileşimi olarak da tanımlanır), $E^{XC} = E^X + E^C$ ise değiş tokuş (E^X) ve korelasyon (E^C) terimidir ve elektron-elektron etkileşimlerinin geri kalan kısmını kapsar. Daha doğrusu; değiş tokuş enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir. Kuantum

mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrikliğinden dolayı ortaya çıkar. Korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Bu enerjilerin büyüklükleri hakkında bir fikir edinmek için Ne atomunun enerjilerini verebiliriz. Atomik birimler cinsinden Ne atomunun hesaplanmış enerjileri: $E_e = -129.4$, $E^T = 129$, $E^V = -312$, $E^J = 66$, $E^X = -12$, $E^C = -0.4$ atomik birim (hartree) dir. (1 hartree (H) = -27.192 eV dir) [10,13,14].

Eğer enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu ψ ' ye bağımlı ise bu Hartree-Fock (HF) modeli olarak bilinir. HF modeli korelasyon yani etkileşim enerjisini dikkate almaz. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu ρ ' ya bağlı ise bu yoğunluk fonksiyonu modeli DFT olarak bilinir.

Yoğunluk fonksiyonu teorisinde sıkça kullanılan üç temel kavramın tanımını başlangıçta vermekte yarar var; (1) Elektron yoğunluğu $\rho = \rho(\bar{r})$, herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu. (2) Tekdüze elektron gazı modeli: bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış n tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealize edilmiş bir modeldir. Klasik DFT modellerinde enerji ifadeleri elde edilirken elektron dağılımının V hacimli bir küp içinde olduğu ve elektron yoğunluğunun $\rho = n/V$ ile verildiği ve sistemde n , $V \rightarrow \infty$ olduğu varsayımı yapılmıştır yani ρ sabit kabul edilmiştir.

(3) Fonksiyonel: bağımsız x değişkenine bağımlı değişkene fonksiyon denilir ve $f(x)$ ile gösterilir. Bir F fonksiyonu $f(x)$ ' e bağımlı ise bu bağımlılığa fonksiyonel denilir ve $F[f]$ ile gösterilir [11,15]. Fonksiyonel kavramı yerine fonksiyon kavramı tercih edilecek fakat sembol gösterimi olduğu gibi kullanılacaktır. Örneğin Coulomb fonksiyoneli yerine Coulomb fonksiyonu veya Coulomb enerjisi ifadeleri kullanılacaktır. $E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC}$ ile verilen enerji fonksiyonlarını (fonksiyonelleri) daha detaylı inceleyelim.

2.3.1. Nükleer çekim fonksiyoneli

Z_a nükleer yüküne sahip R_a ' da sabitlenmiş bir a. çekirdek ve elektronlar arasındaki elektrostatik Coulomb potansiyeli,

$$E^V = -\sum_a^N Z_a \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} d\vec{r} \quad (2.9)$$

ile verilmektedir. Burada N toplam çekirdek sayısıdır. Bu ifade tam olduğu için bütün SCF metodları bu ifadeyi kullanır.

2.3.2. Coulomb fonksiyoneli

Atomdaki elektronları birbirinden bağımsız hareket ettiğini varsayarak bir elektronun diğer elektronlar ile etkileşim enerjisi,

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.10)$$

ifadesi ile verilir.

2.3.3. Hartree kinetik fonksiyoneli

Hartree, 1928 yılında bir atomdaki i. elektronun diğerlerinden tamamen bağımsız olarak ψ_i orbitalinde hareket ettiği varsayımı altında toplam kinetik enerjinin her bir elektronun kinetik enerjilerinin toplamı olarak aşağıdaki gibi yazılabileceğini gösterdi,

$$E_{H28}^T = -\frac{1}{2} \sum_i^n \int \psi_i(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.11)$$

Tek elektronlu sistemler hariç bu yaklaşım bize tam doğru kinetik enerjiyi vermez. Çünkü gerçekte elektronlar birbirinden bağımsız olarak hareket etmezler. Bu nedenle $E_{H28}^T < E^T$ dir. Bununla birlikte H28 sürpriz bir şekilde iyi bir yaklaşıklıkır.

2.3.4. Fock değiş tokuş fonksiyoneli

1930'da Fock hartree dalga fonksiyonunun antisimetrik olmaması nedeni ile Pauli dışarlama ilkesini ihlal ettiğini ve bu eksikliğin dalga fonksiyonunun antisimetrikleştirilmesi ile ortadan kaldırılabileceğini gösterdi, bu durumda aynı spinli elektronlar birbirinden kaçınmaktadır. Buna fermi düzeltmesi veya değiş tokuş denilmektedir. Fock bu düzeltme enerjisinin aşağıdaki değiş tokuş fonksiyoneli ile verilebileceğini gösterdi,

$$E_{F30}^X = -\frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n \iint \frac{\psi_i(\vec{r})\psi_j(\vec{r}')\psi_i(\vec{r})\psi_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.12)$$

Burada ψ_i antisimetrik dalga fonksiyonu olup birim dönüşümünde invaryanttır.

2.3.5. Thomas-Fermi kinetik fonksiyoneli

1927 yılında Thomas ve Fermi tekdüze elektron gazı modelinde kinetik enerji için bir formül türetti. Bu modelde kinetik enerji ifadesi,

$$E_{TF27}^T = \frac{3}{10} (6\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.13)$$

ile verilmektedir. Bu ifade atom ve moleküllerin enerjilerini H28 modelinde yaklaşık %10 daha küçük hesaplamaktadır. TF27 ifadesi klasik yoğunluk fonksiyonu teorisinin doğuşu olarak kabul edilir.

2.3.6. Dirac değiş tokuş fonksiyoneli

Çok elektronlu sistemlerde, elektronların ρ yoğunluğu ile tekdüze dağılımı varsayımı altında 1930' da Dirac değiş tokuş enerjisinin

$$E_{D30}^X = E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\bar{r}) d^3\bar{r} \quad (2.14)$$

ile verilebileceğini gösterdi. E_{TF27}^T ve E_{D30}^X ifadelerine klasik yoğunluk fonksiyonları denilir.

Yoğunluk fonksiyonu teorisi DFT'nin bugünkü anlamda temelleri 1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından atılmıştır. Hohenberg ve Kohn yoğunluk ve enerjiyi tanımlayan tek bir fonksiyonelin varlığını gösterdiler, fakat bu teorem fonksiyonelin açık ifadesini vermemiştir [16,17].

DFT' de toplam enerji yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak verilmektedir.

$$E[\rho] = E^T[\rho] + E^V[\rho] + E^J[\rho] + E^{XC}[\rho] \quad (2.15)$$

Hohenberg ve Kohn gösterdi ki E^{XC} tamamen elektron yoğunluğuna bağlı olarak belirlenebilir. Pratikte, E^{XC} spin yoğunluğunu ve gradyentlerini içeren bir integral ile hesaplanır.

$$E^{XC}[\rho] = \int f[\rho_\alpha(\bar{r}), \rho_\beta(\bar{r}), \nabla\rho_\alpha(\bar{r}), \nabla\rho_\beta(\bar{r})] d^3\bar{r} \quad (2.16)$$

Burada ρ_α , α spin yoğunluğunu, ρ_β , β spin yoğunluğunu, ρ ise toplam elektron yoğunluğunu ($\rho_\alpha + \rho_\beta$) göstermektedir.

E^{XC} ise aynı spin etkileşimlerine karşılık gelen değiş tokuş ve karışık spin etkileşimlerine karşılık gelen korelasyon enerjileri olmak üzere iki kısma ayrılır.

$$\begin{aligned}
 E^{XC}[\rho] &= E^X[\rho] + E^C[\rho] \\
 E^X[\rho] &= E_\alpha^X[\rho_\alpha] + E_\beta^X[\rho_\beta] \\
 E^C[\rho] &= E_{\alpha\alpha}^C[\rho_\alpha] + E_{\beta\beta}^C[\rho_\beta] + E_{\alpha\beta}^C[\rho_\alpha, \rho_\beta]
 \end{aligned} \tag{2.17}$$

Her üç terimde yine elektron yoğunluğunun fonksiyoneli. Eşitliğin sağındaki ilk terim değiş tokuş fonksiyoneli, ikinci terim ise korelasyon fonksiyoneli adını alır. Her iki fonksiyonde iki kısma ayrılır: yerel (lokal) fonksiyoneller sadece elektron yoğunluğu ρ 'ya bağımlı, gradyent düzeltmeli fonksiyoneller ise hem ρ 'ya hem de gradyenti $\bar{\nabla}\rho$ 'ya bağımlıdır.

Şimdi değiş tokuş enerjisi ve korelasyon enerjisi ile ilgili ifadelere daha detaylı bakalım. Yerel değiş tokuş fonksiyoneli şöyle verilmektedir.

$$E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\bar{r}) d^3\bar{r} \tag{2.18}$$

Bu ifade tekdüze elektron gazı için değiş tokuş enerjisidir. Ancak bu ifade moleküler sistemleri tanımlamakta yetersizdir. Becke 1988 yılında LDA değiş tokuş fonksiyoneli göz önüne alarak gradyent düzeltmeli değiş tokuş fonksiyoneli aşağıdaki şekilde formüle etti,

$$E_{Becke88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3\bar{r} \tag{2.19}$$

burada $x = \rho^{-4/3} |\bar{\nabla}\rho|$, γ ise asal gaz atomlarının bilinen değiş tokuş enerjilerine fit edilerek seçilmiş bir parametredir ve Becke tarafından 0,0042 Hartree olarak

bulunmuştur. Becke fonksiyoneli yerel (lokal) LDA değiş tokuş fonksiyoneline bir düzeltmedir ve LDA fonksiyonelinin eksikliklerinin çoğunu düzeltmektedir [17].

2.3.7. Vosko Wilk Nusair fonksiyoneli

Korelasyon enerjisi ile ilgili çalışmalar değiş tokuş enerjisi ile karşılaştırdığımızda daha yavaş ilerlemiştir. 1980 yılında Vosko , Wilk ve Nusair (VWN) tekdüze elektron gazının korelasyon enerjisi için bir ifade türetmiştir . Tekdüze elektron gazı için parçacık başına düşen VWN korelasyon enerjisi,

$$\varepsilon_{VWN}^C(r_s) = A \left\{ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{\square} \tan^{-1} \frac{\square}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x-x_0)}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{\square} \tan^{-1} \frac{\square}{2x+b} \right] \right\} \quad (2.20)$$

ifadesi ile verilmektedir. Bu ifadede kullanılan kısaltmalar ise, $\frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{\rho_r}$, $x = r_s^{1/2}$, $X(x) = x^2 + bx + c$, $\square = (4c - b^2)$ ifadeleri ile verilmektedir. Bu ifadedeki sabitlerin değerleri ise, $A = 0.0621814$, $x_0 = -0.409286$, $b = 13.0720$, $c = 42.7198$ olarak verilmektedir. Tüm sistemin VWN korelasyon enerjisi

$$E_{VWN}^C = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{VWN}^C d\vec{r} \quad (2.21)$$

ifadesi atom ve moleküllerde korelasyon enerjisini yaklaşık iki kat fazla vermektedir [18-21].

2.3.8. Lee Yang Parr korelasyon fonksiyoneli

Lee Yang Parr 1988 yılında korelasyon enerjisi için yeni bir ifade türetti. Bu ifade 1989 yılında Miehllich ve arkadaşlarınca daha sade ve hesaplama zamanını azaltacak şekilde sadeleştirildi. LYP korelasyon enerjisinin Miehllich formu,

$$E_C^{LYP} = -a \int \frac{4}{1 + g\rho^{-1/3}} \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{\rho} - ab \left[w - \frac{2}{3} \rho^2 |\nabla \rho|^2 + \left(\frac{2}{3} \rho^2 - \rho_\beta^2 \right) |\nabla \rho_\alpha|^2 \right] \left\{ \begin{array}{l} \rho_\alpha \rho_\beta \left[2^{1/3} C_F (\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3}) + \left(\frac{47}{18} - \frac{7}{18} \delta \right) |\nabla \rho|^2 - \left(\frac{5}{2} - \frac{1}{18} \delta \right) (|\nabla \rho_\alpha|^2 + |\nabla \rho_\beta|^2) \right] \\ - \frac{\delta - 11}{9} \left(\frac{\rho_\alpha}{\rho} |\nabla \rho_\alpha|^2 + \frac{\rho_\beta}{\rho} |\nabla \rho_\beta|^2 \right) \end{array} \right\} \quad (2.22)$$

$$w = \frac{\exp(-c\rho_r^{-1/3})}{1 + g\rho_r^{-1/3}} \rho_r^{-11/3}, \delta = c\rho_r^{-1/3} + \frac{g\rho_r^{-1/3}}{1 + g\rho_r^{-1/3}}, C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$$

$$a = 0.04918, b = 0.132, c = 0.2533, g = 0.349$$

ile verilmektedir. LYP korelasyon enerjisi He atomunun verilerinden türetilen 4 tane parametre içermektedir. Atom ve moleküllere uygulandığında korelasyon enerjisini LYP modeli VWN modelinden çok daha iyi vermektedir ancak hala tam olmaktan uzaktır [20-23].

