

T.C
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

**3 FENİLTİYOFEN MOLEKÜLÜ İLE KLORLU TÜREVLERİNİN YAPISAL
PARAMETRELERİ, ELEKTRONİK VE LİNEER OLMAYAN OPTİK
ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

ÖZLEM KERDİĞE

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. GÜVENTÜRK UĞURLU

TEMMUZ-2011

KARS

T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Özlem KERDİĞE' nin Yrd.Doç.Dr. Güventürk UĞURLU' nun danışmanlığında yüksek lisans tezi olarak hazırladığı "3-FENİLTİYOFEN MOLEKÜLÜ İLE KLORLU TÜREVLERİNİN YAPISAL PARAMETRELERİ, ELEKTRONİK VE LİNEER OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ" adlı bu çalışma, yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından Lisansüstü Eğitim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy birliği ile kabul edilmiştir.

06 / 07 /2011

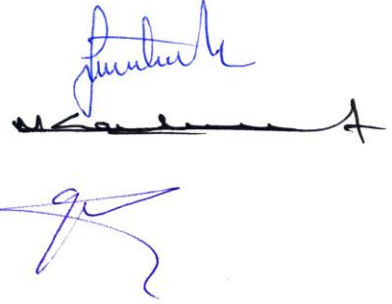
Adı ve Soyadı

imza

Baskan : Yrd.Doç.Dr. Güventürk UĞURLU

Üye : Prof.Dr. Mevlüt KARABULUT

Üye : Yrd.Doç.Dr. Gülçin CENGİZ



Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun/..../200. gün ve/
..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Doç.Dr.Muzaffer ALKAN

Enstitü Müdürü

TEŐEKKÖR

Bu alıŐma Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim dalında yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıŐtır.

Çalışmada 3-Feniltiyofen molekölü ile klorlu türevlerinin yapısal parametreleri hesaplanmış, elektronik ve lineer olmayan optik özellikleri teorik olarak incelenmiştir.

Tez çalıŐmamda bilgi birikimi ve tecrübesiyle bana her zaman destek olan danışmanım ve değerli hocam Sayın Yrd.Doç.Dr. Güventürk UĞURLU' ya ve bölümümdeki tüm hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

ÇalıŐmalarım esnasında maddi, manevi desteklerini ve yardımlarını hep hissettiğim ailem ve niŐanlım Ali ALTINTAŐ' a teşekkürlerimi sunarım.

Kars-2011

Özlem KERRİŐE

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET.....	III
ABSTRACT.....	IV
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	V
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
ÇİZELGELER DİZİNİ	IX
1. GİRİŞ	1
2. TEMEL BİLGİLER	3
2.1 Moleküler Modelleme.....	3
2.1.1 Moleküler Mekanik Metotlar	4
2.1.2 Elektronik Yapı Metotları.....	4
2.2 Varyasyon Metodu	6
2.3 Hartree Fock Metodu (HF).....	7
2.4 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)	12
2.5 Molekül Geometrisi ve Geometrik Optimizasyonu	16
2.6 Çizgisel Olmayan Optik Özellikler.....	19
2.7 Temel Setler	21
3. MATERYAL VE METOT	24
3.1 Metot	24
3.2 Materyal	24
4. HESAPLAMA SONUÇLARI	28
4.1 Yapısal Parametreler	28
4.1.1 Bağlı Enerji ve Torsiyon Potansiyeli	30
4.3 HOMO-LUMO Enerji Farkları	34

4.4 İndüklenmiş Dipol Moment	38
4.5 Polarizebilite	42
4.6 Hiperpolarizebilite.....	46
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	51
KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ	57

ÖZET

Bu çalışmada, 3-feniltiyofen ve Klorlu türevlerinin yapısal parametreleri, elektronik enerjileri, dipol momentleri, en yüksek moleküler orbital (HOMO), en düşük boş moleküler orbital (LUMO) enerjileri, polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) ve HF/6-311++G(d,p) modelleri ile GAUSSIAN 09W paket programında hesaplandı. Elektronik enerji, dipol moment, HOMO-LUMO enerji farkı, polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri dihedral açının fonksiyonu olarak elde edildi, dihedral açı 30^0 lik aralıklarla 0 dan 180^0 ye kadar değiştirildi. Her iki hesaplama modelinde, klor atomunun konumu 3-(klorofenil)tiyofenlerin üzerindeki etkileri detaylı olarak tartışıldı. Moleküler orbital hesaplama sonuçları polarizebilite ile HOMO-LUMO enerji farklarının dihedral açığa bağlı olarak değişimleri arasında ters bir bağıntı olduğu görüldü.

2011, 70 sayfa

Anahtar Kelimeler: 3-Feniltiyofen, HOMO-LUMO, Polarizebilite, Gaussian09w

ABSTRACT

In this study, the structural parameters, the electronic energies, the dipole moments, the highest occupied molecular orbital (HOMO) energies, the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energies, the polarizability and hyperpolarizability values of 3-phenylthiophene and 3-(Chlorinephenyl)thiophenes were calculated with DFT B3LYP/6-31++G(d,p) and HF/6-31++G(d,p) methods using the GAUSSIAN 09W program package. The electronic energy, the dipole moment, the HOMO-LUMO energy difference, the polarizability and the hyperpolarizability values were obtained as a function of the dihedral angle which was varied from 0 to 180° intervals of 30°. In the both calculation methods, the effects of number and position of substituent chlorine atom over 3-(Chlorinephenyl)thiophenes have been discussed in details. The results of molecular orbital calculations clearly show that there is an inverse relationship between the variation of polarizability and HOMO-LUMO energy differences depending on dihedral angle.

2011, 70 page

Keywords: 3-Phenylthiophene, HOMO-LUMO, Polarizability, Gaussian09w

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

1. Simgeler

Å	Angstron
β_{ijk}	Hiperpolarizebilite tensörü
$c_{\mu i}$	Moleküler orbitali katsayıları
E	Hamiltonyen işlemcisi özdeğeri
E _{elek}	Toplam elektronik enerjisi
E _{HK}	Hohenberg-Kohn enerji fonksiyonu
E _{XC}	Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi
F _{ij}	Kuvvet sabiti
\hat{H}	Hamiltonyen işlemcisi
\hat{H}_e	Elektronik hamiltonyen işlemcisi
J	Kulomp terimi
k	Kuvvet sabiti
T	Kinetik enerji fonksiyonu
V ^{et}	Etkin potansiyel
α_{ij}	Polarizebilite tensörü
μ	Dipol moment
ρ	Elektron yoğunluğu
ϕ_{μ}	Atomik orbital
Φ	Slater determinantı dalga fonksiyonu
ψ	Dalga fonksiyonu
ψ_e	Elektronik dalga fonksiyonu

2. Kısaltmalar

AO	Atomik orbital
a.u.	Atomik birim

B3LYP	LYP korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu
DFT	Yoğunluk fonksiyon teoremi
HF	Hartree-Fock
HOMO	En yüksek dolu moleküler orbital
LUMO	En düşük boş moleküler orbital
PES	Potansiyel enerji yüzeyi
LCAO	Atomik orbitallerin lineer kombinasyonu
LDA	Yerel yoğunluk fonksiyonu yaklaşımı
MO	Moleküler orbital

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1 İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi.....	18
Şekil 2.2 Potansiyel enerji eğrisindeki maksimum ve minimum noktaların karakteristiği. Burada g gradyant, k kuvvet sabitidir.....	18
Şekil 3.13 -feniltiyofen ve klorlu türevlerinin adlandırılmasında kullanılan kimyasal ve geometrik yapı konfigürasyonu.....	25
Şekil 3.2 3-feniltiyofen molekülü konfigürasyonu.....	26
Şekil 3.3 3-(2-klorofenil)tiyofen molekülü konfigürasyonu.....	26
Şekil 3.4 3-(3-klorofenil)tiyofen molekülü konfigürasyonu.....	27
Şekil 3.5 3-(4-klorofenil)tiyofen molekülü konfigürasyonu.....	27
Şekil 4.1 HF/6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(2-klorofenil)tiyofen molekülünün bağıl enerjisinin dihedral açığa bağılı olarak değişimi.....	31
Şekil 4.2 HF/6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(3-klorofenil)tiyofen molekülünün bağıl enerjisinin dihedral açığa bağılı olarak değişimi.....	32
Şekil 4.3 HF/6-311G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(4-klorofenil)tiyofen molekülünün bağıl enerjisinin dihedral açığa bağılı olarak değişimi.....	32
Şekil 4.4 DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(2-klorofenil)tiyofen molekülünün bağıl enerjisinin dihedral açığa bağılı olarak değişimi.....	33
Şekil 4.5 DFT/B3LYP/6-311++ G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(3-klorofenil) tiyofen molekülünün bağıl enerjisinin dihedral açığa bağılı olarak değişimi.....	33
Şekil 4.6 DFT/B3LYP/6-311++ G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(4-klorofenil) tiyofen molekülünün bağıl enerjisinin dihedral açığa bağılı olarak değişimi.....	34
Şekil 4.7 HF/6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(2-klorofenil) tiyofen molekülünün HOMO-LUMO enerji farklarının dihedral açığa bağılı olarak değişimi.....	35
Şekil 4.8 HF/6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(3-klorofenil) tiyofen molekülünün HOMO-LUMO enerji farklarının dihedral açığa bağılı olarak değişimi.....	36
Şekil 4.9 HF/6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(4-klorofenil) tiyofen molekülünün HOMO-LUMO enerji farklarının dihedral açığa bağılı olarak değişimi.....	36
Şekil 4.10 DFT/B3LYP/6-311++ G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(2-klorofenil) tiyofen molekülünün HOMO-LUMO enerji farklarının dihedral açığa bağılı olarak değişimi.....	37
Şekil 4.11 DFT/B3LYP/6-311++ G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(3-klorofenil) tiyofen molekülünün HOMO-LUMO enerji farklarının dihedral açığa bağılı olarak değişimi.....	37
Şekil 4.12 DFT/B3LYP/6-311++ G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(4-klorofenil) tiyofen molekülünün HOMO-LUMO enerji farklarının dihedral açığa bağılı olarak değişimi.....	38
Şekil 4.13 HF/6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(2-klorofenil)tiyofen molekülünün dipol momentinin dihedral açığa bağılı olarak değişimi.....	39
Şekil 4.14 HF/6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(3-klorofenil)tiyofen molekülünün dipol momentinin dihedral açığa bağılı olarak değişimi.....	40

Şekil 4.15 HF/6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(4-klorofenil)tiyofen molekülünün dipol momentinin dihedral açığa bağlı olarak değişimi	40
Şekil 4.16 DFT/B3LYP 6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(2-klorofenil)tiyofen molekülünün dipol momentinin dihedral açığa bağlı olarak değişimi	41
Şekil 4.17 DFT/B3LYP 6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(3-klorofenil)tiyofen molekülünün dipol momentinin dihedral açığa bağlı olarak değişimi	41
Şekil 4.18 DFT/B3LYP 6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(4-klorofenil)tiyofen molekülünün dipol momentinin dihedral açığa bağlı olarak değişimi	42
Şekil 4.19 HF/6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(2-klorofenil)tiyofen molekülünün polarizebilitesinin dihedral açığa bağlı olarak değişimi	43
Şekil 4.20 HF/6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(3-klorofenil)tiyofen molekülünün polarizebilitesinin dihedral açığa bağlı olarak değişimi	44
Şekil 4.21 HF/6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(4-klorofenil)tiyofen molekülünün polarizebilitesinin dihedral açığa bağlı olarak değişimi	44
Şekil 4.22 DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(2-klorofenil)tiyofen molekülünün polarizebilitesinin dihedral açığa bağlı olarak değişimi	45
Şekil 4.23 DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(3-klorofenil)tiyofen molekülünün polarizebilitesinin dihedral açığa bağlı olarak değişimi.....	45
Şekil 4.24 DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(4-klorofenil)tiyofen molekülünün polarizebilitesinin dihedral açığa bağlı olarak değişimi.....	46
Şekil 4.25 HF/6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(2-klorofenil)tiyofen molekülünün hiperpolarizebilitesinin dihedral açığa bağlı olarak değişimi	47
Şekil 4.26 HF/6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(3-klorofenil)tiyofen molekülünün hiperpolarizebilitesinin dihedral açığa bağlı olarak değişimi	48
Şekil 4.27 HF/6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(4-klorofenil)tiyofen molekülünün hiperpolarizebilitesinin dihedral açığa bağlı olarak değişimi	48
Şekil 4.28 DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) modeli ile 3-(2-klorofenil)furan molekülünün hiperpolarizebilitesinin dihedral açığa bağlı olarak değişimi	49
Şekil 4.29 DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) modeli ile 3-(3-klorofenil)furan molekülünün hiperpolarizebilitesinin dihedral açığa bağlı olarak değişimi	49
Şekil 4.30 DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) modeli ile 3-(4-klorofenil)furan molekülünün hiperpolarizebilitesinin dihedral açığa bağlı olarak değişimi	50

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 2.1 Enerjinin türevlerinden hesaplanabilen moleküler özellikler. Ee toplam elektronik enerjiye, R atomik koordinatlara, \mathcal{E} elektrik alan bileşenine karşılık gelir.....	5
Çizelge 3.1 3-feniltiyofen ve klorlu türevlerinin adlandırılması ve kısaltmalar	25
Çizelge 4.1 Denge durumları dihedral açıları, dipol moment ve elektronik enerji değerleri.....	29
Çizelge 4. 2 Denge durumları polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri.....	30

1. GİRİŞ

Maddelerin özellikleri, o maddeyi oluşturan moleküllerin özelliklerine, moleküllerin özellikleri ise molekülleri oluşturan atomların ve atomları bir arada tutan kimyasal bağların özelliklerine bağlıdır. Bir molekülün özellikleri yapısında bulunan atomlara ve bağlara bağlı olduğuna göre, özellikler ile yapı birbiriyle bağlantılıdır. Bir maddenin yapısında değişiklik yapılarak, o maddenin özellikleri değiştirilebilir. Bu nedenle fizik ve kimya alanında çalışanlar maddelerin özelliklerini belirlemek adına sayısız çalışmalar yapmışlar ve iyi özellikleri tek bir malzeme üzerinde toplamaya çalışmışlardır. Araştırmacılar, malzeme biliminde yeni malzeme üretimi için polimerleri oluşturan dimer ve moleküller üzerinde yaptıkları substitüent etkileri veya doplama işlemleri ile bu moleküllerin elektriksel ve optiksel özelliklerinin değişebileceğini göstermişlerdir[1,2].

Bizim bu çalışmamızda, GAUSSIAN 09 paket programında, Hartree-Fock (HF) ve yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak 3-feniltiyofen molekülünün kendisi ve klorlu türevleri, geometrik optimizasyon durumlarına getirilmiş ve yapısal parametre, elektronik enerji, dipol moment, polarizebilite, hiperpolarizebilite ve HOMO-LUMO değerleri hesaplandı. Daha sonra bu moleküllerin yapısını oluşturan Fenil ve Tiyofen halkaları arasındaki dihedral açı değeri 0° den 180° ye kadar periyodik olarak 10° lik artırımlarla değiştirilerek her artırımda moleküllere ait elektronik enerji değerleri, HOMO-LUMO değerleri ve 0° den 180° ye kadar periyodik olarak 30° lik artırımlarla değiştirilerek her artırımda moleküllere ait dipol moment, polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri hesaplanmıştır. Moleküllere ait elektronik ve çizgisel olmayan optik özellikler dihedral açının bir fonksiyonu olarak ifade edilmiştir. Hesaplamalar üç ana kısımdan oluşmaktadır.

1) Geometrik optimizasyon yapılarak yapısal parametreler:

- Bağ uzunlukları
- Bağ açıları

- Dihedral açılar

2)Elektronik büyüklükleri

- Elektronik enerji

- Dipol moment

- Moleküler orbital enerji farkları (HOMO-LUMO)

3) Çizgisel olmayan optik özellikleri:

- Polarizebilite

- Hiperpolarizebilite

2. TEMEL BİLGİLER

Kuantum teorisinin gelişmesiyle, kuantum kanunları, atom ve molekül sistemleri üzerine uygulanmaya başlanmıştır. Kuantum mekaniğiyle, bir molekül sisteminin enerjisini ve diğer özelliklerini hesaplamak için, bu sisteme ait Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekmektedir. Ancak, Schrödinger denkleminin tam çözümü tek parçacıklı sistemler için mümkün olup, sadece Hidrojen atomu için tam çözümü mevcuttur. Çok parçacıklı sistemler için, Schrödinger denkleminin tam çözümü yapılamamaktadır. Bundan dolayı çok elektronlu sistemlerde Schrödinger denkleminin çözülebilmesi için matematiksel yaklaşımlar kullanılarak bazı yaklaşık çözüm metotları geliştirilmiştir. Bu yaklaşık çözüm metotları kullanılarak yapılan hesaplama sonuçlarındaki farklılıklar, yapılan farklı matematiksel yaklaşımlardan kaynaklanmaktadır [3].