2.3.9. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisinin değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermemesi ve korelasyon enerjilerini hesaplayamaması ancak kinetik enerji için uygun bir ifade vermesi, saf DFT modellerinin ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi vermesi nedeni ile tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT modelleri yerine bu modellerin her ikisinin de enerji ifadelerinin toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu karma (hibrit) modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri v.b. çoğu büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır.

Literatürde sıkça kullanılan enerji fonksiyonellerinin birçoğu aşağıda verilmiştir.

Kinetik enerji fonksiyonelleri: H28, TF27, ...

Değiş tokuş enerjisi fonksiyonelleri: F30, D30, B88, ...

Korelasyon enerjisi fonksiyonelleri : LYP, VWN,

Bir karma model bu enerji ifadelerini birleştirerek yeni bir enerji elde edebilir. Becke değiş tokuş ve korelasyon enerjisi XC için aşağıdaki karma modeli önermiştir,

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (2.23)$$

Burada c' ler sabitlerdir. Becke' nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP'dir. Bu karma modellerden en iyi sonuç verenlerden biri; LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma modeli B3LYP'dir. B3LYP modelinde değiş tokuş ve korelasyon enerjisi,

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1\Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (2.24)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada C_0 , C_1 ve C_2 katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir ve değerleri sırası ile 0.2, 0.7, 0.8 dir. Dolayısı ile B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerjisi ifadesi,

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.25)$$

olarak elde edilir [14].

Özellikle vurgulamak gerekir ki değiş tokuş ve korelasyon enerjileri ile ilgili ifadelerin tam olmaması nedeniyle bu enerjiler ile ilgili olarak DFT modelinde atomik ve moleküler sistemlerde daha iyi sonuç verecek fonksiyoneller ile ilgili çalışmalar literatürde yoğun olarak devam etmektedir [14].

2.4. Temel Setler ve 6-311++G(2d,p) Temel Seti

Bu kısımda hesaplamalarda kullanılan atomik setler ile ilgili temel bilgiler yer almaktadır.

Temel set tanımı orbital kavramının matematiksel ifadesi olarak açıklanabilir. Moleküler bir orbital, atomik orbitallerin çizgisel toplamı olarak yazılabilmektedir. Bu toplamı mümkün kılan iki durum ise; (i) moleküllerin atomlardan oluşması, (ii) aynı cins atomların farklı cins moleküllerde benzer özellik göstermeleri olarak açıklanabilir. ψ_i moleküler orbital ile ϕ_μ atomik orbitali arasındaki bağıntı;

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_\mu \quad (2.26)$$

eşitliği ile verilir. Bu eşitlikte $C_{\mu i}$ moleküler orbital katsayıları, ϕ_μ atomik orbitallerini ise temel fonksiyonlar olarak isimlendirilir. Temel fonksiyonlar;

$$g(\alpha, \vec{r}) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (2.27)$$

ile verilen gaussian tipi atomik fonksiyonlar şeklinde seçilebilir. Burada α fonksiyonun genişliğini belirleyen bir sabit, c ise α, l, m ve n ye bağlı bir sabittir. s, p_x ve d_{xy} tipi gaussian fonksiyonları sırasıyla aşağıda verilmiştir.

$$g_s(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha^2}$$

$$g_y(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} ye^{-\alpha^2}$$

$$g_{xy}(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3} \right)^{1/4} xye^{-\alpha^2} \quad (2.28)$$

Bu ifadeler ilkel (primitive) gaussianlar olarak adlandırılmaktadırlar. Sınırlandırılmış (contracted) gaussianlar ise;

$$\phi_{\mu} = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (2.29)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada $d_{\mu p}$ ler herhangi bir temel set için sınırlı sayıda sabitlerdir.

Bütün bunların sonucu olarak bir moleküler orbital;

$$\psi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \phi_{\mu} = \sum_{\mu} c_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (2.30)$$

ifadesi ile verilmektedir. Bir moleküler orbital veya dalga fonksiyonu ile ilgili hesaplamalarda temel sorun $C_{\mu i}$ çizgisel açılım katsayılarının her bir orbital için ayrı ayrı hesaplanmasıdır.

Bu bölümde atomik orbitaller için önerilen temel set kavramları açıklanmaya çalışılacaktır. Minimal temel setler herhangi bir atom için gerektiği sayıda temel fonksiyon içerir.

Örneğin;

$H : 1s$

$C : 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$

split valans temel setleri ise her bir valans orbitali için farklı büyüklükte (α) iki veya daha çok temel fonksiyon içerirler.

Örneğin;

$H : 1s, 1s'$

$$C : 1s, 2s, 2s', 2p_x, 2p_y, 2p_z, 2p'_x, 2p'_y, 2p'_z$$

Burada üst indisli ve indissiz orbitallerin büyüklükleri farklıdır. 3-21G, 4-21G, 6-31G temel setleri minimal setlerdir. Split valans temel setleri orbitallerin büyüklüğünü değiştirir ancak şeklini değiştirmez.

Polarize temel setler ise bir atomun taban durumunu tanımlamak için gerekenden daha fazla açılal momentumu orbitallere ekleyerek orbitallerin şeklinin değişmesine neden olur. Örneğin; polarize temel setler karbon atomları için d fonksiyonlarını da (orbitallerini de) göz önüne alır. 4-21G*(4-21G(d)), 6-31G*(6-31G(d)) gibi. Hidrojen atomunda p orbitali de göz önüne alınmış ise bu durumda temel setler 6-31G**(6-31G(d, p)) olarak gösterilir.

Hesaplamalarda kullanılan temel setlerde 6-311++G(2d, p) de 6'nın anlamı, dolu (core) orbitaller için altı tane Gaussian tipi orbital kullanıldığını; 311 valans orbitallerinin üçe yarıldığını ve ++ ise H ve periyodik tablonun II. sıra elementleri için kullanılır. Ayrıca (2d, p) ise 2d ve p orbitallerinin dikkate alındığını belirtir. 6-31++G(d, p) de 6'nın anlamı, dolu (core) orbitaller için altı tane Gaussian tipi orbital kullanıldığını, 31 ise valans orbitallerinin ikiye yarıldığını ve iç kısmı 3 tane Gaussian tipi orbitalden, dış kısmı ise 1 tane Gaussian tipi orbitalden oluştuğunu belirtmektedir. (d, p) ise, d ve p orbitallerinin dikkate alındığını belirtir. Hesaplamalarımızda kullanılan 6-31G** temel seti için ifadelerimiz ve sabitler aşağıda verilmiştir.

Hidrojen atomu için s orbitalleri,

$$\phi'_{1s}(\vec{r}) = \sum_1^3 d'_k g_s(a'_k, \vec{r}) \quad \text{ve} \quad \phi''_{1s}(\vec{r}) = \sum_{k=1} d''_k g_s(a''_k, \vec{r}) \quad (2.31)$$

olarak yazılabilir. Karbon ve oksijen atomları için s ve p atomik orbitalleri,

$$\begin{aligned}
\phi'_{1s}(\vec{r}) &= \sum_{k=1}^6 d'_{1s,k} g_s(a'_{1k}, \vec{r}), \quad \phi'_{2s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_{2s,k} g_s(a'_{1k}, \vec{r}) \\
\phi'_{2px}(\vec{r}) &= \sum_{k=1}^3 d'_{2p,k} g_{px}(a'_{2k}, \vec{r}) \\
\phi''_{2s}(\vec{r}) &= \sum_{k=1}^3 d''_{2s,k} g_s(a''_{2k}, \vec{r}), \quad \phi''_{2px}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d''_{2p,k} g_{px}(a''_{2k}, \vec{r})
\end{aligned} \tag{2.32}$$

olarak yazılabilir. 5 tane d tipi gaussian fonksiyon vardır;

$$(3z^2 - r^2, xz, yz, x^2 - y^2) \exp(-a_d r^2) \tag{2.33}$$

Karbon ve oksijen atomları için d orbitali sözde (virtuel) bir orbitaldir ve kısıtlanmıştır. Yani,

$$\phi_d = g_d(\alpha_d) \tag{2.34}$$

ifadesi ile verilmektedir. ϕ' ve ϕ'' fonksiyonları valans kabuğunun iç ve dış kısımlarına karşılık gelir [9,10,14].

2.5. Geometrik Optimizasyon

Bu bölümde moleküllerde denge durum geometrisinin nasıl hesaplandığı üzerinde duracağız. İnceleyeceğimiz yöntem gradyent optimizasyonu veya kuvvet metodu olarak bilinir.

Hesaplamalar moleküler sistem belirli bir geometride iken yapılır. Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde değişiklikler oluşturur. Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucu oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı "potansiyel enerji yüzeyi (PES)" olarak tanımlanır. Potansiyel enerji yüzeyi moleküler yapı ile sonuç enerji arasındaki ilişkidir.

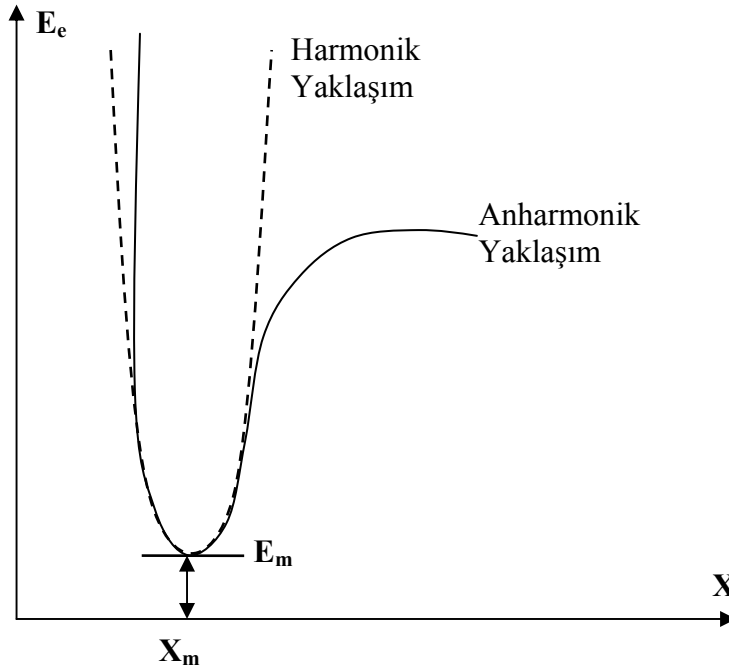
Bir molekül için potansiyel enerji eğrilerini veya yüzeyini bilirse denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilir. İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 2.2' deki gibi verilebilir. Şekilde minimum enerjili nokta E_m ve X_m ile gösterilmektedir. Potansiyelin harmonik kısmı Hooke yasası ile verilir.

$$E = E_m + \frac{1}{2}G(x - x_m)^2 \quad (2.35)$$

Burada G enerjinin konuma (x) göre ikinci türevidir ve kuvvet sabiti olarak adlandırılır. Yani kuvvet sabiti,

$$\frac{d^2E}{dx^2} = G \equiv k \quad (2.36)$$

ifadesi ile verilir.



Şekil 2.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağlılığı [25].

Çok boyutlu problemlerde genelleştirilmiş Hooke yasası şöyle yazılabilir,

$$E = E_m + \frac{1}{2}(\underline{x} - \underline{x}^m)^T G(\underline{x} - \underline{x}^m) \quad (2.37)$$

veya

$$E = E_m + \frac{1}{2} \left(\begin{bmatrix} x_1 - x_1^m \\ x_2 - x_2^m \\ \vdots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots \\ & G_{22} & \dots \\ & & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 - x_1^m \\ x_2 - x_2^m \\ \vdots \end{bmatrix} \right) \quad (2.38)$$

olarak ifade edilir. Burada $(\underline{x} - \underline{x}^m)$ yer değiştirme vektörü ve G ise elemanlarını köşegen ve köşegen dışı etkileşen kuvvet sabitlerinin oluşturduğu Hessian matrisi adını alır.