2.1 Moleküler Modelleme

Bilimsel gelişmeler içinde materyal kullanımı ve seçimi çok önemlidir. Kullandığımız materyal ne kadar uygunsa sonuca o kadar kolay gidebiliriz. Sonuçlar da gerçek değerlerine o kadar yakın olur. Bilim, fiziksel evrenin tüm yönlerini bir modelleme yaparak inceler. Bunlardan biri de moleküler modellemedir [4].

Moleküler modelleme, bir molekülün fiziksel, kimyasal,biyolojik özelliklerinin fizik yasalarından hareketle ve bilgisayar yardımı ile hesaplanması işlemine denir. Molekül Modelleme kısaca moleküllerin 3 boyutlu yapılarını ve tepkimelerini bulmak ve göstermek için kullanılan yöntemlerdir. Moleküler modelleme fizik, kimya, malzeme bilimi, ilaç sanayi gibi pek çok alanı içinde bulunduran bir uygulama sahasına sahiptir. Moleküler modelleme ile deneysel çalışmalar desteklenebilir. Ayrıca deneysel çalışmadan bağımsız olarak, hesaplama yöntemlerini kullanarak teorik sonuçlar elde edilebilir. Kullanılan fiziksel metotlar iki ana gruba ayrılabilir:

1. Moleküler mekanik metotlar
2. Elektronik yapı metodları
 - Ab initio moleküler orbital yöntemleri
 - Yarı deneysel metotlar

2.1.1 Moleküler Mekanik Metotlar

Moleküler mekanik metotlar herhangi bir molekülün toplam potansiyel enerjisinin minimum olduğu molekül yapısını bulmak için kullanılan hesaplama yöntemleridir. Moleküler mekanik hesaplamalarında elektronlar dikkate alınmadan, molekülü oluşturan atomlar birer kütle ve aralarındaki kimyasal bağlar ise bu kütleleri bağlayan yaylar gibi düşünülerek sistem temsil edilmeye çalışılır [5].

2.1.2 Elektronik Yapı Metotları

Bir molekülün enerjisini ve sahip olduğu diğer büyüklükleri klasik fizik yasaları yerine, kuantum mekaniksel yasaları kullanarak açıklayan metotlardır. Kuantum mekaniği sistemi Schrödinger denkleminin çözümüne dayalı olarak açıklamaya çalışır. Bu sebeple birden fazla elektrona sahip sistemlerde Schrödinger denklemini çözmek için farklı yaklaşım metotları ortaya çıkmıştır. Bu metotlar ab initio ve yarı deneysel metotlar olmak üzere iki grupta toplanmıştır.

➤ Yarı deneysel metotlar

Kuantum mekaniksel yöntemler kullanılarak hesaplamalar yapılır. Bu metotlarda tam çözümlere ulaşacak şekilde moleküler parametrelerin, deneysel değerlerine yakın sonuçlar verecek parametreler kullanılır. Bu parametreler, deneysel değerlerden alınarak elde edildiği için yarı deneysel metot adını alır. Ab initio metotlar ile moleküler mekanik metotlar arasında bir durumda olduğu söylenebilir. Çok küçük sistemlerden kompleks sistemlere kadar her duruma uygulanabilen bu metotlarda hesaplama süresi ab initio hesaplamalarına oranla oldukça kısadır.

➤ Ab initio metotlar

Ab initio moleküler orbital yöntemleri, kuantum mekaniksel kanunlar ile moleküler yapı ve bu yapıya bağlı özelliklerin hesaplanmasında kullanılan bir yöntemdir. Hesaplama süresi moleküler mekanik yöntemlere oranla oldukça fazladır ve moleküler sistemin içerdiği elektron sayısına bağlıdır. Kullanılan bazı parametrelerde basitleştirmeler

yapılarak hesaplama süresi azaltılmaya çalışılır. Ab initio metotlarda diğer yöntemlerden farklı olarak hesaplama yapılan molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi ve hızı gibi temel fiziksel büyüklükler hariç deneysel değerler kullanılmaz [6].

Moleküllerin titreşim spektrumlarının ve kuvvet alanlarının kuantum mekaniksel ab initio yöntemler ile hesaplanması, P. Pulay'ın 1969 yılındaki klasik çalışmasına dayanır. Bu çalışmada; “kuvvet metodu” ya da “gradyent metodu” denilen metot önerilmiştir. Bu metot çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi bir yaklaşımdır. Pulay bu çalışmada enerjinin nükleer koordinatlara göre birinci türevinin (potansiyelin gradyentinin) ab initio metotları ile analitik olarak elde edilebileceğini göstermiştir. Ab initio metotlarından Hartree Fock (HF), yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) için enerji ifadesinin 1. ve 2. analitik türevleri alınarak spektroskopik büyüklüklerin hesabı için kullanılmıştır [7,8]. Birinci türevlerin hesaplanması ile geometri optimizasyonu yapılır. İkinci türevler bize kuvvet sabitini dolayısıyla titreşim frekansını verir. IR şiddetlerinin hesaplanması için dipol momentlerin türevlerinden yararlanılır. Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler ile hesaplama yapan GAUSSIAN XX, GAMESS, HONDO, HYPERCHEM, Q-CHEM gibi paket programların tamamında değişik mertebelerden analitik türevler kullanılır. Çizelgede enerjinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabileceği verilmektedir.

Çizelge 2.1 Enerjinin türevlerinden hesaplanabilen moleküler özellikler. E_e toplam elektronik enerjiye, R atomik koordinatlara, ϵ elektrik alan bileşenine karşılık gelir.

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

2.2 Varyasyon Metodu

Varyasyon yöntemi, taban durum enerjisini minimize ederek bulmayı amaçlayan bir yöntemdir. Hamiltonyenin $H=H_0+V$ gibi iki terime ayrılmadığı durumlarda uygulanabilir. Varyasyon metodunda Hamiltonian'ın beklenen değeri hesaplanır. Yani

$$E=\langle H \rangle = \int \psi^* H \psi \, dv \quad (2.1)$$

hesaplanmak istenirken varyasyon metodu uygulanır. Varyasyon metodunda, Hamiltonian'ın beklenen değeri o kuantum sisteminin uygun bir parametrisinin fonksiyonu olarak ifade edilir. Mesela; $E=\langle H \rangle = f(z)$ olarak alınırsa, bu fonksiyonu minimum yapan z değerini bulmak için $\frac{\partial E}{\partial z} = 0$ yazmak gerekeceğinden bu denkleme varyasyon denklemi denir. Bu denklemde E veya $f(z)$ fonksiyonu z 'ye göre türevi alınabilir ve sürekli bir fonksiyon olmak durumundadır. Varyasyon metodu zamandan bağımsız Hamiltonian'ini kullanarak dalga fonksiyonu ve enerjisini yaklaşık olarak hesaplama imkanı sağlayan çok önemli bir metottur. Bunun için karmaşık sistemlerin dalga fonksiyonlarını tahmin etmek ve bu fonksiyonları geliştirmek için bir yol oluşturur. Sistemin Hamiltonian'ı H , buna karşılık gelen enerjisi E_n ve ortanormal öz fonksiyon ise φ_n olsun. Bu durumda beklenen değeri

$$E = \frac{\int \varphi_n^* H \varphi_n \, d\tau}{\int \varphi_n^* \varphi_n \, d\tau} \quad (2.2)$$

ile verilir. φ_n fonksiyonu normalize ise payda $\int \varphi_n^* \varphi_n \, d\tau = 1$ olur. Yani

$$E = E_n \quad (2.3)$$

olur. Ayrıca varyasyon metoduna göre herhangi bir φ_n için, E_0 sisteminin taban durum enerjisi olmak üzere $E \geq E_0$ olması şarttır. Eğer $\varphi_n = \varphi_0$ (φ_0 taban durumu dalga fonksiyonudur) ise $E = E_0$ olur. Buradan birinci türev alınıp sıfıra eşitlenerek maksimum yada minimum enerji değerleri bulunur.

Şimdi bu durumu inceleyelim; deneme dalga fonksiyonu φ_d , Hamiltonion'un bir takımını oluşturan gerçek dalga fonksiyonlarının doğrusal bileşimi ; $\varphi_d = \sum_n c_n \varphi_n$ olarak yazılabilir. Bu ifadeyi

$$\widehat{H}\psi(\vec{r}_1\sigma_1;\vec{r}_2\sigma_2;\dots\dots\vec{r}_N\sigma_N) = E\psi(\vec{r}_1\sigma_1;\vec{r}_2\sigma_2;\dots\dots\vec{r}_N\sigma_N)$$

denkleminde dikkate alırsak,

$$H\varphi_n = E\varphi_n \quad \text{ve}$$

olduğundan, $E =$ elde edilir. Ayrıca $E - E_0$ enerji farkına bakılırsa

$$E - E_0 = \frac{\sum_n I c_n I^2 [(E)_n - E_0]}{\sum_n I c_n I^2}$$

(2.4)

olur. Bu eşitlikte $E_n \geq E_0$ olmak zorundadır. Aksi takdirde eşitliğin payındaki nicelik negatif olur. Bu nedenle $E \geq E_0$ olmalıdır. E enerjisi temel durum enerjisi için daha üst bağlanma enerjisi verir ve bu sistemin minimum enerji durumunu ifade eder. Bu eşitsizliğe göre E değeri ne kadar aşağı çekilebilirse, taban durumuna o kadar yaklaşmış olur. Burada en önemli husus kullanacağımız deneme dalga fonksiyonunun iyi seçilmesi gerektiğidir. Bu ise Hartree'nin öz uyumlu alan metodu gibi metotlarla

bulunabilir

2.3 Hartree Fock Metodu (HF)

Hartree-Fock metodu, Schrödinger denkleminin ilgili molekül için oluşturulmasına ve çözümüne dayanmaktadır. Elektronların birbirini itmesinden dolayı, birden fazla elektron içeren atomların Schrödinger denklemleri oldukça karmaşıktır. Hidrojenden sonra gelen en basit atom olan helyum için bile Schrödinger denkleminin tam çözümü oldukça zordur. Daha büyük atomlarda çok daha karmaşık eşitliklerin yazılması gerektiğinden, bu atomların yapılarının açıklanabilmesi için bazı metotların

geliştirilmesi zorunlu olmuştur. Zamandan bağımsız bir kuantum sisteminin özelliklerini belirlemek için zamandan bağımsız Schrödinger (1926) denklemi,

$$\widehat{H}\psi(\vec{r}_1\sigma_1;\vec{r}_2\sigma_2;\dots\dots\vec{r}_N\sigma_N) = E\psi(\vec{r}_1\sigma_1;\vec{r}_2\sigma_2;\dots\dots\vec{r}_N\sigma_N) \quad (2.5)$$

çözölmelidir. Burada H kuantum sisteminin Hamiltoniyen'i, $\Psi(r_1, \sigma_1; r_2, \sigma_2; \dots; r_n, \sigma_n)$ çok parçacık dalga fonksiyonu ve E, sistemin toplam enerjisidir. Çok az sayıda basit sistem için bu denklemi tamamen analitik olarak çözmek mümkündür. Hatta biraz daha karmaşık sistemler için nümerik çözümler de yapılabilmektedir. Ancak elektron sayıları fazla olan atomlarda, büyük moleküllerde ve katılarda analitik ve nümerik çözümlerler imkansızlaşmaktadır. Dış alandaki bir kristalin Hamiltoniyen'i aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + e^2 \left[\sum_{\alpha < \beta}^N \sum_{\alpha < \beta}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} + \sum_{i < j}^n \sum_{i < j}^n \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^n \sum_\alpha^N \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} \right] \quad (2.6)$$

Bu karmaşık problemi kolaylaştırıcı ilk katkıyı Born ve Oppenheimer (1927) yapmıştır. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre, elektronlar iyonlara göre hafif ve iyonların hareketleriyle karşılaştırıldığında çok daha hızlı parçacıklar olduklarından, iyonlar elektronların anlık pozisyonlarından etkilenmezler. Ancak elektronların ortalama hareketlerinden etkilenebilirler. Dolayısıyla iyonlar sadece elektronların oluşturduğu ortalama alanda hareket edebilirler ve elektronların tek tek ani hareketleri iyon pozisyonlarını değişmez bırakır. Bu yaklaşım altında (2.5)'deki Schrödinger denklemi oldukça basitleşir. Hamiltoniyen sadece üç terimden oluşacak ve elektronik Hamiltoniyen olacaktır:

$$\widehat{H} = \widehat{T}_e + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{ei} \quad (2.7)$$

Hamiltoniyenin bu basit haline rağmen Schrödinger denklemi hala çözülemeyecek kadar karmaşıktır. Çünkü çok-elektron dalga fonksiyonu, $N \approx 10^{26}$ olmak üzere 3N tane değişken içermektedir. Denklem 2.7'deki elektronik Hamiltoniyen kullanılarak elektronlar sistemi için Schrödinger denklemi şu şekilde yazılabilir:

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (2.8)$$

Hartree (1928) tarafından, bu haliyle bile çözülmesi mümkün olmayan elektronik Schrödinger denklemini daha da basitleştirecek bir metot ileri sürüldü. Bu yöntemde öz-uyumlu alan olarak adlandırılan bir ortalama alan tanımlanarak çok-elektron Schrödinger denklemi, tek-elektron Schrödinger denklemine dönüştürülerek daha da basitleştirilmiştir.

Denk. 2.8 ile verilen elektronik Schrödinger denklemi hala çözülemez durumdadır. Bu denklem ilk olarak tek parçacık denklemine dönüştürülmelidir. Eğer elektronların etkileşmediği varsayılırsa yani V_{ee} terimi sıfır alınır, elektronlar sistemi için olan bu denklem bir denklemler sistemine dönüşür ve problem şu soruya indirgenir: etkileşen elektronlar yerine etkileşmeyen elektronlar sistemi ele alındığında, elektronların etkileşimleri nasıl hesaba katılabilir? Hartree bu sorunu “öz-uyumlu alan” kavramını ortaya koyarak çözdü.