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial x_2^2} & \dots & \dots \\ \cdot & \dots & \dots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots \\ & G_{22} & \dots \\ & & \dots \end{bmatrix} \quad (2.39)$$

Moleküler geometri optimizasyonu x_1^m ve x_2^m, \dots konumlarına karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak demektir. Bu ilk aşamada gradyent vektörü g' yi bulmak demektir.

$$\langle g | \equiv g = \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right) \quad (2.40)$$

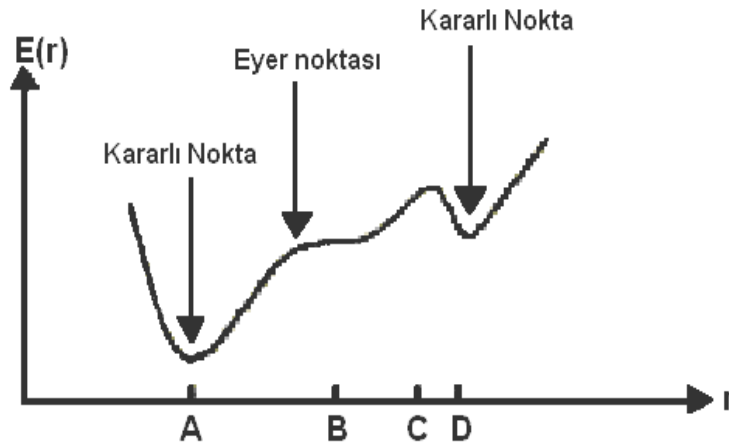
İkinci aşamada ise gradyent vektörünün sıfır olduğu noktaları bulmaktır.

$$\langle g | = (0, 0, \dots) \quad (2.41)$$

Daha önce belirtildiği gibi gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili duruma karşılık gelir ve molekülün bu durumdaki geometrisi denge durumu geometrisidir.

Bir molekül için potansiyel enerji yüzeyinde bir çok maksimum ve minimumlar görülür (Şekil 2.3). Maksimumların ve minimumların özellikleri ile anlamlarını inceleyelim.

Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar sistemin dengede olduğu yerdir. Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı konformasyonlara veya yapısal izomere karşılık gelir. Sırtlardaki düşük nokta bir yönde yerel minimum, diğer yönde bir maksimumdur. Bu tür noktalara "eyer noktaları, saddle point " adı verilir. Eyer noktaları iki denge yapısı arasındaki geçiş yapısına karşılık gelir.



Şekil 2.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi

Geometri optimizasyonları genellikle potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırır, bu münasebetle moleküler sistemlerin denge yapılarını tahmin eder. Optimizasyon aynı zamanda geçiş yapılarını da araştırır. Biz minimumlara optimizasyonu göz önüne alacağız. Minimumlara optimizasyona minimizasyon

denilir. Bundan böyle optimizasyon dediğimizde minimizasyondan bahsediyor olacağız.

Minimumlarda ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi yani gradyent sıfırdır. Kuvvet gradyentin negatifidir; bu nedenle bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyent vektörü g 'nin sıfır olduğu noktaya " kararlı noktalar" denilir. Başarılı geometri optimizasyonlarının tümü karalı noktaları bulmayı hedefler.

Geometri optimizasyonu giriş geometrisindeki moleküler yapıda başlar ve potansiyel enerji yüzeyini dolaşır. Bu noktada enerji ve gradyenti hesaplar ve hangi yöne doğru ne kadar gidileceğine karar verir. Gradyent eğimin dikliğini verdiği kadar, yüzey boyunca mevcut noktadan enerjinin çok hızlı düştüğü noktayı da verir.

Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Optimizasyon algoritmalarının çoğu kuvvet sabitleri matrisi olarak bilinen Hessiani da hesaplar veya tahmin eder. Kuvvet sabitleri bu noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlar ki bir sonraki aşamanın belirlenmesinde ek bilgi verir. Optimizasyon yakınsadığında tamamlanmış olur. Yani hesaplanan geometride g vektörü sıfır ve bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir bir değerde ise optimizasyon tamamlanmış olur [12,14,25].

2.6. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinde Öz Uyumlu Alan Yöntemi (DFT SCF)

Bu bölümde Gaussian 03W paket programında bir molekölün spektroskopik büyüklüklerinin yoğunluk fonksiyoneli teorisi DFT çerçevesinde nasıl hesaplandığına bakacağız. Daha önceki bölümlerde kullandığımız ifadeleri tamamen tekrar veya modifiye ederek kullanacağız. Daha önce de belirtildiği gibi kuantum mekaniksel elektronik enerji ifadeleri şu temel kısımlara ayrılarak yazılabilir;

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.42)$$

Burada E^T ve E^V kinetik ve elektron-çekirdek etkileşim enerjileri, E^J ise ρ elektron yoğunluğunun Coulomb öz-etkileşimi ve E^{XC} de ρ yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak türetilen elektron-elektron itme enerjisinin geri kalan (değiş-tokuş ve korelasyon) kısmıdır.

Bir moleküler orbital ψ_i , atomik orbitallerin çizgisel kombinasyonları olarak yazılabileceği daha önce belirtilmişti;

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (2.43)$$

Toplam elektron yoğunluğu ise aşağıdaki şekilde verilir:

$$\rho = \sum_i^n |\psi_i|^2 \quad (2.44)$$

Eş.2.43 ve Eş.2.44 nin kombinasyonundan elektron yoğunluğunun temel setlere bağlı ifadesi,

$$\rho = \sum_{\mu}^N \sum_{\nu}^N \sum_i^N c_{\mu i} c_{\nu i} \phi_{\mu} \phi_{\nu} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_{\mu} \phi_{\nu} \quad (2.45)$$

olarak elde edilir. Burada

$$\rho_{\mu\nu} = \sum_i c_{\mu i} c_{\nu i} \quad (2.46)$$

ile verilmekte olup yoğunluk matrisi olarak bilinir. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi ise Eş.2.47 in elektron yoğunluğuna ve elektron yoğunluğunun gradyentine bağlı olarak,

$$E^{xc} = \int f(p(\vec{r}), \vec{\nabla}p(\vec{r})) \vec{d}r \quad (2.47)$$

kapalı formunda verilmektedir. Bu enerjiye karşılık gelen değiş-tokuş ve korelasyon potansiyeli,

$$v^{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E^{xc}(\vec{r})}{\delta p(\vec{r})} \quad (2.48)$$

ifadesi ile verilmektedir. Standart varyasyonel hesap bize şu sonucu verir;

$$v^{xc} = \frac{\partial f}{\partial p} - \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial p^x} - \frac{d}{dy} \frac{\partial f}{\partial p^y} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial p^z} \quad (2.49)$$

Burada $p^x = \partial p / \partial x$ kısaltması yapılmıştır. $E^{xc}[p]$ biliniyorsa kolaylıkla elde edilebilir. Biz Eş.2.24 ile verilen B3LYP değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini kullanmaktayız.

Kohn-Sham orbitalleri ψ_i aşağıdaki tek-elektron denklemlerinin çözümünden elde edilebilir;

$$\hat{F}_{KS} \psi_i = \epsilon_{i,KS} \psi_i \quad (2.50)$$

Burada Kohn-Sham operatörü \hat{F}_{KS} olarak bilinir. Eş.2.41 daki her bir enerji, yerine yazılıp $c_{\mu i}$ bilinmeyen katsayılarına göre minimize edilip düzenlendiğinde aşağıdaki denklem seti elde edilir.

$$\sum_v^N (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{vi} = 0 \quad (2.51)$$

Burada ε_i dolu orbitaller için tek-elektron enerji özdeğerleridir. Burada $S_{\mu i}$ çakışma matrisi olup aşağıdaki ifade ile verilmektedir.

$$S_{\mu i} = \int \phi_\mu(\vec{r}) \phi_\nu(r) d\vec{r} \quad (2.52)$$

Kohn-Sham operatörü, Fock tipi bir matris olarak,

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + J_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}^{XC} \quad (2.53)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada,

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(\vec{r}) \left(-1/2\nabla^2 - \sum_a \frac{Z_a}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} \right) \phi_\nu(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.54)$$

$J_{\mu\nu}$ Coulomb matrisi olup,

$$J = \sum_{\lambda\sigma}^N P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \phi_\mu(\vec{r}) \phi_\nu(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_\lambda(\vec{r}') \phi_\sigma(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.55)$$

ifadesi ile verilmektedir. Kohn-Sham operatörünün değiş-tokuş ve korelasyon kısmı,

$$F_{\mu\nu}^{XC\alpha} = \int \left[\frac{\partial f}{\partial \rho_\alpha} \phi_\mu \phi_\nu + \left(2 \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\alpha}} \cdot \nabla \rho_\alpha + \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\beta}} \cdot \nabla \rho_\beta \right) \cdot \nabla (\phi_\mu \phi_\nu) \right] d\vec{r} \quad (2.56)$$

ifadesi ile verilir. Benzer şekilde $F_{\mu\nu}^{XC\beta}$ de yazılabilir. Bu matris elemanları ile Eş.2.48 daki v^{XC} potansiyel ifadesi özdeştir.

Bu ifadeler aşağıda verilen iteratif (ardıl) öz uyumlu alan yöntemi ile çözülür. Sonuçta Eş.2.42 den Kohn-Sham elektronik enerji ifadesi,

$$E = \sum_{\mu\nu}^N P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{core} + \frac{1}{2} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) + E^{XC} \quad (2.57)$$

elde edilir. Bu ifadenin açık formu bizim kullandığımız modelde şüphesiz ki E^{B3LYP} dir. İlgili molekülün enerjisi ve geometrik parametreleri DFT modelinde SCF yöntemi ile hesaplanır. Bu yöntem ana hatları ile aşağıdaki yolu izler. Yaklaşık bir moleküler orbital ifadesi giriş değeri olarak tahmin edilir. Bu tahmin atomik orbitallerin çizgisel kombinasyonuna dayanır Eş.2.43.

Atomik orbital olarak 6-311++G (2d,p) temel seti kullanılır.

Elektron yoğunluğu bu tahmini moleküler orbitalden hesaplanır ve giriş değeri olarak kabul edilir. Eş.2.44

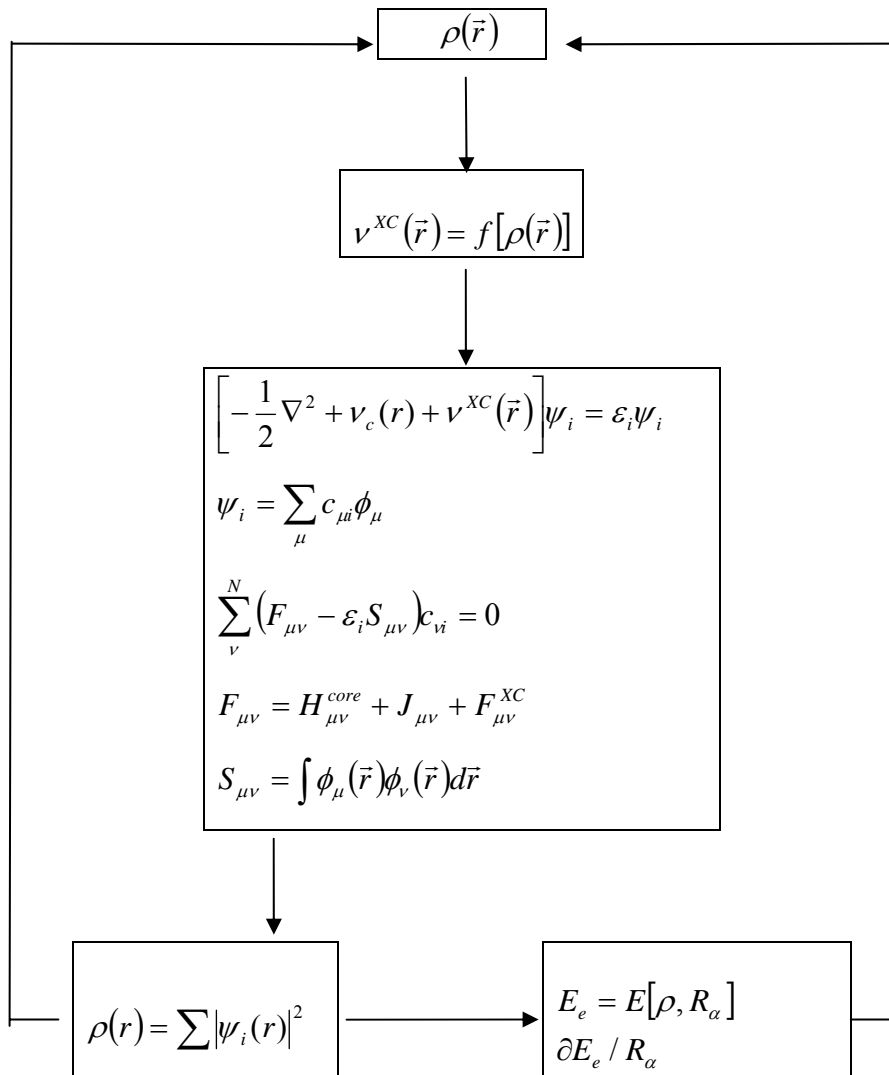
Tahmini enerji ifadesi hesaplanır Eş.2.57

$S_{\mu\nu}, H_{\mu\nu}^{core}, J_{\mu\nu}, F_{\mu\nu}^{XC}$ hesaplandıktan sonra $F_{\mu\nu}$ hesaplanır Eş.2.51 ve Eş.2.56.