Elektronlar sisteminde herhangi bir i 'inci elektron gözönüne alınmış olsun. Bu elektron, geri kalan diğer tüm elektronlar ve tüm iyonlar tarafından etkilenecektir. Herhangi bir zaman anında bu elektronun bulunduğu pozisyonda, diğer tüm elektronların oluşturacağı alanla aynı alanı oluşturan bir dış kaynağın olduğu varsayılınsın ve bu alanda i 'inci elektronun potansiyel enerjisi Φ_i ile gösterilsin. Bu potansiyel enerji sadece i 'inci elektronun koordinatlarına bağlı olacaktır. ($\Phi_i = \Phi_i(\mathbf{r}_i)$). Eğer herbir elektron için böyle alanlar tanımlanırsa, elektron-elektron etkileşim enerjisi V_{ee} potansiyelleri cinsinden oluşturabilir:

$$\widehat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \rightarrow \sum_i \Phi_i(\mathbf{r}_i) \quad (2.9)$$

i 'inci elektronun $\Phi_i(\mathbf{r}_i)$ potansiyel enerjisi sadece diğer elektronların herbirinin hareketine bağlı değildir. Aynı zamanda dolaylı olarak kendisinin hareketine de bağlıdır. Çünkü kendi hareketi diğer elektronları etkileyecektir. Bu nedenle $\Phi_i(\mathbf{r}_i)$ öz-uyumlu alan olarak adlandırılır. Bu alanların tanımlandığı varsayılarak (2.7) elektronik Hamiltoniyen şu şekilde yazılır:

$$\sum_i -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_i \Phi_i(\vec{r}_i) + \frac{1}{2}\sum_i \sum_\alpha U_{i\alpha} = \sum_i \vec{H}_i \quad (2.10)$$

Bu denklemde sol taraftaki üçüncü terim elektron-iyon etkileşim enerjisi ve

$$\vec{H}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \Phi_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \quad (2.11)$$

i 'inci elektronun Hamiltoniyenidir. Artık elektronik Hamiltoniyen elektron-elektron etkileşim enerjisi terimini içermez ve ilk terimi i 'inci elektronun kinetik enerjisi, ikinci terimi i 'inci elektronun diğer tüm elektronların oluşturduğu alandaki potansiyel enerjisi ve son terimi de i 'inci elektronun tüm iyonların oluşturduğu alandaki potansiyel enerjisidir. Böylece, çok elektronlu sistemdeki her elektron kendi dalga fonksiyonu ile tanımlanır ve çok elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonunu tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak verir.

$$\Psi(1,2,3,\dots,n) \rightarrow \phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_n(n) \quad (2.12)$$

Sonuç olarak tek-elektron Schrödinger denklemi aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\vec{H}_i\psi_i = E_i\psi_i \quad (2.13)$$

Bu noktadan itibaren çok-elektron problemi, öz-uyumlu alan kullanılarak tek-elektron problemine indirgenmiştir. i 'inci elektronun dışındaki diğer tüm elektronlar, yük yoğunluğu ρ olan düzgün bir negatif yük yoğunluğu olarak alınırsa, i 'inci elektronun bu yük yoğunluğunun alanındaki potansiyel enerjisi,

$$\Phi_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2}\sum_{j \neq i} \int |\psi_j(\vec{r}_j)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j \quad (2.14)$$

olarak yazabilir. Burada $|\psi_j(\vec{r}_j)|^2 d\vec{r}_j$, r_i noktasındaki potansiyeli belirleyen yük elemanıdır. Denk.2.14'deki ifade denk. 2.13'de yerine yazılırsa bilinen Hartree denklemleri elde edilir:

$$-\frac{1}{2}\nabla_i^2\psi_i(r_i) + \left[\frac{1}{2}\sum_{i \neq j} \int |\psi_j(\vec{r}_j)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j \right] \psi_i(r_i) + U_i(r_i)\psi_i(r_i) - E\psi_i(r_i) \quad (2.15)$$

Bu denklemlerin çözümü ardışık iterasyonlarla yapılmalıdır. İlk olarak uygun bir başlangıç dalga fonksiyonları alınarak öz-uyumlu alanlar hesaplanır. Bulunan bu alanlar Hartree denkleminde yazılarak yeni dalga fonksiyonları elde edilir. Bu yeni dalga fonksiyonları ile tekrar öz-uyumlu alanlar hesaplanır ve süreç bu şekilde ilerler. Bu işlem, önceden belirlenen hata sınırları içinde n . iterasyondaki potansiyel ile $(n+1)$. iterasyondaki potansiyel çakışmaya kadar sürdürülür

Bu metotta çok elektronlu atomun dalga fonksiyonu, tek elektronların birbiriyle etkileşmediği kabul edilerek bunların hal fonksiyonlarından oluşturulur. Her bir elektron diğer $(N-1)$ tane elektronun yük yoğunluğuna göre merkezi bir potansiyelde hareket eder.

Hartree'nin öz uyumlu alan metodunda N elektronlu bir sistemde her bir elektronun diğer $(N-1)$ tane elektronun ortalama potansiyel alanında olduğu farzedilmiştir. Fakat toplam fonksiyonu için herhangi bir kısıtlama getirilmemiştir. Yani Hartree yöntemi Pauli ilkesini sağlamaz. Çünkü elektronik dalga fonksiyonu, denk. 2.10'dan görüldüğü gibi tek tek elektronların dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılır ve iki elektronun yerdeğiştirmesi durumunda ψ dalga fonksiyonunun anti simetrik olması şartını sağlayamaz. Yani bir atomda tüm kuantum sayıları aynı olan birden fazla elektronun bulunduğu anlamına gelir. Oysa Pauli ilkesine göre “ çok elektronlu bir atomda bütün kuantum sayıları aynı olan birden fazla elektron bulunamaz “ yani elektronik dalga fonksiyonu antisimetrik olmalıdır. Bu Hartree yönteminin kusurudur. Hartree 'nin metoduna Fock “Hartree dalga fonksiyonlarının anti simetrik olması” gerektiğini söylemiştir. Böylece bu Hartree-Fock öz uyumlu alan olarak adlandırılır. Bu metot atomik potansiyelin yanında enerji özdeğerini ve dalga fonksiyonunda tayin eder Hartree yöntemindeki elektronik dalga fonksiyonun Pauli ilkesini sağlamaması sorunu Hartree-Fock (1930) yaklaşımıyla aşıldı. Bu yaklaşımda elektronik dalga fonksiyonu, elektronik orbitallerin antisimetrik çarpımı olarak yazılır. Daha sonra bu antisimetrik çarpım Slater (1951) tarafından bir $N \times N$ determinat (Slater determinanı) ile verilmiştir:

$$\Phi_{r_1, r_2, \dots, r_N} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1 r_1 & \phi_2 r_2 & \dots & \phi_N r_N \\ \phi_1 r_2 & \phi_2 r_2 & \dots & \phi_N r_2 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1 r_N & \phi_2 r_N & \dots & \phi_N r_N \end{vmatrix} \quad (2.16)$$

Bu dalga fonksiyonu ve (2.7) Hamiltoniyeni kullanılarak enerjinin beklenen değeri hesaplanabilir.

$$E = \langle \psi | \hat{H}_e | \psi \rangle = \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + U_i(\vec{r}_i) \right) \psi_i(\vec{r}_i) d\vec{r} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{|\vec{r}^i - \vec{r}^j|} |\psi_i(\vec{r}^i)|^2 |\psi_j(\vec{r}^j)|^2 d\vec{r}^i d\vec{r}^j - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{|\vec{r}^i - \vec{r}^j|} \psi_i(\vec{r}^i) \psi_j(\vec{r}^j) \quad (2.17)$$

Bu son denklemin sağ tarafındaki son terim enerjiye negatif bir katkı vermektedir. Bulunan bu enerji ψ_i^* 'ye göre minimize edildiğinde Hartree denklemlerinin genel bir hali olan Hartree-Fock denklemleri elde edilir. Bu denklemler Hartree denklemlerinden farklı olarak bir değişim terimi içerirler

2.4 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

1998 yılında kimya bilim alanında Nobel ödülünü kazanmış olan Walter Kohn, 1964 yılında P.Hohenberg ile yapmış olduğu bir çalışmada, çok cisimli dalga fonksiyonunun, varyasyonel bir yaklaşıklık içerisinde, temel bir değişken olarak alınmasının, problemi oldukça güçleştirdiğini öne sürerek, onun yerine, yer ve zamanın bir fonksiyonu olan elektron yoğunluğunu, temel bir değişken almıştır. DFT çok cisimli sistemin, Schrödinger denkleminin yaklaşık bir çözümünün elde edilmesinde yararlanılan bir yöntemdir

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi atom, molekül ve katıların elektronik yapılarını hesaplayabilen başarılı bir teoridir. Temel kuantum mekanik yasalarından yararlanarak malzeme özelliklerini nicel olarak anlamayı amaçlar. Geleneksel elektronik yapı metotları, atom çekirdeklerince oluşturulan elektrostatik potansiyel gibi bir dış potansiyel alanında hareket eden N tane elektronun Schrödinger denklemini yaklaşık olarak çözmeye çalışır.

DFT'nin kullandığı yaklaşımda temel değişken olarak, çok-cisim dalga fonksiyonu yerine, tek cisim yoğunluğu kullanılır. Çok-cisim elektronik dalga fonksiyonu $3N$ (sistemdeki tüm N atomun koordinatları) değişkenin bir fonksiyonu iken, $\rho(r)$ yoğunluğu sadece üç tane x, y ve z değişkenlerinin fonksiyonu olduğundan, DFT çok büyük sistemleri bile hesaplama kolaylığı getirir

Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi, elektron sisteminin taban durum elektronik enerjisinin, elektron yoğunluğunun (ρ) bir fonksiyonu olarak yazılmasına dayanır. Bu da yoğunluk fonksiyonu teorisinin (DFT) temelini teşkil eder. Burada bir molekül, çevresini elektron bulutu saran, sabitleştirilmiş çekirdek kümesi olarak düşünülür. Çekirdekler, sanki elektron gazına gömülmüş gibi düşünülür. Çekirdeğin elektron bulutu üzerine etkisi, bir dış potansiyel olarak bilinir. Enerjinin beklenen değeri, elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak Eş. 2.18 ile verilir.

$$\begin{aligned}
 E &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \\
 &= \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle + \langle \Psi | V_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | V_{ne} | \Psi \rangle \\
 &= T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ne}[\rho]
 \end{aligned} \tag{2.18}$$

Burada dış potansiyelin enerji katkısı V_{ne} , elektron yoğunluğu kullanılarak ifade edilebilir.

$$V_{ne}[\rho] = - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Ze^2}{r_{i\alpha}} = \sum_{i=1}^n v(r_i) \tag{2.19}$$

$$V_{ne}[\rho] = \int \Psi^*(1, \dots, n) \Psi(1, \dots, n) \sum_i v(r_i) dr_1 \dots dr_n = \int \rho(r) v(r) dr \tag{2.20}$$

Sistemdeki tüm elektronlar aynı dış potansiyelin $V(r)$ etkisindedirler. Toplam elektronik enerji fonksiyonu Eş. 2.21 ile verilir.

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r) v(r) dr \tag{2.21}$$

Buradaki $F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$ ifadesi, Hohenberg-Kohn fonksiyoneli olarak tanınır [13,14]. Elektron yoğunluğu, minimizasyon (ikinci Hohenberg-Kohn teoremi) prensibi

kullanılarak belirlenebilir. Bu, elektron yoğunluğu için varyasyon prensibinin temelidir. Herhangi bir $\rho \neq \rho_0$ deneme yoğunluğu için enerji fonksiyoneli $E_{HK}[\rho] > E_0$ olur.

$$\rho_0$$

Burada $\rho(r)$ yoğunluk ve E_0 temel durumdaki enerjidir. Bu $E[\rho_0] = E_0$ için de doğrudur. Enerji fonksiyonunu minimize etmek için ;

$$\delta \left[E_{HK}[\rho] - \mu \left(\int \rho(r) - n \right) \right] = 0 \quad (2.22)$$

ifadesi kullanılır. Bu ifadedeki

$$\mu = \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(r)} + v(r) \quad (2.23)$$

belirsiz Lagrange çarpanıdır. $E_{HK}[\rho]$ içindeki $F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$ ifadesinde, $T[\rho]$ tam olarak hesaplanabilmektedir. Ancak $V[\rho]$ için yaklaşık çözümler kullanmak gerekmektedir.

DFT'nin pratik uygulamaları, Kohn ve Sham tarafından sunulan bir prosedürle mümkün hale getirildi. Elektronların birbirleri ile etkileşmediği bir sistem düşünüldü. Bu sistemde, Schrödinger denklemi bir elektron denklemine ayrılabilir olsun. Tek-elektron denklemleri elektron yoğunluğunu ifade edebilmek için kullanıldı.

$$\rho = \sum_{i=1}^n |\phi_i|^2 \quad (2.24)$$

Bu sistemde, kinetik enerji fonksiyonu aşağıdaki forma sahiptir:

$$T_s \rho = \sum_{i=1}^n \left\langle \phi_i \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_i \right. \right\rangle \quad (2.25)$$

Bu, etkileşmeyen sistemin enerji fonksiyonudur. Gerçek sistem için;

$$E_c = T_s \rho - T \rho \quad (2.26)$$

Bu fark, elektronların korelasyon enerjisini içerir. Değiş-tokuş enerjisi ile birleştirilerek;

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.27)$$

$J[\rho]$ Coulomb terimi, E_{xc} elektron değiş-tokuş ve korelasyon terimidir.

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(r)} + V^{et}(r) = \mu \quad (2.28)$$

formunu alır.

$$V^{et}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.29)$$

Burada; $T_s[\rho]$, $J[\rho]$ ' nin klasik elektrodinamikteki değeri için hesaplanabilir. Problem artık E_{xc} ' nin belirlenmesine indirgenmiştir.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V^{et}(r) \right] \phi_i = \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} \phi_j \quad (2.30)$$

Enerjinin beklenen değerinin minimum olabilmesi için varyasyon prensibinde kullanılan V^{et} tek-elektron fonksiyonu değiştirilerek, en uygun olanı seçilir. Buradan Kanonik Kohn-Sham denklemi aşığıdaki şekilde yazılır:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V^{et}(r) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (2.31)$$

Sonuç olarak; burada SCF prosedürü kullanılarak Kohn-Sham orbitalleri elde edilebilir. E_{xc} değerini hesaplayabilmek için bu terim E_x ve E_c şeklinde iki kısma ayrılır. Yerel yoğunluk yaklaşımı metotlarında (LDA), bu fonksiyonlar sadece elektron yoğunluğuna bağlıdır. Gradyan-düzeltilmeli fonksiyonlarda ise, hem elektron yoğunluğuna hem de yoğunluğun gradyantına bağlıdır. Bir LDA fonksiyoneli tekdüze gaz modelinden şu şekilde verilmektedir:

$$E_x^{LDA} = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \int \rho^{4/3} dr \quad (2.32)$$

Bu ifade, tekdüze elektron gazı için değiş-tokuş enerjisidir. Bu değiş-tokuş ifadesi 1988 yılında Becke tarafından geliştirilerek aşığıdaki şekilde formüle edilmiştir:

$$E_x^{B88} = E_x^{LDA} - b \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1 + 6b \sinh^{-1} x)} dr \quad (2.33)$$

Buradaki b Becke tarafından deneysel olarak 0,0042 a.u. bulunmuştur. Becke fonksiyonu LDA değiş-tokuş fonksiyonuna bir düzeltmedir [15].

Lee-Yang-Parr (LYP), Perdew (P86) ve Perdew-Wang (PW91) tarafından geliştirilmiştir ve içinde hem yoğunluk hem de yoğunluk gradyantını içeren fonksiyonlar bu konuda en iyi bilinen fonksiyonlardır. Gelişmiş DFT fonksiyonları, hem değiş-tokuş hem de korelasyon terimlerinin beraber kullanılması sonucu elde edilmişlerdir. Bunlardan en yaygın olarak kullanılanı, Becke'nin değiş-tokuş terimini ve LYP korelasyon fonksiyonunu kullanan BLYP (Beck-Lee-Yang-Parr) fonksiyoneliidir [16,17].

HF teorisinin kinetik enerji için uygun sonuç vermesi, ancak; değiş-tokuş enerjisi ve korelasyon enerjisini iyi hesaplayamaması, DFT modelinin ise değiş-tokuş enerjisi ve korelasyon enerjisini iyi hesaplaması sebebiyle, tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT modelleri yerine; bu modellerin enerji ifadelerinin toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu, karma (melez) modeller türetilmiştir.

$$E_{xc}^{hyb} = c_{HF} E_x^{HF} + c_{DFT} E_{xc}^{DFT} \quad (2.34)$$

Bu karma modellerde, en iyi sonuç verenlerden biri 1993 yılında geliştirilen Becke'nin 3 parametrelili fonksiyonudur.

$$E_{xc}^{B3PW} = E_x^{LSDA} + c_0 \left(E_x^{HF} - E_{xc}^{LSDA} \right) + c_x E_x^{B88} + E_c^{VWN} + c_c \Delta E_c^{PW} \quad (2.35)$$

Burada c_0 , c_x ve c_c katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir. Eş. 2.35'de PW91 yerine, Lee-Yang-Parr fonksiyoneli kullanıldığında B3LYP metodu elde edilir [18].

2.5 Molekül Geometrisi ve Geometrik Optimizasyonu

Molekülün geometrisinden moleküldeki atomların uzay yerleşimleri ve molekülün uzay yapısı anlaşılacaktır. Molekülün minimum enerjisine karşılık gelen, moleküldeki

atomların uzay yerleşimlerini bulmaya geometrik optimizasyon denir. Bunun için genel program algoritması [19];

- i) Moleküldeki atomların başlangıç koordinatları verilir.
- ii) Molekülün enerjisi ve moleküldeki her bir atom üzerine etki eden net kuvvet hesaplanır.
- iii) Eğer moleküldeki her bir atom üzerine etki eden net kuvvet sıfır ise geometrik optimizasyon tamamlanır.
- iv) Eğer moleküldeki her bir atom üzerine etki eden net kuvvet sıfır değilse, moleküldeki atomların koordinatları, atomlar üzerine etki eden kuvveti azaltacak şekilde değiştirilir ve basamak ii)'ye dönülür.

Hesaplamalar moleküler sistem belirli bir geometride iken yapılır. Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve diğer bir çok özelliklerinde değişim meydana getirir. Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucu oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı "potansiyel enerji yüzeyi (PES)" olarak tanımlanır. Bir molekül için potansiyel enerji eğrilerini veya yüzeyini bilirse denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilir. Potansiyelin harmonik kısmı Hooke yasası ile verilir.