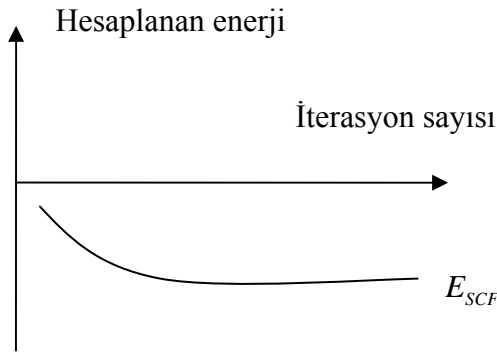
Eş.2.50 daki karakteristik denklemden ε_i ve c_{vi} hesaplanır. En önemli aşamalardan biri budur.

Hesaplanan c_{vi} lardan ψ_i ler tekrar hesaplanır. Bu başlangıç değer hesaplamalarından sonra SCF çevrimi tekrar başlar. Yani elektron yoğunluğu $\rho, S_{\mu\nu}, H_{\mu\nu}^{core}, J_{\mu\nu}, F_{\mu\nu}^{XC}, \varepsilon_i, c_{vi}, E_e, \partial E_e / \partial R$ hesaplanır. Bu işlem, hesaplanan bu

büyükliklerin bir önceki değeri ile hesaplanan değeri arasındaki fark kabul edilir bir seviyeye inene kadar devam ettirilir. Bu işlemin iş akış diyagramı Şekil 2.3' te ana hatları ile verilmiştir. Örnek olarak enerjinin yakınsamasını göz önüne alalım; hesaplanan enerji değerleri arasındaki fark kabul edilebilir bir toleransta birbirine yakın ise hesaplama işlemi yani SCF iterasyonu durdurulur. Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki Şekil 2.4' te verilmiştir [14].



Şekil 2.3 SCF DFT metodu ile enerji hesabı ve geometrik optimizasyon iş akış diyagramı



Şekil 2.4. SCF yönteminde enerjinin yakınsaması

2.8. Çizgisel Olmayan Optik Özellikler

Organik materyaller hızlı bilgi erişimi ve optiksel depolama uygulamaları için önemli materyallerdir. Çizgisel olmayan organik materyaller, içerisinde ışık dalgalarının etkileşebildiği materyallerdir. Organik materyallerde optik özellikler polarizebilite ile belirlenir. Bir atom veya molekülün polarizebilitesi, çekirdek ve elektronların kararlı durumlarından ne kadar kolayca yer değiştirebildiklerinin bir ölçüsüdür. Bir atom veya molekülde kolaylıkla yer değiştiren elektronlar çekirdekten en uzakta olan valans elektronlarıdır. Bu nedenle valans elektronlarının polarizebiliteye çok büyük katkısı vardır.

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

$$P_i = \mu_i + \varepsilon_0 \left(\alpha_{ij}^{(1)} E_j + \beta_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \gamma_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \right) \quad i, j, k, l = x, y, z \quad (2.58)$$

Burada, μ molekülün taban durumda dipol momentini, α_{ij} polarizebilite tensörü, β_{ijk} ikinci mertebeden polarizebilite ya da birinci mertebeden hiperpolarizebilite tensörü, γ_{ijkl} ikinci hiperpolarizebilite tensörü olarak adlandırılır. Ayrıca β ve γ ikinci ve üçüncü mertebeden doğrusal olmayan optik etkileşmenin moleküler kaynağını meydana getirir [26,27].

Çizgisel olmayan optik özellikler hesaplanırken; ortalama statik polarizebilite için

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{ii} + \alpha_{jj} + \alpha_{kk}) \quad (2.59)$$

anizotropik polarizebilite için

$$\Delta\alpha = \frac{1}{2} \left[(\alpha_{ii} - \alpha_{jj})^2 + (\alpha_{ii} - \alpha_{kk})^2 + (\alpha_{jj} - \alpha_{kk})^2 \right]^{1/2} \quad (2.60)$$

ve toplam statik hiperpolarizebilite için

$$\beta_{top} = \left[(\beta_{iii} + \beta_{ijj} + \beta_{ikk})^2 + (\beta_{jjj} + \beta_{jkk} + \beta_{jii})^2 + (\beta_{kkk} + \beta_{kii} + \beta_{kjj})^2 \right]^{1/2} \quad (2.61)$$

ifadeleri kullanılmıştır.

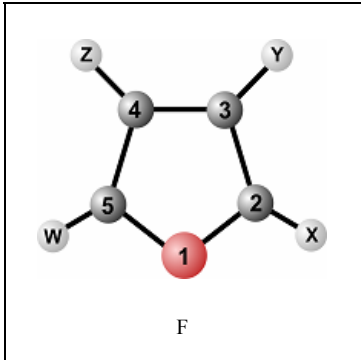
3. HALOFURAN MOLEKÜLLERİNİN ELEKTRONİK VE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ

3.1. Materyal

Furan, uçucu ve hoş kokulu bir sıvıdır, suda az çözünür, organik çözücülerde çok çözünür. Furan beş üyeli halka yapısı ile karakterize edilmiş aromatik bileşik sınıfındadır.

Furanın türevleri hayvansal organizmada bulunmaz, bitkilerde ise çok az rastlanır. Yine furan türevleri mantar ve zararlı organizmalar için bakteri gelişimini yavaşlatmaktadır.

Furan ve türevleri klorlu organik bileşiklerin ve plastik ürünlerinin üretimi ve atıklarının yakılması sırasında ortaya çıkmaktadır. Petrokimya, demir-çelik ve gemi söküm tesislerinde kullanılmaktadır [1].



Şekil 3.1. Furan molekülü

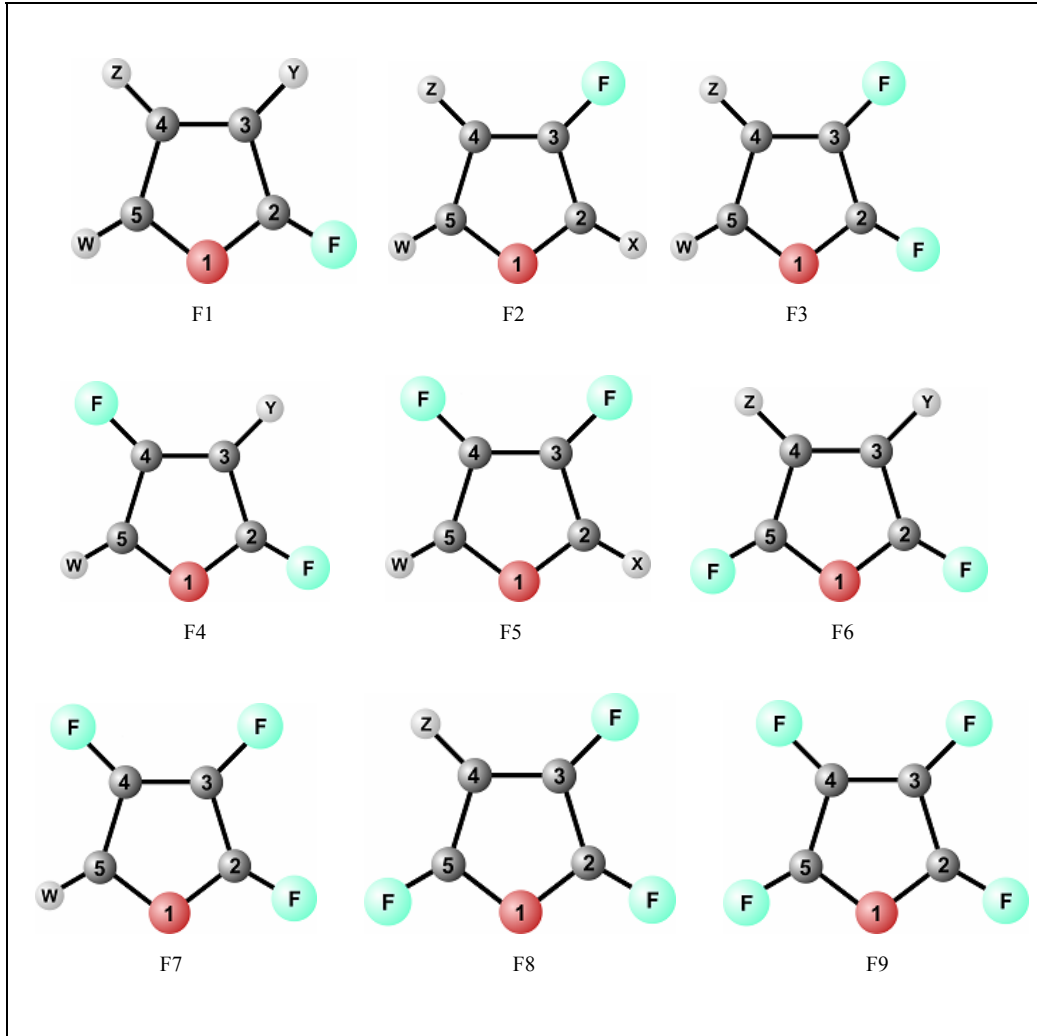
1 numaralı atom Oksijen atomudur. 2, 3, 4, 5 numaralı atomlar Karbon atomlarıdır. x, y, z, w harfli atomlar hidrojen atomlarıdır.

Furan molekülü ve halojen türevleri ile ilgili bir çok çalışma yapılmıştır. Furan molekülünün dipol moment için deneysel çalışmaları 1963 de A. L. McClellan tarafından yapılmıştır [2]. Polarizebilite ve anizotropik polarizebilite için deneysel çalışmaları ise G. R. Dennis ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [3]. Hiperpolarizebilite için ise deneysel çalışmalar K. Kamada ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [4].

J. Burdon ve arkadaşları tarafından furan molekülünün halojen türevlerinden tetraflorofuran molekülü sentezlenmiş olup ve IR, UV, NMR ve kütle spektrumları incelenmiştir [5]. Daha sonra 2,3-, 2,5-, 3,4- diflorofuran ve 2,3,4-, 3,4,5-triflorofuran moleküllerini sentezlemişlerdir [6].

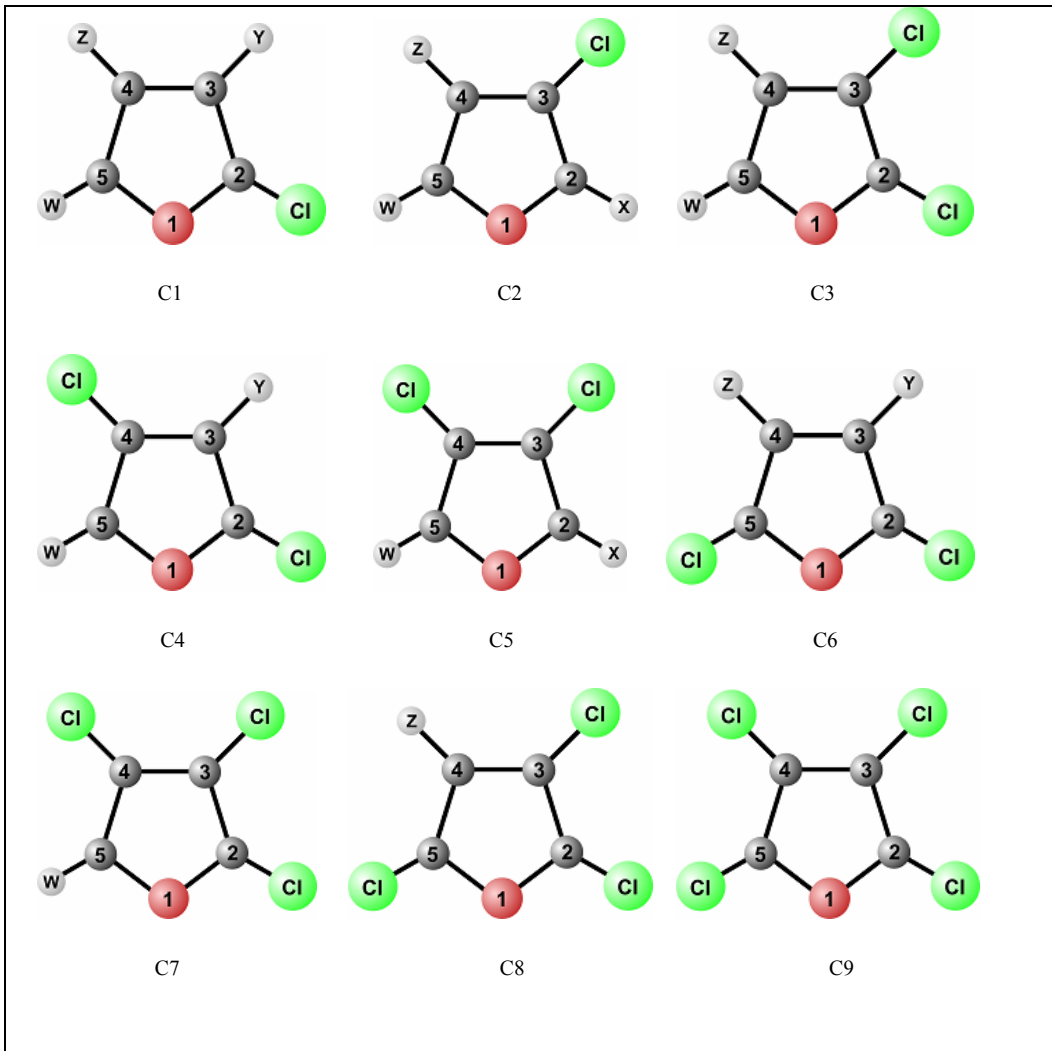
I. Novak florofuran ve klorofuran moleküllerinin oluşum entalpilerini G3 metodu ile hesaplamıştır [7].

Literatürde halofuranların elektronik ve çizgisel olmayan optik özelliklerine ait bir çalışmaya rastlanmamıştır. Tezimizin amacı literatürdeki bu eksikliği gidermeye yöneliktir.



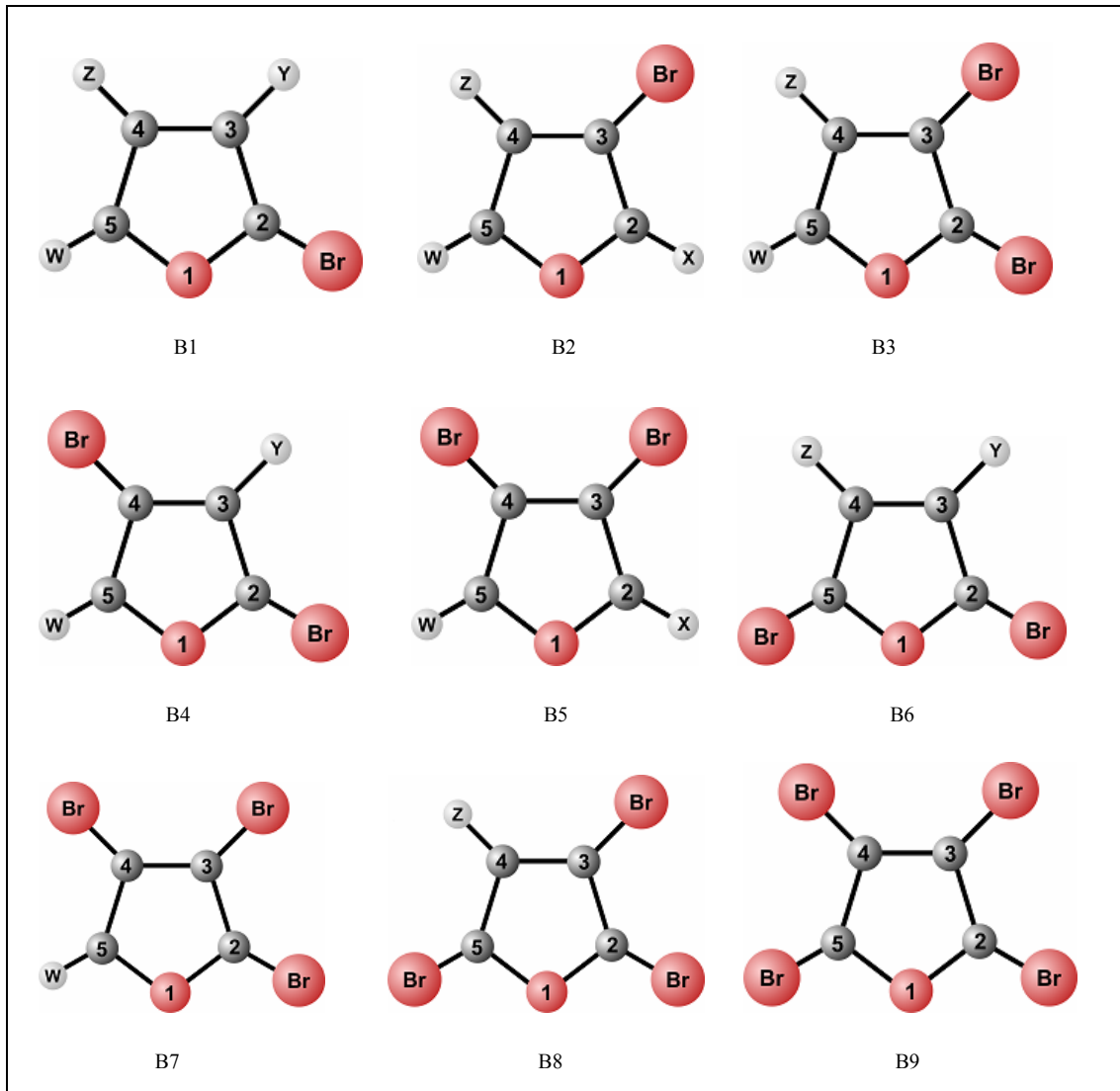
Şekil 3.2. Florofuran molekülleri

1 numaralı atom Oksijen atomudur. 2, 3, 4, 5 numaralı atomlar Karbon atomlarıdır.
x, y, z, w harfli atomlar Hidrojen atomlarıdır.



Şekil 3.3. Klorofuran molekülleri

1 numaralı atom Oksijen atomudur. 2, 3, 4, 5 numaralı atomlar Karbon atomlarıdır.
x, y, z, w harfli atomlar Hidrojen atomlarıdır.



Şekil 3.4. Bromofuran molekülleri

1 numaralı atom Oksijen atomudur. 2, 3, 4, 5 numaralı atomlar Karbon atomlarıdır.

x, y, z, w harfli atomlar Hidrojen atomlarıdır.

Çizelge 3.1 Furan, florofuran, klorofuran ve bromofuran moleküllerinin adlandırılmaları.

| Semboller | Konumlar | Molekül adları |
|-----------|---------------------|-------------------------|
| F | X=Y=Z=W=H | Furan |
| F1 | X=F, Y=H, Z=H, W=H | 2-florofuran |
| F2 | Y=F, X=Z=W=H | 3-florofuran |
| F3 | X=Y=F, Z=W=H | 2,3-diflorofuran |
| F4 | X=Z=F, Y=W=H | 2,4-diflorofuran |
| F5 | X=W=F, Y=Z=H | 2,5-diflorofuran |
| F6 | Y=Z=F, X=W=H | 3,4-diflorofuran |
| F7 | X=Y=Z=F, W=H | 2,3,4-triflorofuran |
| F8 | X=Y=W=F, Z=H | 2,3,5-triflorofuran |
| F9 | X=Y=Z=W=F | 2,3,4,5-tetraflorofuran |
| C1 | X=Cl, Y=H, Z=H, W=H | 2-klorofuran |
| C2 | Y=Cl, X=Z=W=H | 3-klorofuran |
| C3 | X=Y=Cl, Z=W=H | 2,3-diklorofuran |
| C4 | X=Z=Cl, Y=W=H | 2,4-diklorofuran |
| C5 | X=W=Cl, Y=Z=H | 2,5-diklorofuran |
| C6 | Y=Z=Cl, X=W=H | 3,4-diklorofuran |
| C7 | X=Y=Z=Cl, W=H | 2,3,4-triklorofuran |
| C8 | X=Y=W=Cl, Z=H | 2,3,5-triklorofuran |
| C9 | X=Y=Z=W=Cl | 2,3,4,5-tetraklorofuran |
| B1 | X=Br, Y=H, Z=H, W=H | 2-bromofuran |
| B2 | Y=Br, X=Z=W=H | 3-bromofuran |
| B3 | X=Y=Br, Z=W=H | 2,3-dibromofuran |
| B4 | X=Z=Br, Y=W=H | 2,4-dibromofuran |
| B5 | X=W=Br, Y=Z=H | 2,5-dibromofuran |
| B6 | Y=Z=Br, X=W=H | 3,4-dibromofuran |
| B7 | X=Y=Z=Br, W=H | 2,3,4-tribromofuran |
| B8 | X=Y=W=Br, Z=H | 2,3,5-tribromofuran |
| B9 | X=Y=Z=W=Br | 2,3,4,5-tetrabromofuran |

3.2. Metod

Furan molekülünün ve florofuran, klorofuran, bromofuran moleküllerinin fiziksel özellikleri yapısal, elektronik, titreşim ve çizgisel olmayan optik özellikleri Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) nin B3LYP/6-311++G(2d,p) metodu ile geometri optimizasyonu yapılarak hesaplanmıştır.

Tüm hesaplamalar GAUSSIAN 03W paket programının XP işletim sistemli PIV kişisel bilgisayarlarda çalıştırılması ile gerçekleştirilmiştir.

3.3. Hesaplamalar

Furan molekülünün ve florofuran, klorofuran, bromofuran moleküllerinin geometri optimizasyonları yapılarak moleküllere ait;

Elektronik büyüklükler:

- Elektronik enerji
- Dipol moment
- Moleküler orbital enerjileri farkı (HOMO-LUMO)
- Mullikan yükleri (O atomu için)

Titreşim frekansı ve sıfır nokta enerji

Çizgisel olmayan optik özellikler:

- Polarizebilite
- Anizotropik polarizebilite
- Hiperpolarizebilite

hesaplanmıştır.

3.3.1. Elektronik enerji

Furan molekülünün ve florofuran, klorofuran, bromofuran moleküllerinin B3LYP/6-311++G(2d,p) metodu ile geometrik optimizasyonları hesaplanmıştır. Elde edilen değerlerden moleküllerin enerjileri hesaplanmıştır ve Çizelge 3.2' de verilmiştir.

A. Alparone tarafından yapılan çalışmada Furan molekülü için enerji HF metodu ile -228,6811 a.u. ve B3LYP metodu ile de -230,0719 a.u. olarak hesaplanmıştır [28].