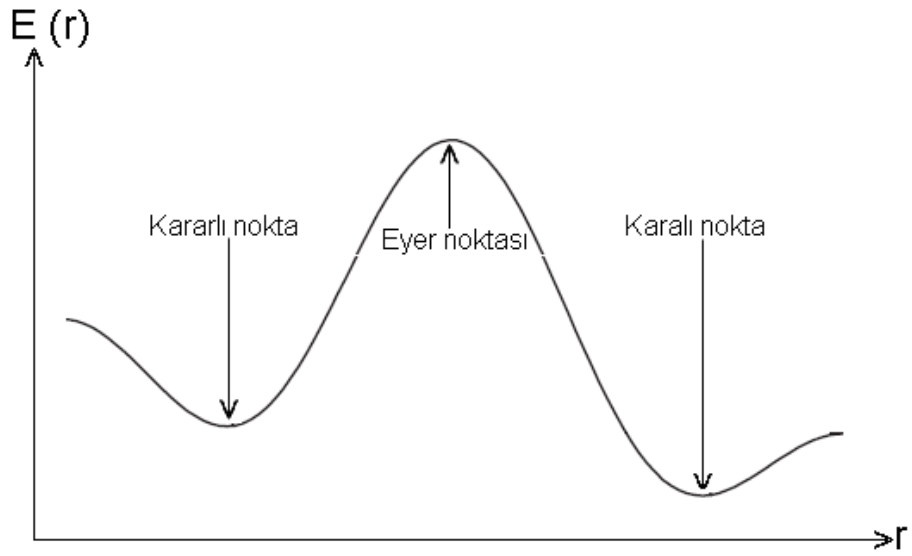
$$E = E_m + \frac{1}{2}G(x - x_m)^2 \quad (2.36)$$

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

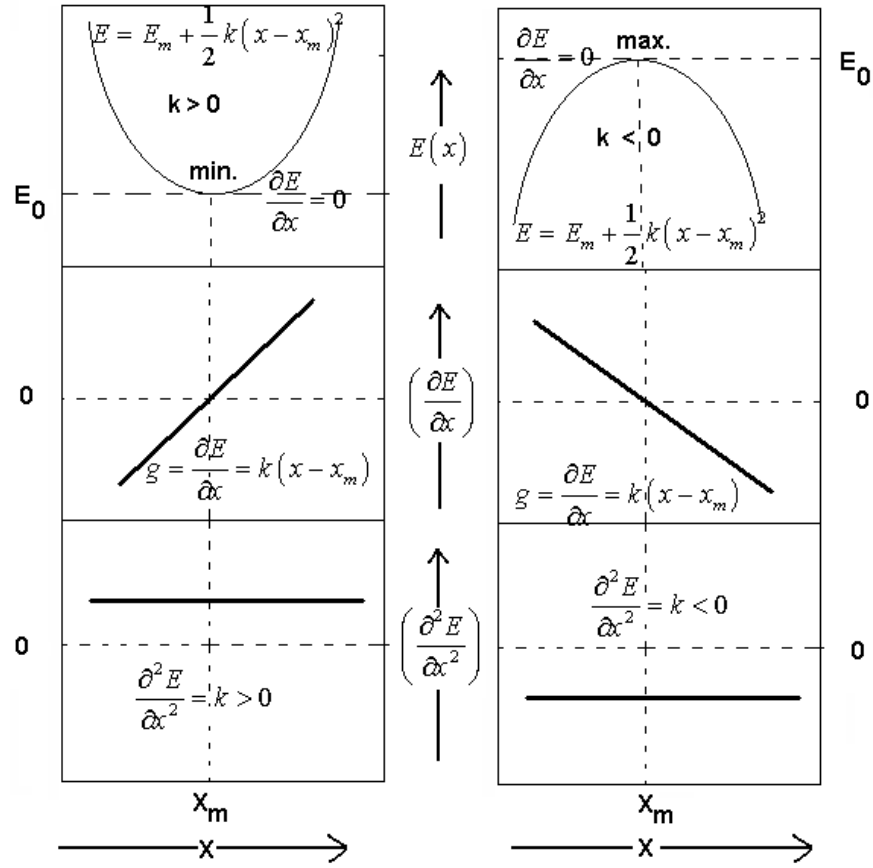
$$\frac{d^2E}{dx^2} = G = k \quad (2.37)$$

ifadesi ile verilir [20]. Bir molekül için potansiyel enerji yüzeyinde birden fazla maksimum, minimum veya eyer noktaları olabilir. Bu noktalar, moleküler yapıların kararlı olduğu durumlar olarak bilinir ve bu noktalar enerjinin birinci ve ikinci türevi ile

belirlenir. Bu noktalarda enerjinin birinci türevi yani gradyenti sıfırdır. Kuvvet, gradyentin negatifi olduğundan bu noktada kuvvet de sıfır olur. Enerjinin ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Kuvvet sabitleri bu noktalardaki yüzeyin eğriliğini tanımlar ve bir sonraki aşama hakkında bilgi verir [6,21]. İkinci türevlerin tamamı pozitif ise, o noktaya yerel minimum, tamamı negatif ise, yerel maksimum sadece bir tanesi negatif ise eyer noktası denir (Şekil 2.1). Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar sistemin dengede olduğu yerdir. Tek bir molekül için farklı minimumlar, farklı konformasyonlara veya yapısal izomerlere karşılık gelir.



Şekil 2.1 iki boyutta potansiyel enerji yüzeyi [22].



Şekil 2.2 Potansiyel enerji eğrisindeki maksimum ve minimum noktalarının karakteristiği.

Burada g gradyant, k kuvvet sabitidir.

Geometri optimizasyonları genellikle potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırır, bu nedenle moleküler sistemlerin denge yapılarını tahmin eder. Optimizasyon aynı zamanda geçiş yapılarını da araştırır. 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. 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 [7,21,23].

2.6 Çizgisel Olmayan Optik Özellikler

İçinde ışık dalgalarının etkileşebildiği organik materyaller çizgisel olmayan optik özellik gösterirler ve hızlı bilgi erişimi ile optiksel depolama uygulamaları için kullanılırlar. Bu optik özellikler ise polarizebilite ile belirlenir. Polarizebilite, bir atom veya moleküldeki çekirdek ve elektronların kararlı durumlarından yer değiştirmelerinin kolaylığı ile ilgili olup; bir atom veya molekülde en kolay yer değiştiren elektronlar çekirdekten en uzakta bulunan valans elektronlarıdır. Dolayısıyla valans elektronlarının polarizabiliteye katkısı çok büyüktür. 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.

$$\mu^* = \mu_0 + \alpha E + \frac{1}{2} \beta E^2 + \dots \quad (2.38)$$

Burada, μ^* indüklenmiş dipol momenti, μ_0 ise sürekli dipol momenti, α polarizebilite tensörü, β ikinci mertebeden polarizebilite ya da birinci mertebeden hiperpolarizebilite tensörü olarak adlandırılır. Ayrıca β ikinci mertebeden doğrusal olmayan optik etkileşimin molekül kaynağını meydana getirir [24]. Zayıf elektrik alanlar için çizgisel α polarizebilite özelliği molekül materyalleri karakterize eder. Büyük elektrik alanlar için çizgisel olmayan etkiler önemlidir ve materyaller β çizgisel olmayan optik özellikleri ile karakterize edilirler. β gibi yüksek terimleri hesaba katan durumlar mikroskopik doğrusal olmayan optik etkileşimleri açıklar ve aynı şekilde molekülün elektronik yapısını hassas ve anlaşılır olarak açıklar. Ayrıca yön değiştiren alanlar için (elektromanyetik radyasyon gibi) bu özellikler frekansa bağlıdır ve dinamik özellikler olarak bilinir. Çizgisel olmayan optik özellikler hesaplanırken; ortalama polarizabilite için

$$\alpha = \frac{1}{3(\alpha_{ii} + \alpha_{jj} + \alpha_{kk})} \quad (2.39)$$

ve toplam hiperpolarizebilite için

$$\beta_{top} = [(\beta_{iii} + \beta_{ijj} + \beta_{ikk})^2 + (\beta_{jjj} + \beta_{jkk} + \beta_{jii})^2 + (\beta_{kkk} + \beta_{kii} + \beta_{kjj})^2]^{1/2} \quad (2.40)$$

ifadeleri kullanıldı. Polarizebilite bir molekülde dipol momente sebep olan ve elektron yoğunluğunda uyarılmış etki oluşturacak şartları sağlayan dış elektrik alan ile ilgilidir ve bundan dolayı süreklidir. Kısaca, bu ilişki $\mu = \alpha E$ gibi görülür. Moleküler sistemin elektrik alan ile etkileşim enerjisinin elektrik alana bağımlılığı Taylor Seri açılımı verilir [25].

$$U_E = U_0 + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial E_i} \right)_0 E_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 U}{\partial E_i \partial E_j} \right)_0 E_i E_j + \frac{1}{6} \sum_i \sum_j \sum_k \left(\frac{\partial^3 U}{\partial E_i \partial E_j \partial E_k} \right)_0 E_i E_j E_k + \dots \quad (2.41)$$

Eşitlikte de enerjinin birinci türevi sürekli dipol moment, ikinci türevi polarizebilite üçüncü türevi ise hiperpolarizebilite olarak tanımlanır [26].

$$\mu_i = - \left(\frac{\partial U}{\partial E_i} \right)_0 \quad (2.42)$$

$$\alpha_{ij} = - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial E_i \partial E_j} \right)_0 \quad (2.43)$$

$$\beta_{ijk} = - \left(\frac{\partial^3 U}{\partial E_i \partial E_j \partial E_k} \right)_0 \quad (2.44)$$

2.7 Temel Setler

Bu kısımda, hesaplamalarda kullanılan atomik setler ile ilgili temel bilgiler verilecektir. Temel setler, atomik orbitallerin (AO) matematiksel olarak ifade edilmesidir. Bilinmeyen bir moleküler orbital (MO); moleküllerin atomlardan oluşması ve aynı cins atomların farklı cins moleküllerde benzer özellikler göstermeleri nedeniyle atomik orbitallerin çizgisel toplamları olarak yazılabilir [27].

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^n c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (2.45)$$

Bu eşitlikte $c_{\mu i}$, moleküler orbitali katsayıları, ϕ_{μ} atomik orbitalleri ifade eder.

Temel fonksiyonlar;

$$g(\alpha, \vec{r}) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (2.46)$$

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. Bu ifadeler ilkel gaussianlar olarak adlandırılmaktadırlar. Sınırlandırılmış gaussianlar ise;

$$\phi_{\mu} = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (2.47)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada $d_{\mu p}$ 'ler herhangi bir temel set için sınırlı sayıda sabitlerdir. Bütün bunların sonucu olarak bir moleküler orbital;

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} = \sum_{\mu} c_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (2.48)$$

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. Molekülleri oluşturan atomların, atomik orbitallerinde büyüklük, şekil veya yük bakımından önemli değişiklikler olur. Bu da bazı tanımlamalar gerektirir. Bunun için, temel sete polarize ve difüz fonksiyonlar eklenerek genişletilmiş temel set tanımlanmıştır. Genişletilmiş temel setler, molekülün yüksek dereceden orbitallerini hesaba katarak moleküler yük dağılımındaki, komşu atomların etkileşmesinden kaynaklanan şekil ve boyut değişikliklerini tanımlar.

1)Atomlar birbirine yaklaştırıldığında diğer çekirdeklerin etkisiyle elektronik yoğunluk bozular. Yük dağılımının yeniden yapılanması, kutuplanma etkisine sebep olur. Bunu gidermek için eklenen temel fonksiyonlara polarize fonksiyonlar denir. Polarize temel

setler bir atomun taban durumunu tanımlamak için gerekenden daha fazla açıl momentumu orbitallere ekleyerek orbitallerin şeklinin değişmesine neden olur. Örneğin; polarize temel setler karbon atomları için d 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.

2)Uyarılmış ve iyonik moleküllerde elektron yoğunluğu, molekülün temel durumuna göre daha dağınıktır. Bu durumu matematiksel olarak modellemek için dağınık fonksiyonlar (difüze) kullanılır. Temel setlere eklenen bu fonksiyonlara difüze fonksiyonlar denir.

$k-nlmG$ temel set split-valans tipi temel set olarak bilinir. Bu gösterimde k orbital veya iç kabuktaki elektronların kaç tane ilkel gaussian tipi fonksiyon ile temsil edildiğini gösterir. nlm ise hem valans orbitallerinin kaç tane yarıldığını hem de bunların kaç tane ilkel gaussian fonksiyonu ile temsil edildiğini gösterir. Eğer gösterimde sadece (nl) var ise ikili yarıma, (nlm) var ise üçlü yarıma dikkate alınır. Temel set gösteriminde G den önce difüze fonksiyonlar için $+$ veya $++$ gösterimi kullanılır. $+$ ağır atomlar için p -fonksiyonunu, $++$ ise Hidrojen atomu için s - fonksiyonunu tanımlar. Polarize fonksiyonları belirtmek için G den sonra parantez içinde ağır atomlar için d , df ve Hidrojen atomu için p , pd harfleri kullanılır. Örneğin hesaplamalarda kullanılan temel setlerde $6 - 311+ +G(2d, p)$ de 6 nın anlamı, dolu orbitaller için altı tane Gaussian tipi orbital kullanıldığını; 311 valans orbitallerinin üçe yarıldığını, $(2d, p)$ sembolü hidrojen atomu için p orbitallerinin diğer atomlar için $2d$ orbitallerinin göz önüne alınması gerektiğini; $++$ ise hidrojen ve diğer atomlar için orbitallere diffüz etkisinin göz önüne alınması gerektiğini belirtir [20]. Genelde atomik orbitali tam ifade edebilmek için çok sayıda temel fonksiyona ihtiyaç duyulur. Kullanılan temel fonksiyon sayısı arttıkça, orbital daha iyi tanımlanır. Bunun için molekül sisteminin elektriksel özellikleri (dipol moment, polarizebilite, vb.) hesaplanırken, temel setlere difüze ve polarize fonksiyonlar eklenerek doğruluğu artırılır. Örneğin $6-31+G(d)$, $6-31++G(d, p)$ ve $6-311++G(d, p)$ vb. Temel fonksiyon sayısı fazlalaştıkça, daha fazla hesaplama süresi ve daha fazla bilgisayar hafızası gerekir. Bu nedenle, yapılacak bir hesaplamada

amaçlanan sonuca uygun temel set seçilmelidir Hesaplamalarımızda kullanılan 6-311++G temel seti için ifadelerimiz ve sabitler aşağıda verilmiştir .

3. MATERYAL VE METOT

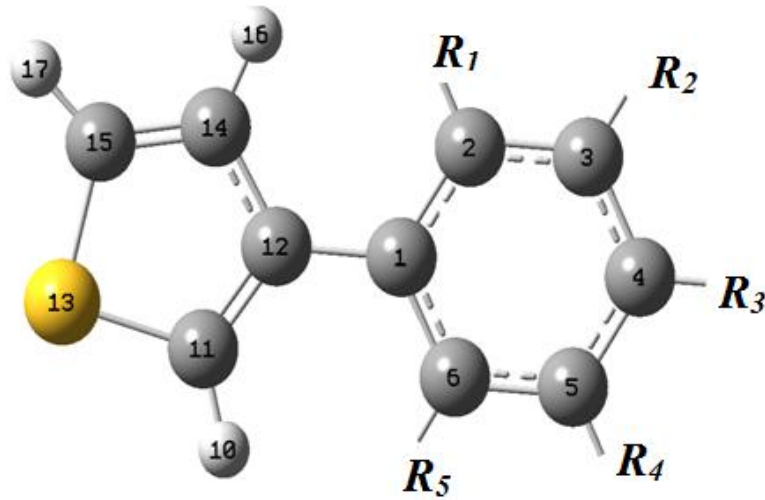
3.1 Metot

Bu çalışmada, 3-feniltiyofen molekülü ve bu molekülden türetilen 3-(2-klorofenil)tiyofen, 3-(3-klorofenil)tiyofen ve 3-(4-klorofenil)tiyofen moleküllerinin giriş dosyaları Gauss View 09 paket programında oluşturulmuş, tüm hesaplamalar HF ve DFT/B3LYP metotlarında, 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak Gaussian 09W paket programında yapılmıştır. Moleküllerin geometrik optimizasyonları, her iki hesaplama modelinde de hiçbir sınırlama yapılmadan hesaplanmıştır. Yapılan

optimizasyonlar sonucu moleküllerin denge durumu yapısal parametreleri, bağ uzunlukları (Å), dihedral açıları (°), elektronik enerjileri (a.u.) ve dipol momentleri (Debye) elde edildi. Her iki hesaplama modelinde de moleküllerin elektronik enerjileri, en yüksek dolu molekül orbital enerjileri (HOMO), en düşük boş molekül orbital enerjileri (LUMO), polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri, hem denge durumunda, hem de dihedral açının fonksiyonu olarak incelendi. Moleküler özelliklerin dihedral açının fonksiyonu olarak hesaplanmasında moleküllerin denge durumu optimizasyonları kullanıldı. Hesaplama sonucunda elde edilen moleküler özelliklerin, molekül üzerindeki klor atomlarının konumuna göre değişimleri yorumlandı.

3.2 Materyal

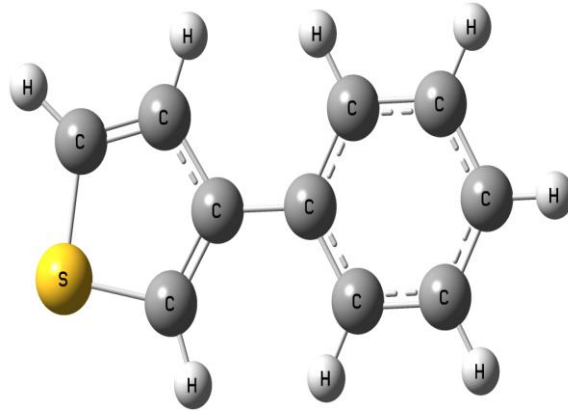
Bu çalışmada incelenen moleküllerin adlandırılmasında kullanılan sistematik şekil 3.1’de, kimyasal ve geometrik yapı konfigürasyonları şekil 3.2’de ve adlandırılmaları çizelge 3.1’de verildi.



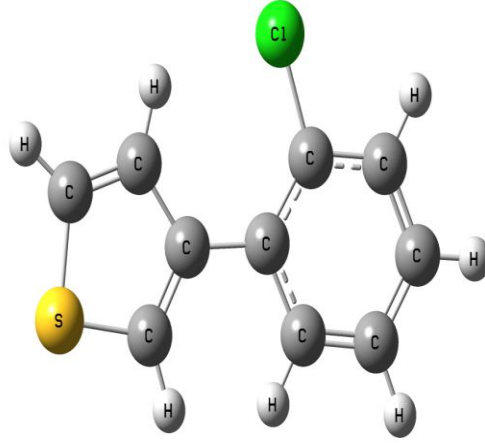
Şekil 3.1 3-feniltiyofen ve klorlu türevlerinin adlandırılmasında kullanılan kimyasal ve geometrik yapı konfigürasyonu

Çizelge 3.1 3-feniltiyofen ve klorlu türevlerinin adlandırılması ve kısaltmalar

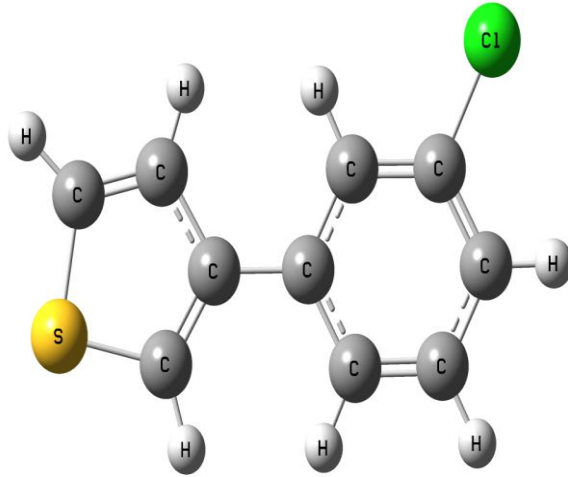
MOLEKÜL	R				
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
3-feniltiyofen	H	H	H	H	H
3-(2-klorofenil)tiyofen	Cl	H	H	H	H
3-(3-klorofenil)tiyofen	H	Cl	H	H	H
3-(4-klorofenil)tiyofen	H	H	Cl	H	H



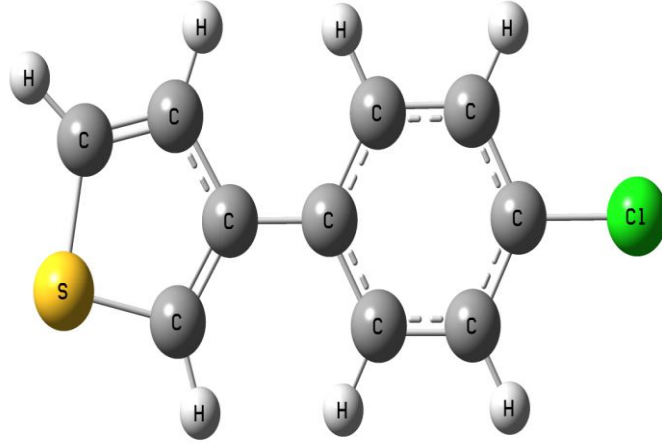
Şekil 3.2 3-feniltiyofen molekülü konfigürasyonu



Şekil 3.3 3-(2-klorofenil)tiyofen molekülü konfigürasyonu



Şekil 3.4 3-(3-klorofenil)tiyofen molekülü konfigürasyonu



Şekil 3.5 3-(4-klorofenil)tiyofen molekülü konfigürasyonu

4. HESAPLAMA SONUÇLARI

Bu bölümde, bölüm 3.1’de verilen metot ve bölüm 3.2’de verilen materyal kullanılarak çalışılan moleküllerin yapısal parametreleri (denge durum geometrisi, bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları), dipol moment, elektronik enerji, HOMO-LUMO enerji farkı, polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri hesaplandı.

4.1 Yapısal Parametreler

Denge dihedral açısı moleküllerin geometrisinde önemli bir faktördür. Çünkü denge dihedral açısı moleküldeki etkileşen iki kuvvetin denge durumunda oluşmaktadır. Bu etkileşimlerden biri fenil ve tiyofen halkaları üzerinde bulunan π -elektronları etkileşimi (bu etkileşim halkaları düzlemsel tutma eğilimindedir) diğeri ise halkalar üzerinde bulunan orto-atomlarının sterik etkileşimidir (bu etkileşim halkaları düzlemsellikten

ayırma eğilimindedir). Bizim üzerinde çalıştığımız moleküllerde denge dihedral açısı, fenil halkası düzlemi ile tiyofen halkası düzlemi arasındaki (C2-C1-C12-C14) açıdır

Çizelge 3.1 de belirtilen moleküllerin geometrik optimizasyonları, hiçbir sınırlama yapılmadan HF/6-311++G(d,p) ve DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) modelleri kullanılarak hesaplanmıştır. Bilindiği gibi HF modeli elektron korelasyonunu içermediğinden bağ uzunluklarını daha kısa hesaplar. B3LYP modeli elektron korelasyonunu göz önüne aldığından halkalar üzerinde bulunan π elektronları etkileşimi nedeni ile C1-C12 merkez karbon atomları arasındaki bağ uzunluğunu daha kısa hesaplar. Dihedral açıları, B3LYP modelinde HF modeline göre $1-2^\circ$ kadar daha büyüktür (C1-C12 merkezli dihedral açıları hariç). Denge durumu dihedral açılarını HF modeli, B3LYP modeline göre daha büyük hesapladı. HF ve DFT/B3LYP modelleri ile hesaplanan denge durumu dihedral açıları, elektronik enerjileri ve denge durumu dipol moment değerleri çizelge 4.1 de, denge durumu polarizabilite ve hiperpolarizebilite değerleri çizelge 4.2 de verilmiştir. Klorlu feniltiyofen moleküllerinin yapısal parametreleri üzerinde klor atomunun konumlarının etkili olduğu hesaplama sonuçlarından görülmektedir. Feniltiyofen molekülünün fenil halkasındaki orto, meta ve para pozisyonunda bulunan hidrojen atomu yerine, klor atomunun bağlanmasıyla oluşturulan türev moleküllerde orto pozisyonda (3-(2-klorofenil)tiyofen) bulunan klor atomu etkisiyle, fenil ve tiyofen halkaları arasındaki denge dihedral açısı, 3feniltiyofene göre değişmiştir. Diğer türev moleküllerde ise değişiklik görülmemiştir. Tüm türev moleküller 3feniltiyofen molekülünün dipol momentini arttırmıştır. Orto pozisyonda molekülün dipol moment değerinin, ilk duruma göre diğer moleküllerin dipol moment değerlerinden daha büyük olduğu görülmüştür. Türev moleküllerin elektronik enerjilerinde ilk duruma göre artışlar görülmüştür. Bunun en önemli nedeni, hidrojen atomu yerine, daha fazla enerjiye sahip klor atomunun bağlı olmasıdır. Enerji değeri klor atomunun orto, meta veya para konumunda bulunmalarından fazla etkilenmediği görülmüştür. Polarizebilite değerlerinin ilk duruma göre arttığı gözlemlenmiştir. Türev moleküllerin polarizabilite değerlerinde, klor atomunun pozisyonlarının fazla etkili olmadığı görülmüştür.

Çizelge 4.1 Denge durumları dihedral açıları, dipol moment ve elektronik enerji değerleri

MOLEKÜLÜN ADI	HF 6-311++G(d,p)			DFT/B3LYP 6-311++G(d,p)		
	DİHEDRAL AÇI (derece)	DİPOL MOMENT (Debye)	ELEKTRONİK ENERJİ (a.u)	DİHEDRAL AÇI (derece)	DİPOL MOMENT (debye)	ELEKTRONİK ENERJİ (a.u)
3-feniltiyofen	41,59	0,8845	-780,9499	34,76	0,4813	-784,1856
3-(2-klorofenil) tiyofen	62,94	2,0388	-1239,8696	54,96	1,6115	-1243,8045
3-(3-klorofenil) tiyofen	41,23	1,5335	-1239,8736	34,47	1,6029	-1243,8085
3-(4-klorofenil) tiyofen	41,91	1,5590	-1239,8735	34,64	1,6996	-1243,8084

Çizelge 4. 2 Denge durumları polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri

MOLEKÜLÜN ADI	HF 6-311++G(d,p)		DFT/B3LYP 6-311++G(d,p)	
	POLARİZEBİLİTE (a.u)	HİPER POLARİZEBİLİTE (a.u)	POLARİZEBİLİTE (a.u)	HİPER POLARİZEBİLİTE (a.u)
3-feniltiyofen	125,9	75,6	135,6	259,6
3-(3-klorofenil) tiyofen	137,8	179,8	150,0	343,3
3-(-klorofenil) tiyofen	138,6	207,4	151,7	207,8

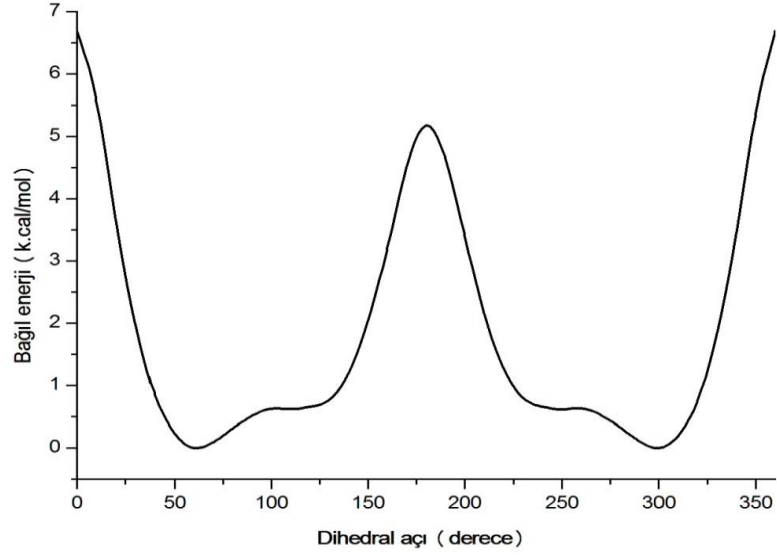
4.2 Bağlı Enerji ve Torsiyon Potansiyeli

Moleküllerin uzaysal yapılarını ve bunların değişme ihtimallerini belirlemek için bunların iç enerjilerini belirlemek gereklidir. Bu enerji, moleküllerin yapısını karakterize eden parametrenin karışık fonksiyonu olabilir. Fiziksel sistemin denge durumu, enerjinin minimumuna karşılık geldiğinden, bu fonksiyonun parametrelerle ilgili olarak minimum değerleri belirtilmelidir. Molekül sistemlerinde ortaya çıkabilecek molekül içi ve moleküller arası etkileşimler, denge durumu üzerinde oldukça etkinlik göstermektedir. Günümüzde bu durumlar belirli yaklaşımlar kullanılarak bilgisayar sistemlerinde çözülebilmektedir. Molekül sistemlerinde, σ -bağı etrafında grupların dönmesinden meydana gelen geçici molekül şekline, molekülün konformasyonları, grupların σ -bağı etrafında dönmeleri sonucu molekülün uğradığı enerji değişiminin analizine de konformasyon analizi denir.

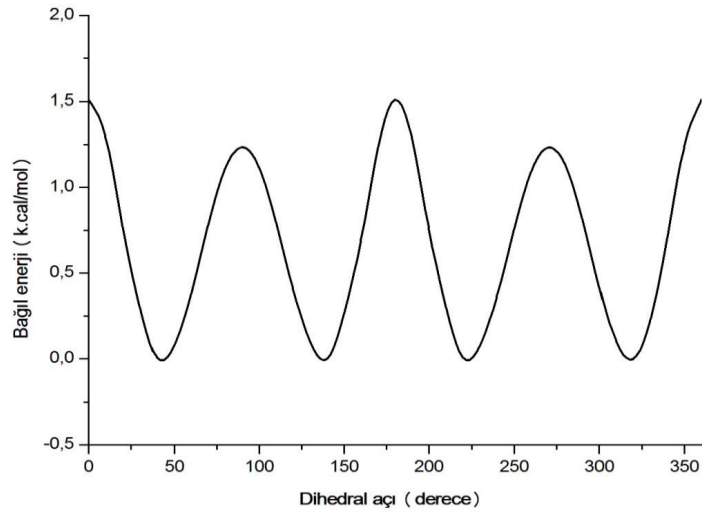
Bu çalışmada, Çizelge 3.1 de verilen bütün moleküllerin elektronik enerjileri dihedral açının fonksiyonu olarak HF/6-311++G(d,p) ve DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) modelleri ile hesaplandı. Dihedral açı (C2-C1-C12-C14) 0° den 360° ye kadar 10° lik aralıklarla değiştirildi. Her bir molekül için elde edilen en küçük enerjiye sahip durumunun (denge durumu) enerjisi sıfır kabul edilerek moleküllerin bağıl enerjilerinin dihedral açığa göre değişimleri hesaplandı. Bu bağıl enerjilerin dihedral açığa göre değişim grafikleri HF modeli için şekil 4.1-şekil 4.3'de, DFT/B3LYP modeli için şekil 4.4- şekil 4.6'da verilmiştir [26].

Dihedral açının fonksiyonu olarak moleküllere ait bariyer yükseklikleri incelendiğinde, her iki model ile yapılan hesaplamalarda bariyer yükseklik grafiklerinin benzer davranışlar gösterdikleri, ancak HF modelinin DFT/B3LYP modeline göre bariyer yüksekliklerini daha küçük hesapladığı görülmüştür. B3LYP modeli, ortogonal durumunda π -elektron konjuge bağlar kırıldığından relatif enerjiyi daha yüksek hesaplar, düzlemsel durumlarda ise bağ kırılması oluşmadığından enerjileri daha düşük hesaplar. 180° deki bariyer yüksekliğinde, klor atomunun konumlarının çok etkili oldukları görülmüştür. Moleküllerin bariyer yükseklikleriyle ilgili daha önceki çalışmalarda da bu durumlar görülmüştür [29]. Orto pozisyondayken molekülün her iki model içinde denge konumundan ortogonal duruma kadar olan dihedral açığa göre

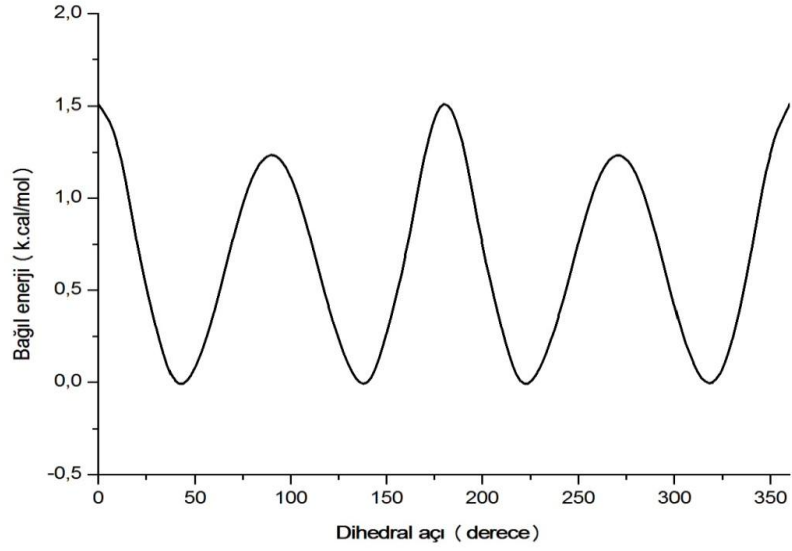
enerji değişimi diğer türev moleküllere göre daha düşük olduğu gözleniyor. Bunun sebebi π bağlarının bu bölgede sterik etkiye karşı baskın olmamasıdır.