Çizelge 3.2. Furan, florofuran, klorofuran ve bromofuran moleküllerinin B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre elektronik enerjileri ve oksijen atomunda Mullikan yükleri.

| | Elektronik Enerji (a.u.) | Elektronik Enerji +ZPE (a.u.) | ZPE (Kcal/Mol) | Oksijen Atomunda Mullikan Yüğü |
|----|--------------------------|-------------------------------|----------------|--------------------------------|
| F | -230,0937817 | -230,0241700 | 43,68194 | -0,312 |
| F1 | -329,3590767 | -329,2973000 | 38,76562 | -0,394 |
| F2 | -329,3547887 | -329,2930180 | 38,76562 | -0,321 |
| F3 | -428,6150897 | -428,5611360 | 33,85668 | -0,402 |
| F4 | -428,6200781 | -428,5662350 | 33,78711 | -0,399 |
| F5 | -428,6111400 | -428,5571440 | 33,88298 | -0,320 |
| F6 | -428,6217715 | -428,5679000 | 33,80494 | -0,462 |
| F7 | -527,8715651 | -527,8254650 | 28,92801 | -0,408 |
| F8 | -527,8773848 | -527,8313950 | 28,85920 | -0,471 |
| F9 | -627,1286580 | -627,0904520 | 23,97471 | -0,485 |
| C1 | -689,7143031 | -689,6539970 | 37,84241 | -0,258 |
| C2 | -689,7138853 | -689,6534160 | 37,94494 | -0,317 |
| C3 | -1149,332762 | -1149,281663 | 32,06511 | -0,265 |
| C4 | -1149,333738 | -1149,282745 | 31,99836 | -0,262 |
| C5 | -1149,331589 | -1149,280334 | 32,16326 | -0,319 |
| C6 | -1149,333626 | -1149,282774 | 31,90966 | -0,217 |
| C7 | -1608,950149 | -1608,908418 | 26,18642 | -0,265 |
| C8 | -1608,951550 | -1608,910011 | 26,06613 | -0,226 |
| C9 | -2068,567661 | -2068,535496 | 20,18432 | -0,237 |
| B1 | -2803,627905 | -2803,568191 | 37,47122 | -0,300 |
| B2 | -2803,628562 | -2803,568625 | 37,61145 | -0,332 |
| B3 | -5377,160765 | -5377,110894 | 31,29418 | -0,314 |
| B4 | -5377,161999 | -5377,112170 | 31,26815 | -0,311 |
| B5 | -5377,160795 | -5377,110674 | 31,45117 | -0,347 |
| B6 | -5377,160965 | -5377,111340 | 31,13990 | -0,279 |
| B7 | -7950,692646 | -7950,652804 | 25,00157 | -0,329 |
| B8 | -7950,693328 | -7950,653685 | 24,87692 | -0,299 |
| B9 | -10524,22371 | -10524,19420 | 18,51924 | -0,323 |

3.3.2. Moleküler dipol moment

Dipol moment, $e \times d$ olarak ifade edilir; burada e , elektrostatik birim olarak yük, d ise yükler arası uzaklıktır (A^0). Bağ momenti Debye birimi (D) cinsinden verilir. Bağ momentleri, H-H gibi polar olmayan bağ için sıfırdır. Çok atomlu moleküllerde belirli bir bağın bağ momenti, bileşiğe bağlı olarak değişir. Dipol moment çevre atomlarına bağlı olarak değişebilir.

Molekülün dipol moment, μ ; bir moleküldeki bağ dipol momentlerinin vektörel toplamıdır. Vektörel toplam bağ momentlerinin doğrultu ve büyüklükleri göz önüne alınarak yapıldığından, dipol moment bir bütün olarak molekül polarlığının bir ölçüsüdür.

Polar bir bağ, bir elektriksel alanla temas ettirilirse, bağ belli bir ölçüde bir 'döndürme kuvveti' etkisinde kalır. Polarlığı çok olan bağa, polarlığı az olana göre daha çok kuvvet etki eder. Bağın polarlığın bir ölçüsü olan, dipol moment, bağa etkileyen kuvvetin değerinden hesaplanabilir.

Bu çalışmada incelediğimiz moleküllerinin tamamı için dipol moment değerleri Çizelge 3.3' de verilmiştir.

Furan molekülü için yapılan deneysel çalışmada ise dipol moment 0,661 D olarak hesaplanmıştır [2]. P. Calaminici tarafından LDA/TZVP metodu ile yapılan çalışmada furan molekülü için dipol moment ile 0,606 D olarak hesaplanmıştır [29].

Çizelge 3.3. Furan, florofuran, klorofuran ve bromofuran moleküllerinin B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre dipol momentleri, moleküler orbital enerjileri farkları (HOMO-LUMO), polarizebiliteleri, anizotropik polarizebiliteleri ve hiperpolarizebiliteleri.

| | HOMO (eV) | LUMO (eV) | HOMO- LUMO (eV) | μ (D) | α (a.u.) | $\Delta\alpha$ (a.u.) | β (a.u.) |
|----|--------------|--------------|-----------------------|--------------|--------------------|--------------------------|-------------------|
| F | -6,49 | -0,12 | -6,37 | 0,7135 | 47,17 | 14,53 | 57,81 |
| F1 | -6,52 | -0,13 | -6,39 | 1,8220 | 47,10 | 15,34 | 242,36 |
| F2 | -6,69 | -0,40 | -6,29 | 1,1620 | 47,12 | 15,62 | 112,09 |
| F3 | -6,68 | -0,44 | -6,24 | 2,2546 | 47,29 | 16,70 | 290,05 |
| F4 | -6,76 | -0,31 | -6,45 | 0,2247 | 47,32 | 16,64 | 118,52 |
| F5 | -6,96 | -0,63 | -6,33 | 1,6343 | 47,33 | 16,95 | 180,61 |
| F6 | -6,56 | -0,21 | -6,35 | 1,9670 | 46,95 | 16,30 | 206,62 |
| F7 | -6,96 | -0,57 | -6,39 | 1,5484 | 47,75 | 17,93 | 228,93 |
| F8 | -6,75 | -0,38 | -6,37 | 1,2838 | 47,36 | 17,67 | 119,77 |
| F9 | -6,98 | -0,86 | -6,12 | 0,3749 | 47,98 | 18,96 | 25,25 |
| C1 | -6,49 | -0,40 | -6,09 | 1,7181 | 60,77 | 26,32 | 228,20 |
| C2 | -6,70 | -0,50 | -6,20 | 1,1316 | 59,72 | 23,97 | 78,76 |
| C3 | -6,64 | -0,68 | -5,96 | 1,8552 | 73,40 | 29,19 | 233,46 |
| C4 | -6,71 | -0,74 | -5,97 | 0,1086 | 74,44 | 38,40 | 126,98 |
| C5 | -6,91 | -0,82 | -6,09 | 1,4084 | 72,05 | 28,44 | 130,99 |
| C6 | -6,49 | -0,66 | -5,83 | 1,7713 | 75,11 | 36,56 | 151,75 |
| C7 | -6,80 | -0,97 | -5,83 | 1,1421 | 86,70 | 38,97 | 174,08 |
| C8 | -6,64 | -0,92 | -5,72 | 0,9672 | 88,74 | 42,19 | 71,69 |
| C9 | -6,76 | -1,11 | -5,65 | 0,2482 | 101,86 | 46,44 | 25,80 |
| B1 | -6,47 | -0,52 | -5,95 | 1,6674 | 68,73 | 30,74 | 111,13 |
| B2 | -6,68 | -0,52 | -6,16 | 1,0891 | 67,42 | 27,49 | 55,78 |
| B3 | -6,61 | -0,90 | -5,71 | 1,6797 | 88,63 | 32,97 | 106,65 |
| B4 | -6,68 | -0,99 | -5,69 | 0,0962 | 90,90 | 48,56 | 104,10 |
| B5 | -6,85 | -1,05 | -5,80 | 1,2283 | 86,80 | 31,95 | 11,19 |
| B6 | -6,44 | -0,98 | -5,46 | 1,6627 | 91,10 | 45,26 | 54,12 |
| B7 | -6,75 | -1,37 | -5,38 | 0,9273 | 109,60 | 47,67 | 87,43 |
| B8 | -6,58 | -1,35 | -5,23 | 0,8409 | 113,08 | 51,74 | 60,59 |
| B9 | -6,67 | -1,71 | -4,96 | 0,1445 | 133,09 | 56,99 | 24,81 |

Florofuran moleküllerinden dipol moment, maksimum değer 2,3-diflorofuran molekülünde 2,2546 D, minimum değer 2,4-diflorofuran molekülünde 0,2247 D olarak hesaplanmıştır.

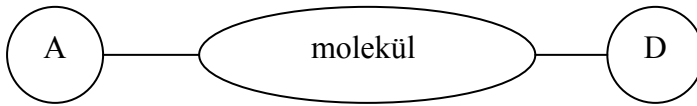
Klorofuran moleküllerinden dipol moment, maksimum değer 2,3-diklorofuran molekülünde 1,8552 D, minimum değer 2,4-diklorofuran molekülünde 0,1086 D olarak hesaplanmıştır.

Bromofuran moleküllerinden dipol moment, maksimum değer 2,3-dibromofuran molekülünde 1,6797 D, minimum değer 2,4-dibromofuran molekülünde 0,0962 D olarak hesaplanmıştır.

3.3.3. Çizgisel olmayan optik özellikler

Çizgisel olmayan optik özellik gösteren moleküller son yıllarda bilgi teknolojisinde yani data kaydetme, telekomünikasyon, optik hesaplamada ve çeşitli fotonik teknolojideki potansiyel uygulamalarından dolayı yoğun ilgi çekmektedir. Bu ilginin büyük bir kısmı hiperpolarizebilitiye sahip organik moleküller üzerine yoğunlaşmıştır. Karbon atomunun elektron yük yoğunluğunun delokalizasyonu göz önüne alındığında iki tür bağ yapabildiği görülmüştür. Karbon atomu ile diğer elementler arasındaki bağlar sigma σ ve π -bağı olmak üzere iki çeşittir.

Moleküler sistemlerin çizgisel olmayan optik özellikleri π -bağındaki elektronların polarizebilitesine bağlıdır. Moleküllerin çizgisel olmayan optik özelliklerinin arttırmanın yolu konjuge π bağları ile molekülün uzunluğunu arttırmak veya molekülün uçlarına donör-akseptör grubu bağlamaktır. Moleküllerin çizgisel olmayan optik özellikleri Şekil 3.5' deki gibi donör-akseptör grupları bağlanılarak çizgisel olmayan optik özellikleri arttırılmaktadır.



Şekil 3.5. Moleküle eklenen A=akseptör (alıcı) ve D=donör (verici) grupları

Delokalizasyon nedeni ile π bağlarının elektron yoğunluğu bir σ bağının yoğunluğundan daha hareketlidir. Elektron dağılımı katkı atomları ile değiştirilebilir. Yük dağılımı dipol momentle ölçülür (yükün yeniden dağılımının kolaylığı). Uygulanan bir dış alan etkisinde yük dağılımının yeniden düzenlenmesi hiperpolarizebilite ile ölçülür [26,27].

Örneğin son zamanlarda A. Hinchliffe ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada benzen, furan ve tiyofen moleküllerini C-H, O-H, gibi donör-akseptör grupları eklenerek B3LYP/6-311G (2d,p) geometrilerinde molekülün B3LYP/6-311++G (2d,p) modeliyle yapılan hesaplamalar çizgisel olmayan optik özelliklerini değiştiğini göstermiştir [30].

Furan, florofuran, klorofuran ve bromofuran moleküllerinin çizgisel olmayan optik özellikleri DFT B3LYP/6-311++G(2d,p) metotları kullanılarak hesaplandı. Bu moleküllerin polarizebilite, anizotropik polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri Çizelge 3.3' de verilmiştir.

Furan molekülü için yapılan deneysel çalışmada ise $49,1 \pm 2,2$ a.u. olarak hesaplanmıştır [3]. P. Calaminici tarafından yapılan çalışmada Furan molekülü için polarizebilite 49,70 a.u. olarak hesaplanmıştır [29].

Florofuran moleküllerinden polarizebilite, maksimum değere 2,3,4,5-tetraflorofuran molekülünde 47,98 a.u. , minimum değere 3,4-diflorofuran molekülünde 46,95 a.u. olarak hesaplanmıştır.

Klorofuran moleküllerinden polarizebilite, maksimum değere 2,3,4,5-tetraklorofuran molekülünde 101,86 a.u., minimum değere 3-klorofuran molekülünde 59,72 a.u. olarak hesaplanmıştır.

Bromofuran moleküllerinden polarizebilite, maksimum değere 2,3,4,5-tetrabromofuran molekülünde 133,09 a.u., minimum değere 3-bromofuran molekülünde 67,42 a.u. olarak hesaplanmıştır.