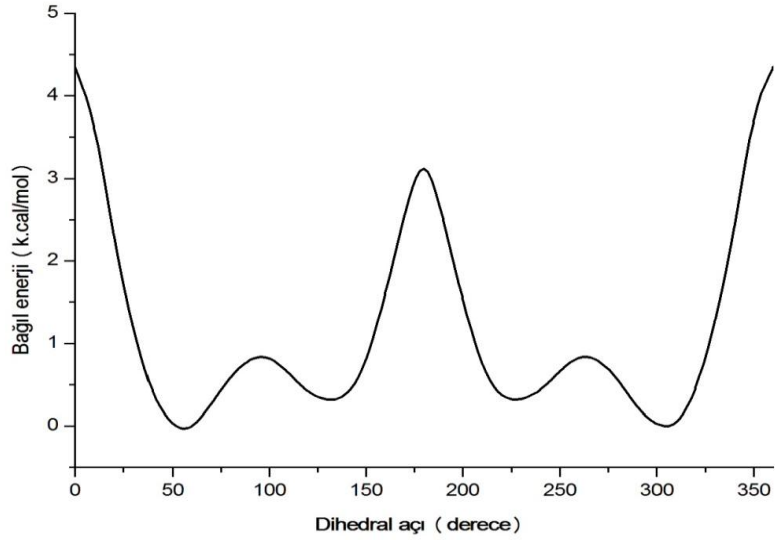
Şekil 4.1 HF/6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(2-klorofenil)tiyofen molekülünün bağlı enerjisinin dihedral açığa bağlı olarak değişimi



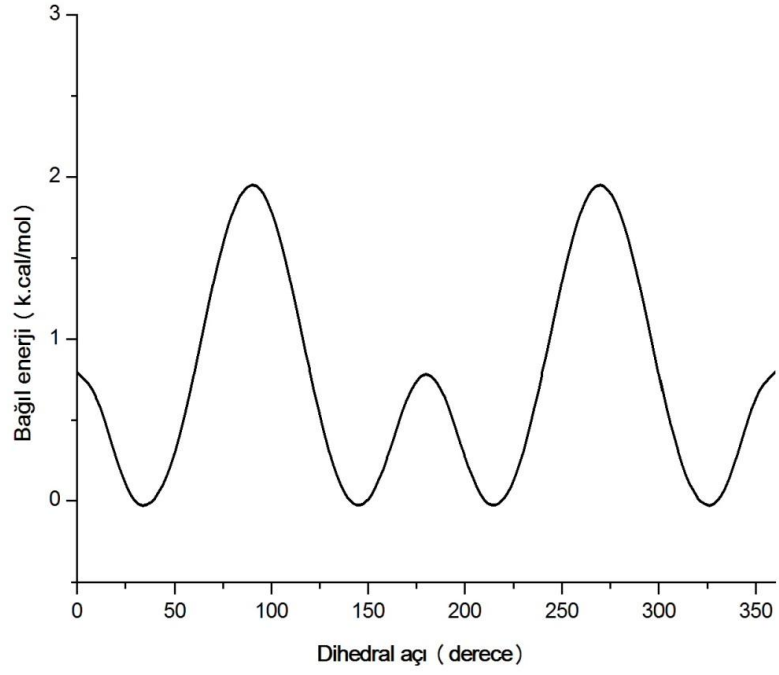
Şekil 4.2 HF/6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(3-klorofenil)tiyofen molekülünün bağlı enerjisinin dihedral açığa bağlı olarak değişimi



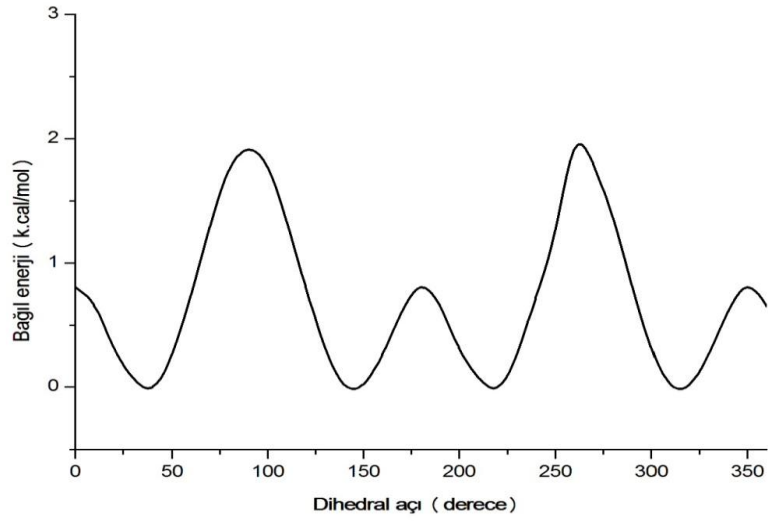
Şekil 4.3 HF/6-311G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(4-klorofenil)tiyofen molekülünün bağıl enerjisinin dihedral açığa bağlı olarak değişimi



Şekil 4.4 DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(2-klorofenil)tiyofen molekülünün bağıl enerjisinin dihedral açığa bağlı olarak değişimi



Şekil 4.5 DFT/B3LYP/6-311++ G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(3-klorofenil) tiyofen molekülünün bağıl enerjisinin dihedral açığa bağlı olarak değişimi



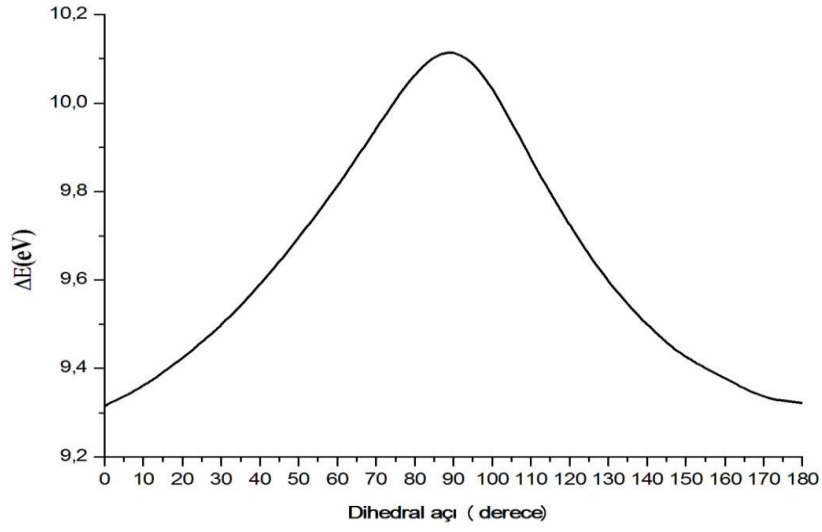
Şekil 4.6 DFT/B3LYP/6-311++ G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(4-klorofenil) tiyofen molekülünün bağıl enerjisinin dihedral açığa bağlı olarak değişimi

4.3 HOMO-LUMO Enerji Farkları

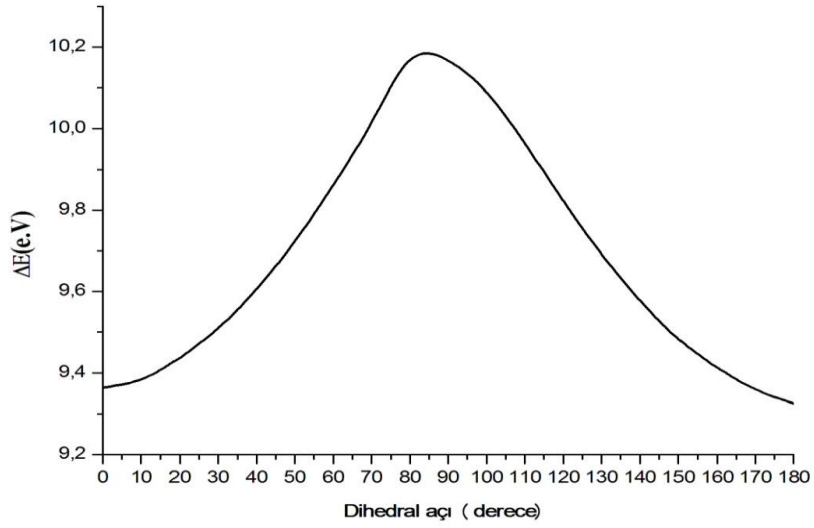
HOMO; dolu olan en yüksek enerjili orbitali, LUMO; boş olan en düşük enerjili orbitali gösteren sembollerdir. Moleküllerin polarizabilite değerleri ile HOMO-LUMO enerji farkları arasında karşılıklı bir ilişki vardır [30]. Eğer bir molekülün HOMO-LUMO enerji farkları küçükse elektron dağılımı kolayca yönlendirilebilir ve polarlanma büyük olur, enerji farkları büyük olduğu durumlarda ise elektron dağılımı daha az değişir ve polarlanma düşük olur. Yani HOMO-LUMO arasındaki enerji farkının dihedral açığa göre değişim grafiği, polarizebilitenin dihedral açığa göre değişim grafiği ile ters bir durum ortaya koyar.

Çalışmanın bu kısmında, HF/6-311++G(d,p) modeli ve DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) modelleri ile moleküllerin en yüksek dolu moleküler orbital ve en düşük boş moleküler orbital enerjileri dihedral açının fonksiyonu olarak hesaplandıktan sonra LUMO-HOMO enerji farkı (ΔE) hesaplandı. HF/6-311++G(d,p) modeli sonuçlarından hesaplanan HOMO-LUMO enerji farkları şekil 4.7-şekil 4.9'da ve DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) modeli sonuçlarından hesaplanan HOMO-LUMO enerji farkları şekil 4.10-şekil 4.12'de verilmiştir.

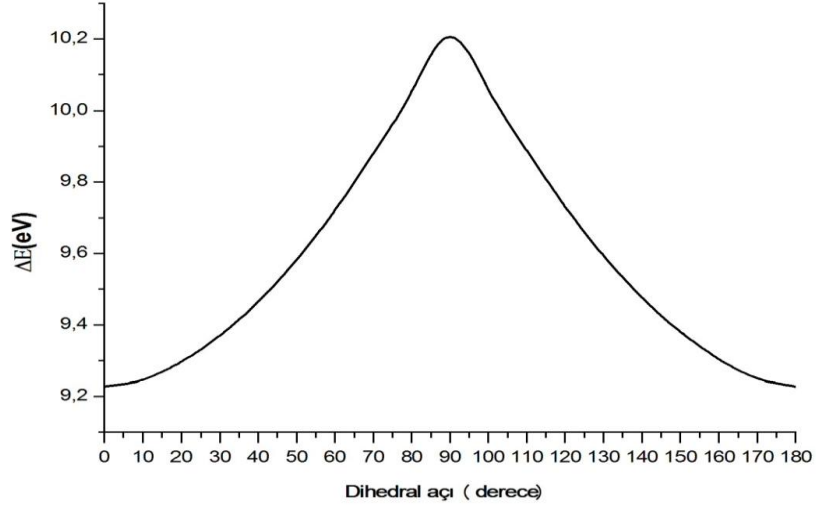
Her iki modelde de moleküllerin dihedral açığa bağlı değişimleri aynı eğilimde olup 0° den 90° ye kadar enerji farkları artmakta 90° den 180° ye kadar ise azalmaktadır. Yani molekülün düzlemsel durumdan ortogonal duruma değiştiği zaman HOMO-LUMO enerji farklarının arttığı görülmektedir. HOMO-LUMO enerji farklarını teorik çalışmalarda B3LYP modeli deneysel değerlere daha yakın vermektedir. HF modeli korelasyon katkısını içermediğinden HOMO-LUMO enerji farklarını daha yüksek hesaplamaktadır. HF modeli her zaman için bu enerji farkını beklenenden daha büyük olarak hesaplamaktadır [31]. Hesaplamalarımıza görede B3LYP modelinin ΔE 'si HF modeline göre daha küçüktür.



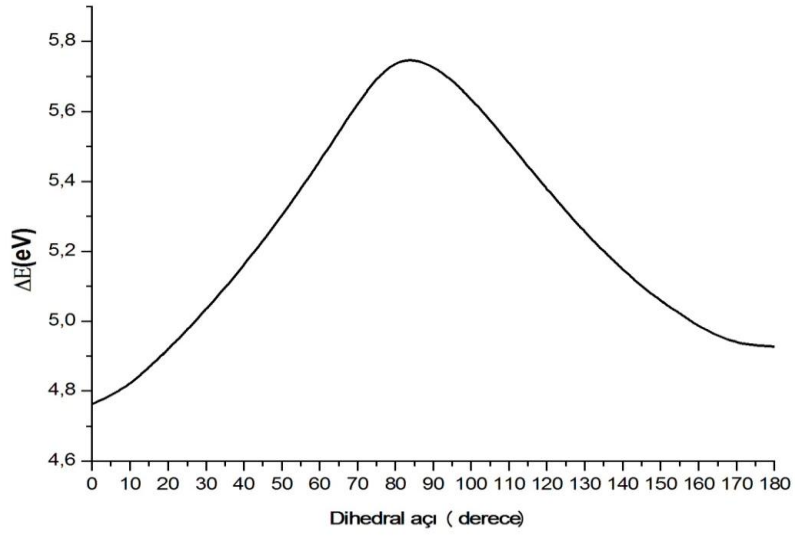
Şekil 4.7 HF/6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(2-klorofenil) tiyofen molekülünün HOMO-LUMO enerji farklarının dihedral açığa bağlı olarak değişimi



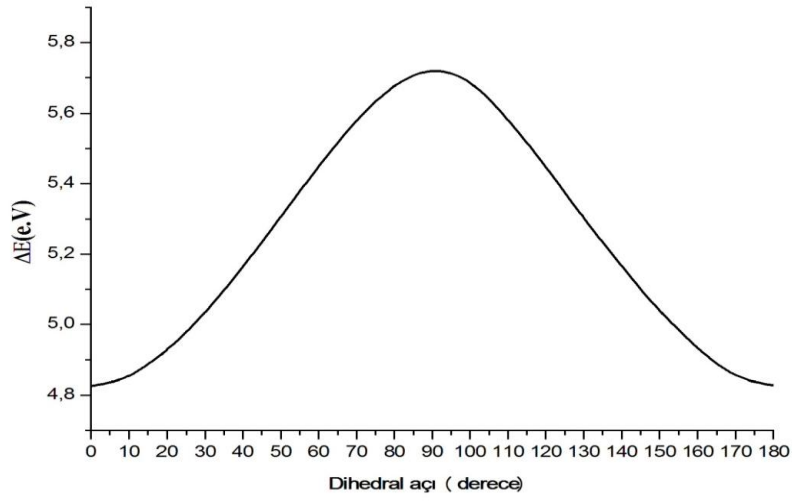
Şekil 4.8 HF/6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(3-klorofenil) tiyofen molekülünün HOMO-LUMO enerji farklarının dihedral açığa bağlı olarak değişimi



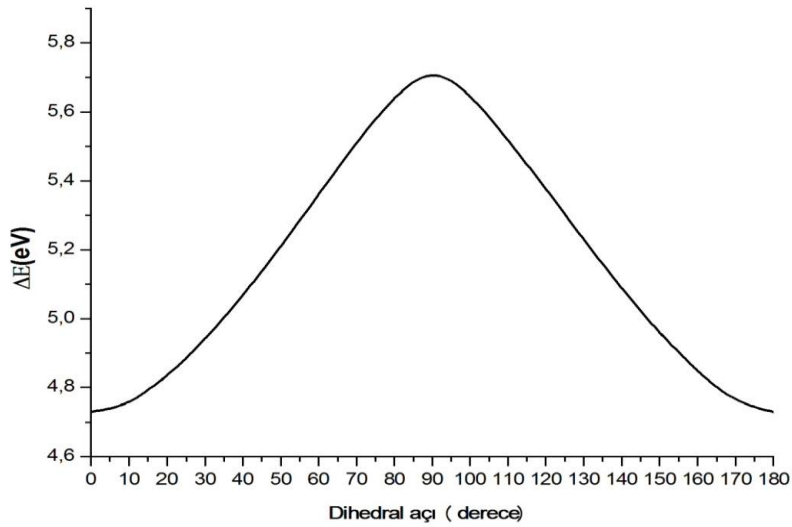
Şekil 4.9 HF/6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(4-klorofenil) tiyofen molekülünün HOMO-LUMO enerji farklarının dihedral açığa bağlı olarak değişimi



Şekil 4.10 DFT/B3LYP/6-311++ G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(2-klorofenil) tiyofen molekülünün HOMO-LUMO enerji farklarının dihedral açığa bağlı olarak değişimi



Şekil 4.11 DFT/B3LYP/6-311++ G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(3-klorofenil) tiyofen molekülünün HOMO-LUMO enerji farklarının dihedral açığa bağlı olarak değişimi



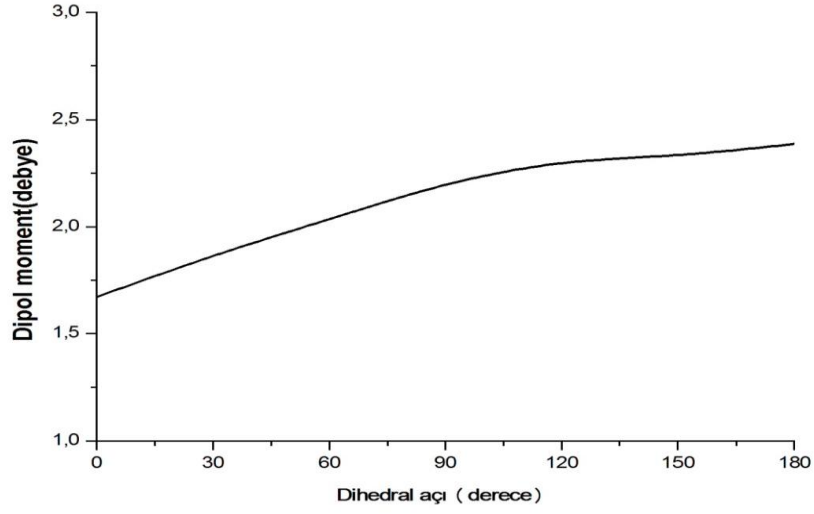
Şekil 4.12 DFT/B3LYP/6-311++ G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(4-klorofenil) tiyofen molekülünün HOMO-LUMO enerji farklarının dihedral açığa bağlı olarak değişimi

4.4 İndüklenmiş Dipol Moment

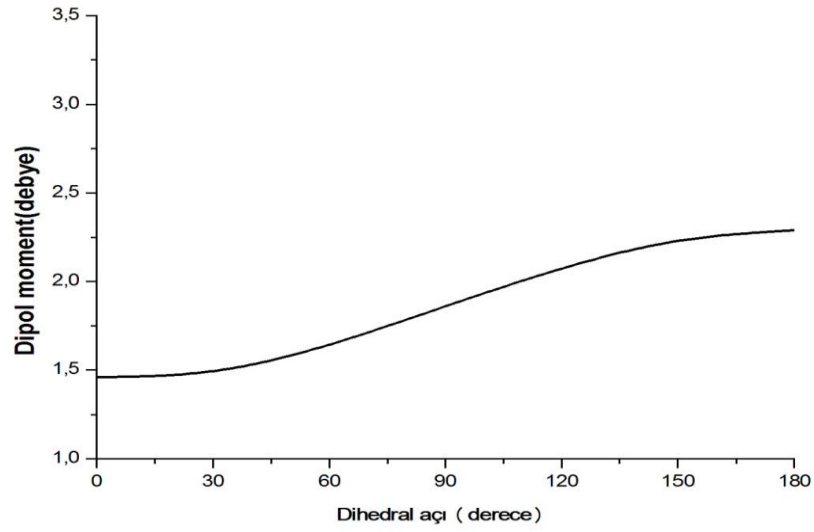
Polar bağı olan bir moleküle dış bir elektrik alan etki ettiğinde, moleküldeki bağ elektrik alanının varlığı ile bir döndürme kuvveti etkisinde kalır. Bu kuvvetin büyüklüğü bağın

polarlığı ile doğru orantılıdır ve polarlık arttıkça artar. Döndürme etkisinin ölçüsü olan dipol moment $e \times d$ olarak ifade edilen eşitlik ile ölçülür. Burada e , elektrostatik birim olarak yük, d ise Angstrom (A°) cinsinden yükler arası uzaklıktır. Dipol moment birimi ise Debye (D) cinsinden verilir. Bir molekülün toplam dipol momentini $\vec{\mu}$ ile verilir ve bir moleküldeki bağ dipol momentlerinin vektörel toplamıdır. Toplama işlemi sırasında bağ momentlerinin doğrultuları önemli olduğu için dipol moment, molekülün polarlığının bir ölçüsüdür. Elektronegatiflikleri farklı atomların kovalent bağ yaparken ortaklaşa kullandıkları elektronlara bağ elektronları denir. Bu bağ elektronlarını, elektronegatifliği büyük olan atom kendine daha fazla çeker. Bu yüzden; elektronegatifliği büyük olan atoma yakın bölgede kısmî negatif yük (δ^-), elektronegatifliği küçük olan atoma yakın bölgede kısmî pozitif yük (δ^+) oluşarak bağda polarlaşma meydana gelir. Hidrojen ve karbon atomlarının yaptıkları kovalent bağlar daha az polar olurlar ve bundan dolayı, moleküllerin dipol momentleri üzerinde klor atomunun etkisi daha baskındır [32]. Çalışmada, HF ve DFT/B3LYP modelleri kullanılarak moleküllerin dihedral açı değeri 0° den 180° ye kadar 30° lik arttırmalarla değiştirilerek, her arttırmaya karşılık gelen dipol moment değerleri hesaplanmış ve dipol moment değerleri dihedral açının fonksiyonu olarak elde edilmiştir. Klor atomunun dipol moment üzerine etkileri incelenmiştir.

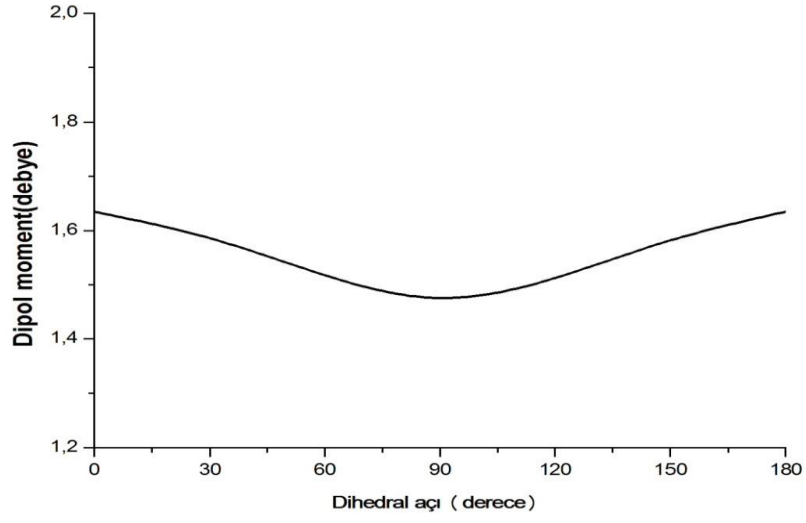
Çalıştığımız tüm moleküllerinin dipol moment değerinin dihedral açıya bağlı olarak değişiminin, her iki hesaplama modelinde de aynı eğilimde olduğu görülmüştür. Bu dipol moment değerlerinin dihedral açıya göre değişim grafikleri, HF modeli için şekil 4.13-şekil 4.15' de, DFT/B3LYP modeli için şekil 4.16-şekil 4.18'de verilmiştir. Klor atomlu moleküllerde dipol moment değerlerinin 3-feniltiyofen molekülünün dipol momentine göre daha büyük olduğu görülmüştür. Moleküllerde klor atomu orto ve meta konumundayken dipol moment değerlerinin 0° durumunda en düşük seviyede olduğu ve 180° durumda daha yüksek seviyelerde olduğu görülmüştür. Klor atomunun para pozisyonunda bulunduğu molekülde polarlanmaya geometrik şekillerinin de etkisiyle dipol momentlerin en yüksek değerleri aldıkları görülmüştür ve moleküllerinin dipol moment değerlerinin düzlemsel (0° ve 180°) durumunda maksimum, ortogonal (90°) durumda ise minimum olduğu görülmüştür.



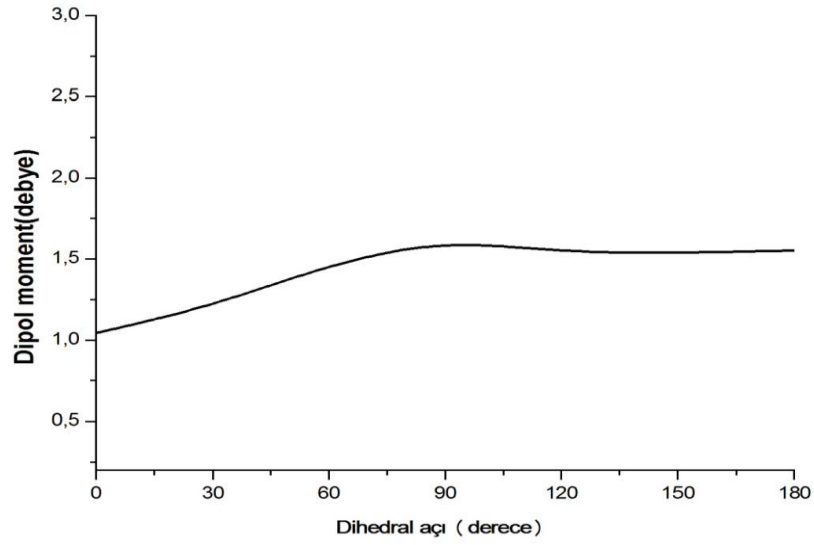
Şekil 4.13 HF/6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(2-klorofenil)tiyofen molekülünün dipol momentinin dihedral açıya bağlı olarak değişimi



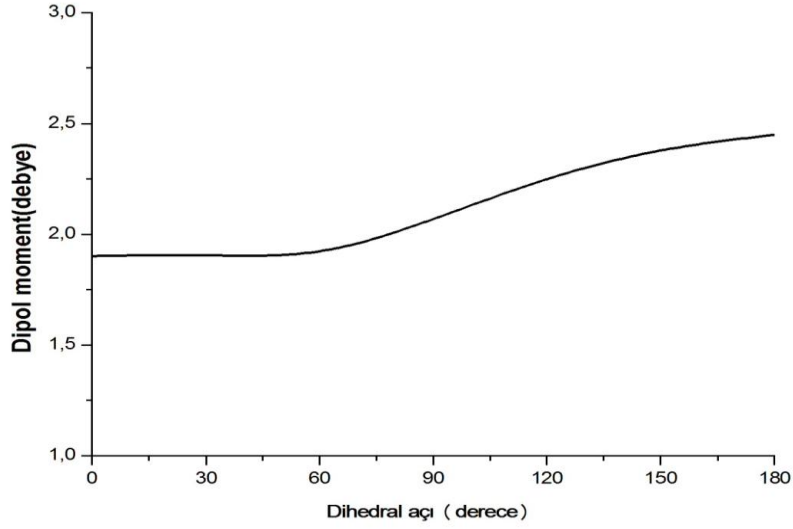
Şekil 4.14 HF/6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(3-klorofenil)tiyofen molekülünün dipol momentinin dihedral açıya bağlı olarak değişimi



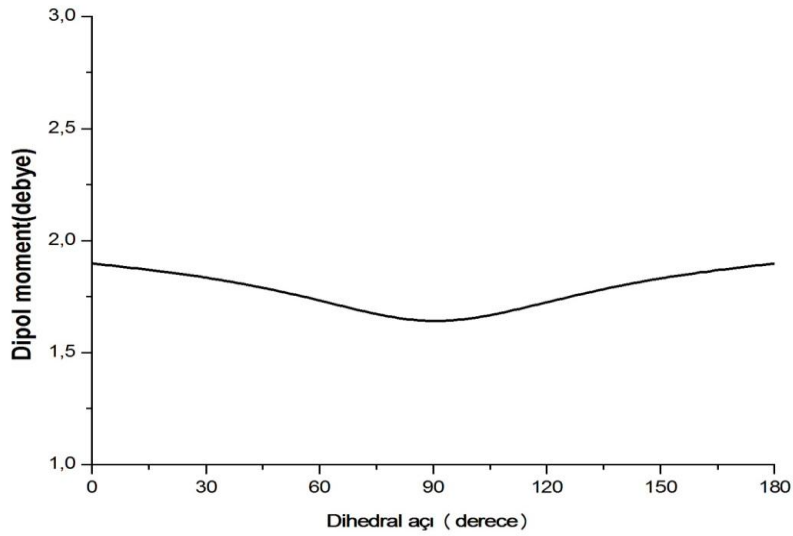
Şekil 4.15 HF/6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(4-klorofenil)tiyofen molekülünün dipol momentinin dihedral açđya bağlı olarak değişimi



Şekil 4.16 DFT/B3LYP 6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(2-klorofenil)tiyofen molekülünün dipol momentinin dihedral açđya bağlı olarak değişimi



Şekil 4.17 DFT/B3LYP 6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(3-klorofenil)tiyofen molekülünün dipol momentinin dihedral açığa bağlı olarak değişimi



Şekil 4.18 DFT/B3LYP 6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(4-klorofenil)tiyofen molekülünün dipol momentinin dihedral açığa bağlı olarak değişimi

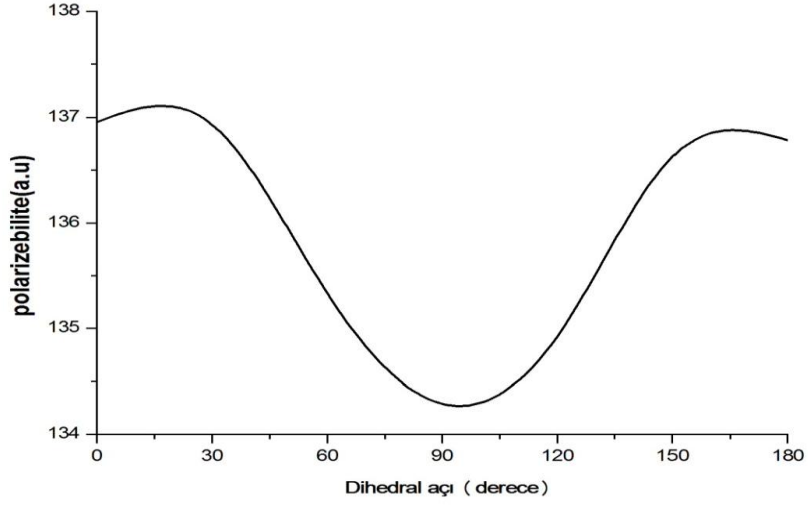
4.5 Polarizabilite

Bir molekülün polarizabilitesi, molekülün dipol momentinin uygulanan elektrik alana gösterdiği doğrusal tepki olarak tanımlanır. Elektrik alana maruz bırakılan bir

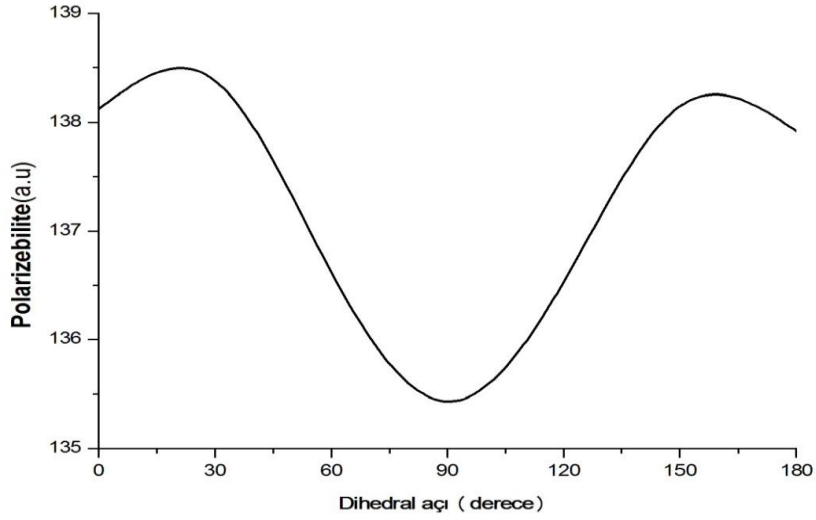
molekölün şeklindeki değişim polarizebilite ile belirlenir. Polarizebilite molekül sisteminin yük yoğunluğu ve elektronik dağılımı gibi özelliklerinin bir ölçüsü olduğundan, moleküler optik ve spektroskopide kullanılan önemli bir niceliktir [28]. Karbon atomu ile diğer elementler arasındaki bağlar sigma σ ve π -bağı olmak üzere iki çeşittir. Moleküler sistemlerin çizgisel olmayan optik özellikleri π -bağındaki elektronların polarizebilitesine bağlıdır. Genellikle çizgisel olmayan optik özelliklere sahip organik moleküller π bağı yapan moleküllerdir. Moleküler kristallerde çizgisel olmayan optik etkiler, π bağı yapan orbitaldeki elektronların polarizebilitesine bağlıdır

Bu çalışmada HF ve DFT/B3LYP modelleri kullanılarak tüm moleküllerin dihedral açı değeri 0° den 180° ye kadar 30° lik arttırmalarla değiştirilerek, her arttırmaya karşılık gelen polarizebilite değerleri hesaplanmış ve polarizebilite değerleri dihedral açının fonksiyonu olarak elde edilmiştir. Moleküllerin polarizebilite değerlerinin dihedral açıya bağlı olarak değişimleri her iki metotda aynı yönde değiştiği gözlemlendi. Klor atomunun polarizebilite üzerine etkileri incelenmiştir. Bu polarizebilite değerlerinin dihedral açıya göre değişim grafikleri, HF modeli için şekil 4.19-şekil 4.21' de, DFT/B3LYP modeli için şekil 4.22-şekil 4.24'de verilmiştir.