Furan molekülü için yapılan deneysel çalışmada ise $15,30 \pm 4,4$ a.u. [3]. P. Calaminici tarafından yapılan çalışmada furan molekülü için anizotropik polarizebilite DFT metodu ile 22,70 a.u. olarak hesaplanmıştır [29]. M. H. Cononan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise $22,0 \pm 3,2$ a.u. olarak hesaplanmıştır[31].

Florofuran moleküllerinden anizotropik polarizebilite, maksimum değere 2,3,4,5-tetraflorofuran molekülünde 18,96 a.u., minimum değere 2-florofuran molekülünde 15,34 a.u. olarak hesaplanmıştır.

Klorofuran moleküllerinden anizotropik polarizebilite, maksimum değere 2,3,4,5-tetraklorofuran molekülünde 46,4 a.u., minimum değere 3-klorofuran molekülünde 23,97 a.u. olarak hesaplanmıştır.

Bromofuran moleküllerinden anizotropik polarizebilite, maksimum değere 2,3,4,5-tetrabromofuran molekülünde 56,99 a.u., minimum değere 3-bromofuran molekülünde 27,49 a.u. olarak hesaplanmıştır.

Florofuran moleküllerinden hiperpolarizebilite, maksimum değere 2,3-diflorofuran molekülünde 290,05 a.u., minimum değere 2,3,4,5-tetraflorofuran molekülünde 25,25 a.u. olarak hesaplanmıştır.

Klorofuran moleküllerinden hiperpolarizebilite, maksimum değere 2,3-diklorofuran molekülünde 233,46 a.u., minimum değere 2,3,4,5-tetraklorofuran molekülünde 25,80 a.u. olarak hesaplanmıştır.

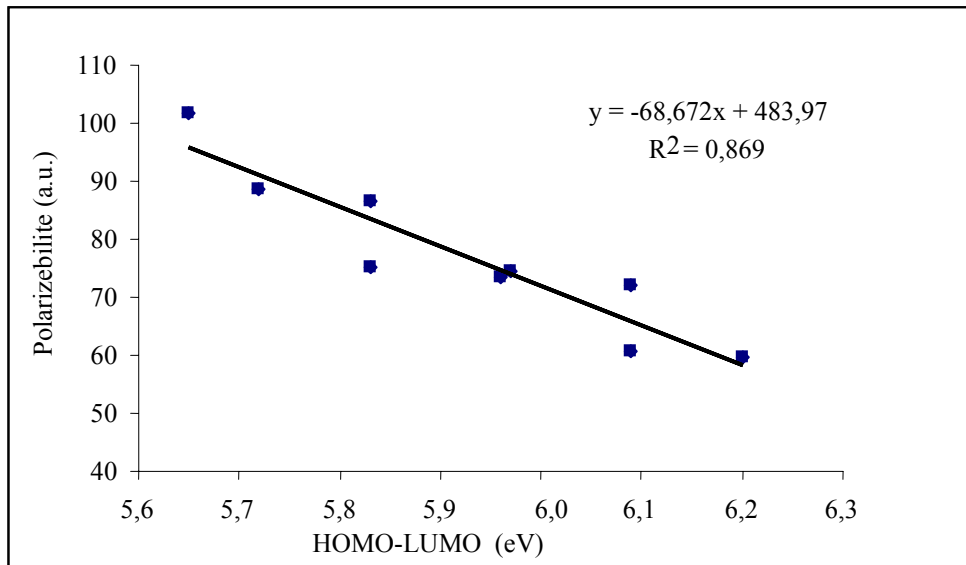
Bromofuran moleküllerinden hiperpolarizebilite, maksimum değere 2-bromofuran molekülünde 111,13 a.u., minimum değere 2,5-dibromofuran molekülünde 11,19 a.u. olarak hesaplanmıştır.

3.3.4. Moleküler orbital enerji farkları (HOMO-LUMO)

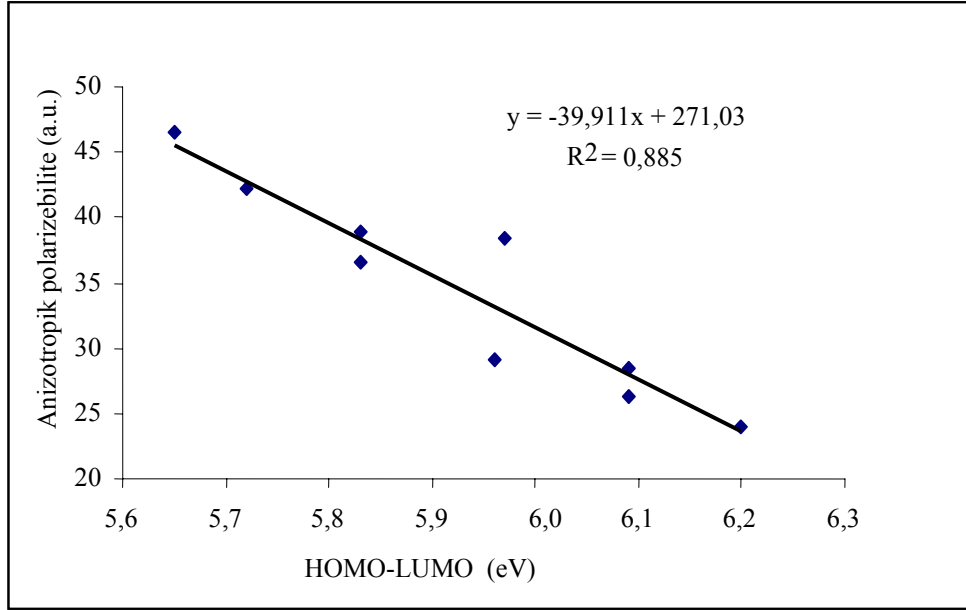
Moleküllerin teknolojik kullanımında HOMO-LUMO enerji farkı önemlidir. Atomda en yüksek son dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük ilk boş moleküler orbitale (LUMO) sahiptirler. HOMO-LUMO moleküler orbital enerji farkları Çizelge 3.3’ de verilmiştir. Bizim hesaplamalarımızda da görülmektedir ki statik polarizebilite maksimum olduğunda HOMO-LUMO enerji farkı minimumdur.

2,3,4,5-tetrafloro, kloro ve bromofuran moleküllerinde statik polarizebilite maksimum, HOMO-LUMO enerji farkı minimumdur.

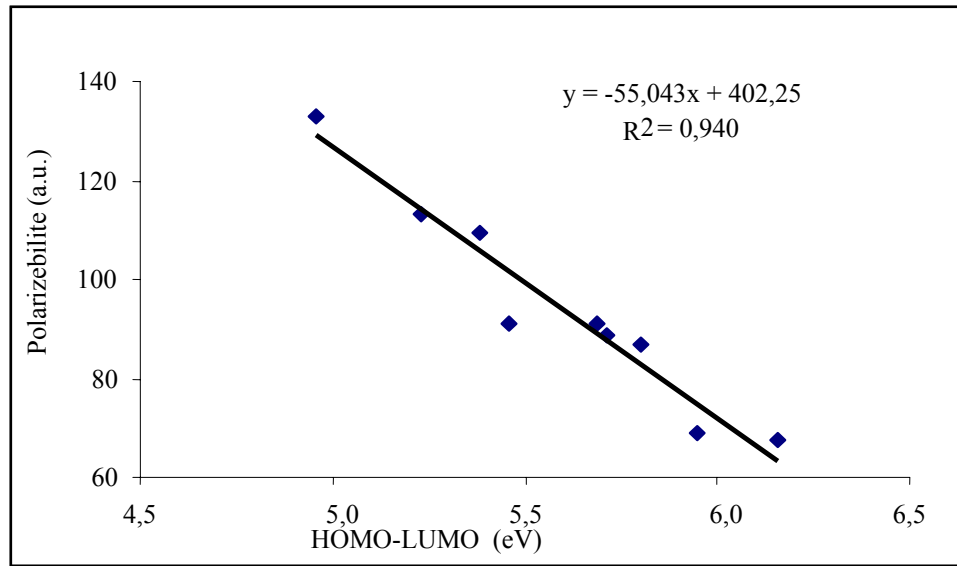
Kloro, bromofuran ve incelediğimiz tüm moleküller için polarizebilite, anizotropik polarizebilite ile HOMO-LUMO arasındaki değişimi gösteren grafikler Şekil 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 3.10 ve 3.11 de verilmiştir.



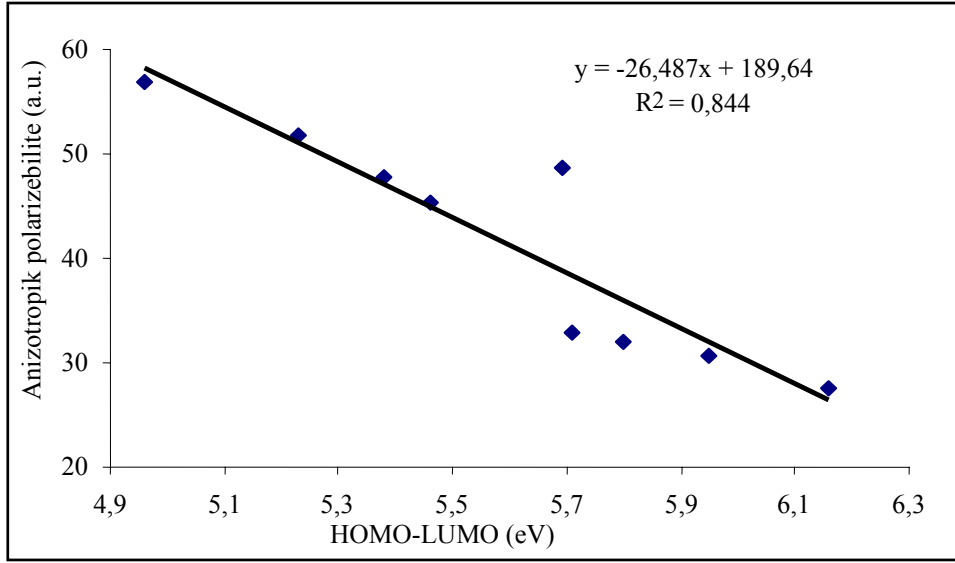
Şekil 3.6. Klorofuran moleküllerinin polarizebilite ile HOMO-LUMO enerji farklarının grafiği



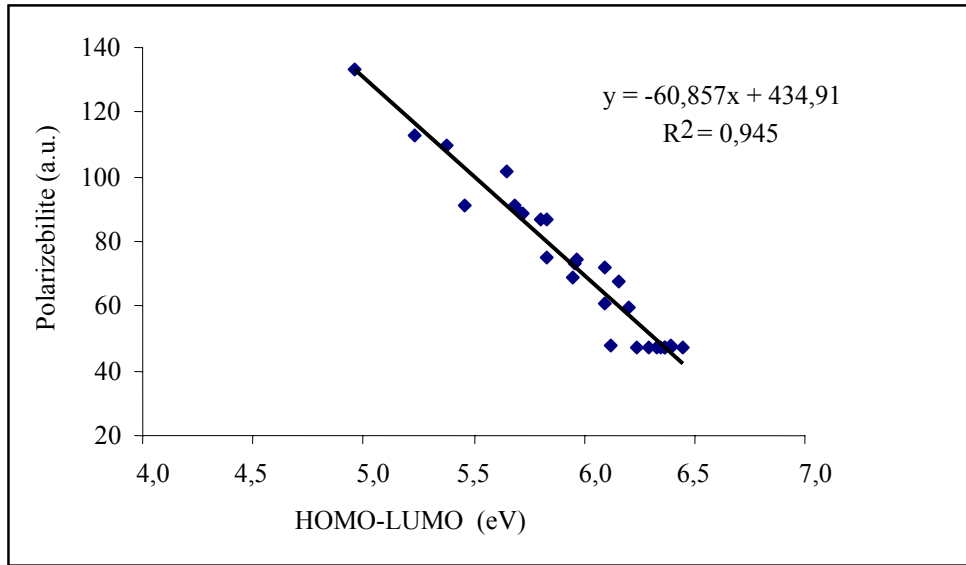
Şekil 3.7. Klorofuran moleküllerinin anizotropik polarizebilite ile HOMO-LUMO enerji farklarının grafiği



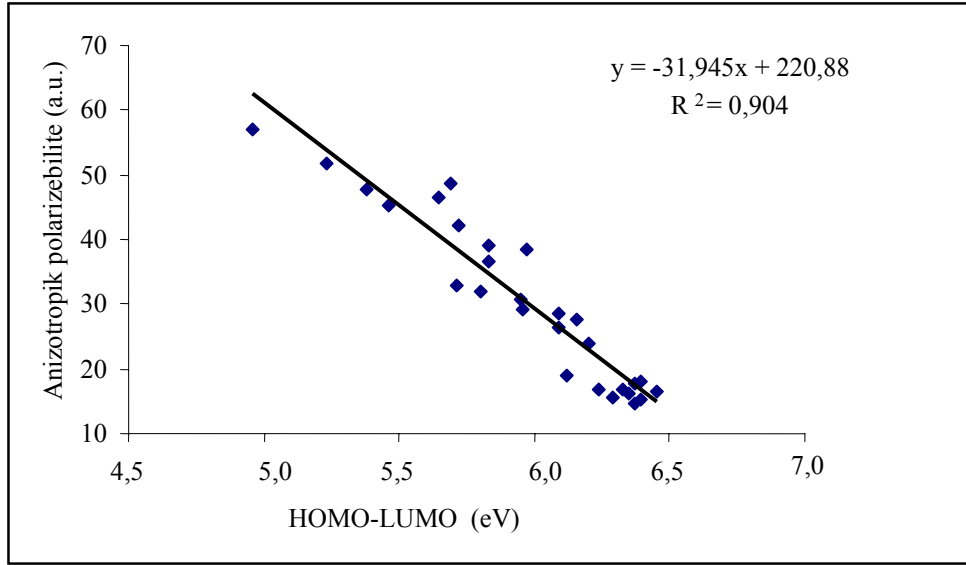
Şekil 3.8. Bromofuran moleküllerinin polarizebilite ile HOMO-LUMO enerji farklarının grafiği



Şekil 3.9. Bromofuran moleküllerinin anizotropik polarizabilite ile HOMO-LUMO enerji farklarının grafiği



Şekil 3.10. Floro, kloro ve bromofuran moleküllerinin polarizabilite ile HOMO-LUMO enerji farklarının grafiği



Şekil 3.11. Floro, kloro ve bromofuran moleküllerinin anizotropik polarizebilite ile HOMO-LUMO enerji farklarının grafiği

4. SONUÇ

Bu çalışmada furan, florofuran, klorofuran ve bromofuran moleküllerinin elektronik ve çizgisel olmayan optik özellikleri yoğunluk fonksiyonu teorisi içindeki B3LYP/6-311++G(2d,p) metodu ile hesaplanmıştır.

Yapılan hesaplamalar sonucunda furan molekülü için elde ettiğimiz elektronik enerji değerleri daha önce A. Alparone tarafından hesaplanan elektronik enerji değerlerine çok yakındır.

Furan molekülü için hesapladığımız dipol moment değeri ile P. Calaminici tarafından hesaplanan değer arasındaki fark 0,1 D, deneysel değerle ise 0,05 D dir. Bunun sonucunda bizim hesapladığımız dipol moment değeri P. Calaminici tarafından hesaplanan değerden daha iyi sonuç verdiği deneysel değerlerle karşılaştırıldığında görülmektedir.

İncelediğimiz moleküllerden 2,3-difloro,kloro ve bromofuran moleküllerinde dipol moment en yüksek değeri, 2,4-di floro,kloro ve bromofuran moleküllerinde en düşük değeri vermiştir. Bu ise bize en büyük ve en küçük dipol moment değerlerinin moleküllerin aynı konumda modellendiğinde ulaşıldığını göstermektedir. Ayrıca en büyük değerlerinde molekülün simetrikliğinin düşük, en küçük değerlerinde ise simetrikliğinin yüksek olduğu anlaşılmaktadır.

Moleküllerden en büyük dipol moment değerine 2,3-diflorofuran molekülünde 2,2546 D ve en küçük dipol moment değerine 2,4-dibromofuran molekülünde 0,0962 D olarak hesaplanmıştır.

Furan molekülü için, bizim hesapladığımız polarizebilite değeri ile P. Calaminici tarafından hesaplanan değer arasındaki fark 2,53 a.u., deneysel değerle ise 1,93 a.u. olarak hesaplanmıştır.

Florofuran molekülerinde en yüksek ve en düşük polarizebilite arasındaki fark 1,03 a.u., klorofuran moleküllerinde 42,14 a.u. ve bromofuran moleküllerinde ise 65,67 a.u. değerindedir. Florofuran molekülerinde en yüksek ve en düşük anizotropik polarizebilite arasındaki fark 3,62 a.u., klorofuran moleküllerinde 22,43 a.u. ve bromofuran moleküllerinde ise 29,5 a.u. değerindedir. Bu polarizebilite ve anizotropik polarizebilite değerlerindeki artışın nedeni, atom yarıçaplarının artması yani büyük atomların polarlanabilirliğinin daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır.

2,3,4,5-tetrafloro, kloro ve bromofuran moleküllerinde statik polarizebilite maksimum, HOMO-LUMO enerji farkı minimumdur.

2- ve 3- floro, kloro ve bromofuran molekülleri kendi aralarında karşılaştırıldığında 2-floro ve klorofuran moleküllerinin enerjileri düşük olduğundan orto konum seçiciliği görülmektedir. 3-bromofuran molekülü ise meta konum seçiciliğine sahiptir. Oksijen atomunda Mullikan yüklerine bakıldığında 2-florofuran, 3- kloro ve bromofuran moleküllerinin reaksiyona girme isteği daha yüksektir.

KAYNAKLAR

1. Masuda Y. “ Health effect of polychlorinated biphenyls and related compounds ”, *Journal of Health Science*, 49:333-336, (2003).
2. McClellan A. L. “ Tables of Experimental Dipole Moments ” *W. H. Freeman*: San Francisco, CA, (1963).
3. Dennis G. R., Gentle I. R., Ritchie G. L. D., Andrieu C. G., *Journal of Chem. Soc. Faraday Trans.*, 2, 79, 539 (1983).
4. Kamada K., Ueda M., Nagao H., Tawa K., Sugeno T., Shmiru Y., Ohta K., *Journal Phys. Chem. A*, 104, 4723 (2000).
5. Burdon J., Tatlow J. C., Thomas, “ Tetrafluorofuran ” *Chemical Comm.* London (2) 48-9 (1996).
6. Burdon J., Tatlow J. C., “ Highly fluorinated heterocycles. III. Preparation and reactions of some polyfluorofurans ” *Journal of the Chem. Soc.* (16) 2146-51 (1970).
7. Novak Igor “ Ab initio Thermochemistry of Some Halofurans and Halothiophenes ” *Journal of Org. Chem.* 66 (26) 9041-9042 (2001).
8. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery J. A., Jr., Vreven T., Kudin K. N., Burant J. N., Millam J. M., Iyengar S. S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J, Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J. E., Hratchian H. P., Cross J. B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P. Y., Morokuma K., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Zakrzewski V. G., Dapprich S., Daniels A. D., Strain M. C., Farkas O., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Gonzalez C., and Pople J. A., “Gaussian 03, Revision C.02 ” *Gaussian, Inc., Wallingford CT*, (2004).
9. Höltje H. D. , Sippl W. , Rognan D. , Folkers G. , “Molecular Modelling”, 2nd ed. , *Willey-VCH, New York*, 18-78, (2003).
10. Leach R. A., “ Molecular modelling ” 2. Baskı, Prentice Hill, 165-200 (2001).

11. Jensen, F. , “Introduction to Computational Chemistry”, *John Wiley & Sons Ltd.* , New York, 26-38 (1999).
12. Pople, J. A. , Krishnan, R. , Schlegel, H. B. , Binkly J. S. , “Derivative studies in Hartree-Fock and Möller-Plesset theories” , *Int. J. Quantum Chem.*, 13:225-233 (1979).
13. Pulay, P. , “Analytical derivative methods in quantum chemistry, Ab initio Methods in Quantum Chemistry-II”, Ed. by K. P. Lawley, *John Wiley & Sons Ltd.* , New York, 43-78 (1987).
14. Bahat, M., “Kinazolin molekülünün kuvvet alanının DFT B3LYP/6-31G* tabanlı SQM metodu ile hesabı ve bazı Hoffman-tipi komplekslerin titreşimsel spektroskopisi ile incelenmesi”, Doktora tezi. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 20-50 (2000).
15. Gill, P. M. , W. , “DFT, HF and self consistent field”, Enc. of Comp. Chemistry, *Wiley & Sons Ltd.* ,New York 65-87, (1996).
16. Hohenberg, P. , Kohn W. , “Inhomogeneous electron gas”, *Phys. Rev.* , 136(3B), 864-875, (1964).
17. Kohn, W. , Sham, L. J. , “Self consistent equations including exchange and correlation effects”, *Phys. Rev. A*, 140: 1133-1138, (1965).
18. Becke, A. D. , “Density functional exchange energy approximation with correct asymptotic behaviour”, *Physical Rev. A*, 38, 3098-3112 (1988).
19. Hehre W. J., Radom L., Schleyer R. “J. A. Pople, Ab initio Molecular Orbital Theory”, *John Wiley & Sons, Inc.* , New York, 52 (1986).
20. Parr, R. G. , Yang, W. , “Density Functional Theory”, *Oxford University Press*, England, 18 (1989).
21. Vosko, S. H. , Wilk, L. , Nusair, M. , “Accurate spin dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis”, *Can. J. Phys.* , 58: 1200-1211 (1980).
22. Lee, C. , Yang, W. , Parr, R. G. , “Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density”, *Physical Rev. B.* , 37: 785-794 (1988).
23. Miehlich, B. , Savin, A. , Stoll, H., Presuss, H. , “Results obtained with the correlation energy density functional of Becke and Lee, Yang and Parr”, *Chem. Phys.Lett.* , 157(3): 200-207 (1989).

24. Becke, A. D. , “Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange”, *J. Chem. Phys.* , 98: 5648-5660, (1993).
25. Csizmadia, G. L. , “Computational Adv. in Organic Chem., Molecular Str. and Reactivity”, Ed. By Öğretir C. , Csizmadia G. L. , NATO ASI series, *Kluwer Academic Publishers.* , 125 (1990).
26. Bosshard, C., Suttur, K., Pretre, P., Flörsheimer, M., Kaatz, P., and Günter, P., “Organic Nonlinear Optical Materials”, *Gordon and Breach Publishers*, Switzerland, 1-18 (1995).
27. Prasad P.N., Williams D. S. “ Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers ” *John Wiley & Soons* New York, 66-77 (1991).
28. Millefiori S., Alparone A. “ (Hyper)polarizability of chalcogenophenes C_4H_4X (X=O,S,Se,Te) Conventional ab initio nad density functional theory study ” *J. Mol. Struc. (Theochem)* 431:59-78 (1998).
29. Calaminici P. “ Electronic and Virational Polarizabilities and Hyperpolarizabilities of Azoles: A Comparative Study of the Structure-Polarization Relationship ” *J. Chem. Phys.* A, 107, 4172-4183 (2003).
30. Alan Hinchliffe, Mkhadmeh A., B. Nikolaidi, H.J. Soscun, Fakhr M. Abu-Awwad “ Enhancement of molecular polarizabilities by the push-pull mechanism; a DFT study of substituted benzene, furan, thiophened and related molecules ” *Central European Journal of Chemistry* 4(4): 743-759 (2006).
31. Coonan M. H., Craven I. E., Hesting M. R., *Journal Phys. Chem.*, 96-7301 (1992).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : DALGIÇ, Soner
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 17.06.1981 Nallıhan
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 505 700 65 87

Eğitim

| Derece | Eğitim Birimi | Mezuniyet tarihi |
|---------------|---------------------------------|------------------|
| Yüksek lisans | Gazi Üniversitesi /Fizik Bölümü | 2007 |
| Lisans | Gazi Üniversitesi/ Fizik Bölümü | 2004 |
| Lise | Dikmen Lisesi | 1998 |

İş Deneyimi

| Yıl | Yer | Görev |
|-----------|---------------------|------------------------|
| 2005-2006 | Yenirenk Dershanesi | Fizik Öğrt. (stajer) |
| 2006-2007 | Yenirenk Dershanesi | Fizik Öğrt. (uzman ö.) |

Hobiler

Satranç, Basketbol