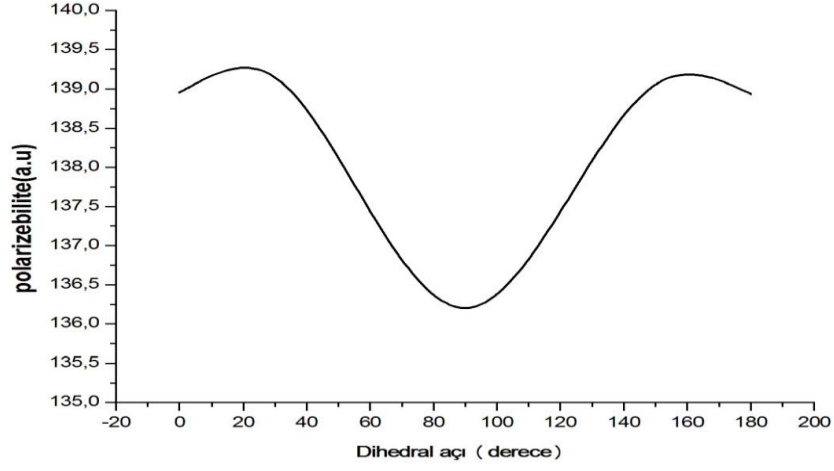
Çalışmamızda polarizabilite değerlerinin dihedral açıya göre değişimi ile HOMO-LUMO enerji farklarının dihedral açıya göre değişimi arasında ters bir orantı olduğu görüldü. Bu ters orantı literatürdeki çalışmalarla uyum içindedir. Fenil ve tiyofen halkalarında düzlemsel durumda oluşan π bağlarının etkileştiği, 90° durumunda etkileşmediği bilinmektedir. Hesaplamalarda bütün moleküllerin polarizebilite değerlerinin dihedral açıya göre değişimi aynı eğilimde olup, bu moleküllerin polarizebilite değerlerinin, düzlemsel (0° ve 180°) durumda maksimum, ortogonal (90°) durumda minimum olduğu ve ortogonal duruma göre simetrik yapıda oldukları görülmüştür. Para, meta veya orto durumunda bulunan klor atomunun polarizabilite değerini 3feniltiyofen molekülüne göre yükseltdiği görülmüştür.



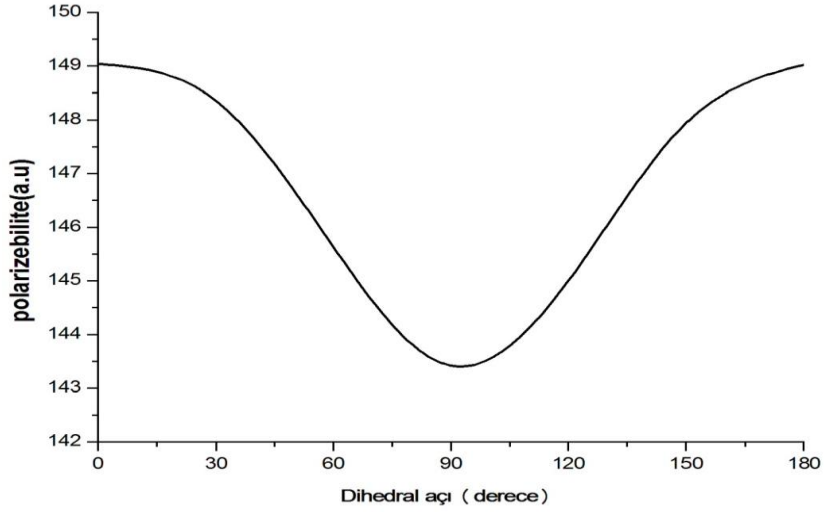
Şekil 4.19 HF/6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(2-klorofenil)tiyofen molekülünün polarizebilitesinin dihedral açya bağlı olarak değişimi



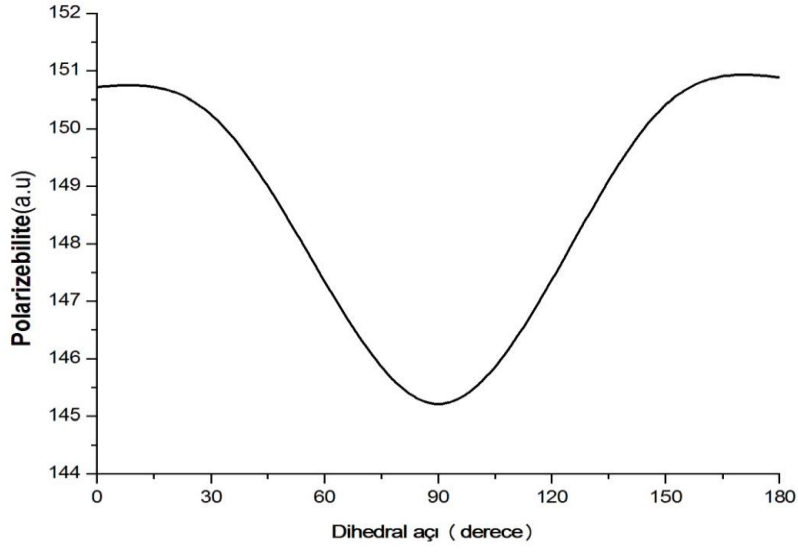
Şekil 4.20 HF/6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(3-klorofenil)tiyofen molekülünün polarizebilitesinin dihedral açya bağlı olarak değişimi



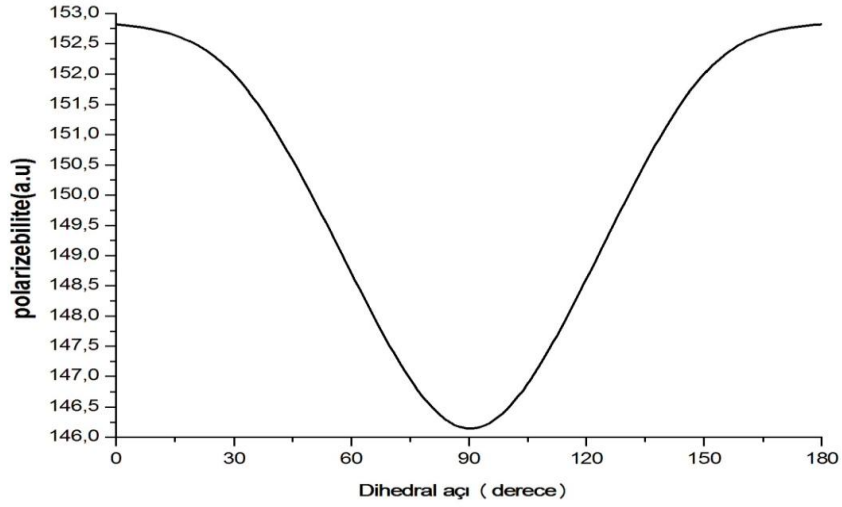
Şekil 4.21 HF/6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(4-klorofenil)tiyofen molekülünün polarizebilitesinin dihedral açığa bağlı olarak değişimi



Şekil 4.22 DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(2-klorofenil)tiyofen molekülünün polarizebilitesinin dihedral açığa bağlı olarak değişimi



Şekil 4.23 DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(3-klorofenil)tiyofen molekülünün polarizebilitesinin dihedral açığa bağlı olarak değişimi



Şekil 4.24 DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(4-klorofenil)tiyofen molekülünün polarizebilitesinin dihedral açığa bağlı olarak değişimi

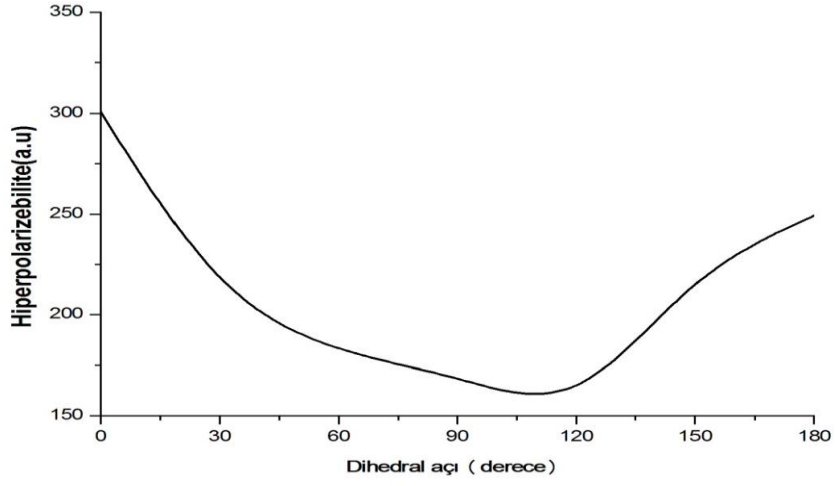
4.6 Hiperpolarizebilite

Bir molekülün hiperpolarizebilitesi, molekülün dipol momentinin uygulanan elektrik alanına karşı gösterdiği doğrusal olmayan tepkinin bir ölçüsüdür.

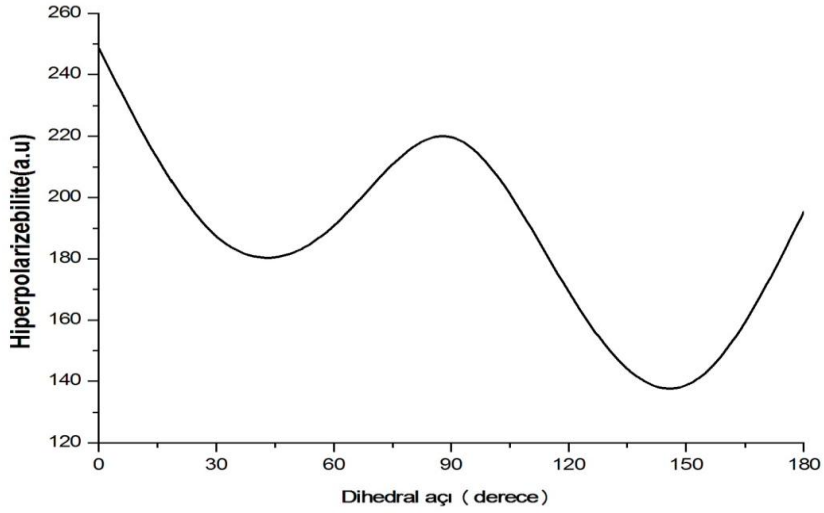
Bu çalışmada HF ve DFT/B3LYP modelleri kullanılarak tüm moleküllerin dihedral açı değeri 0° den 180° ye kadar 30° lik arttırmalarla değiştirilerek, her arttırmaya karşılık gelen hiperpolarizebilite değerleri hesaplanmış ve hiperpolarizebilite değerleri dihedral açının fonksiyonu olarak ifade edilmiştir. Klor atomunun hiperpolarizebilite üzerine etkileri incelenmiştir.

Moleküllerin hiperpolarizebilite değerlerinin dihedral açıya bağlı olarak değişimleri her bir molekül için hesaplama modellerindeki davranışları aynı yönde değişirken, hiperpolarizebilite değerleri arasında farklılıklar gözlemlendi. Bu hiperpolarizebilite değerlerinin dihedral açıya göre değişim grafikleri, HF modeli için şekil 4.25-şekil 4.27’ de, DFT/B3LYP modeli için şekil 4.28-şekil 4.30’da verilmiştir.

Hesaplamalarda para pozisyonundaki moleküllerinin hiperpolarizebilite değerlerinin dihedral açıya göre değişimlerinin moleküllerin ortogonal (90°) durumuna göre simetrik ve maximum oldukları görüldü. Kullandığımız her iki metot için 3-feniltiyofen ve 3-(2-klorofenil)furan moleküllerinin hiperpolarizebilite değerlerinin düzlemsel durumda maximum, ortogonal durumda minimum değerlerde olduğu görülmüştür. 3-(3-klorofenil)tiyofen molekülünün hiperpolarizebilite değerinin düzlemsel durumunda maximum olduğu, HF modelinde ortalama 30° ve 150° lerde DFT modelinde ortalama 60° ve 120° lerde minimum seviyelerde olduğu görülmüştür. Moleküllerin hiperpolarizebilite değerlerinin klor atomunun konumuna göre değişimine bakıldığında, klor atomu para konumunda bulunduğu zaman bu moleküller ortogonal durumda maksimum hiperpolarizebilite değerlerine sahiptirler (3-(4-ClF)T). Klor atomları orto konumunda bulunduğu zaman bu moleküller ortogonal durumda minimum hiperpolarizebilite değerlerine sahiptirler (3-(2-ClF)T).



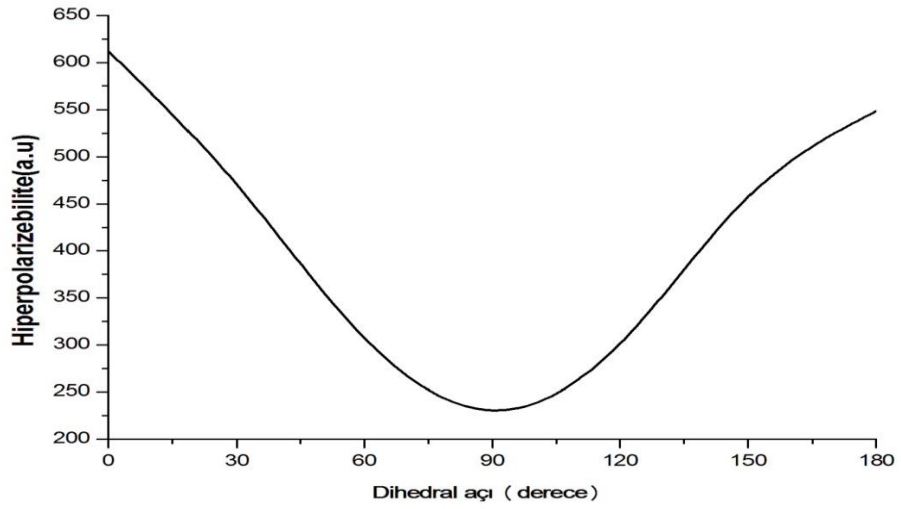
Şekil 4.25 HF/6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(2-klorofenil)tiyofen molekülünün hiperpolarizebilitesinin dihedral açđya bağlı olarak değişimi



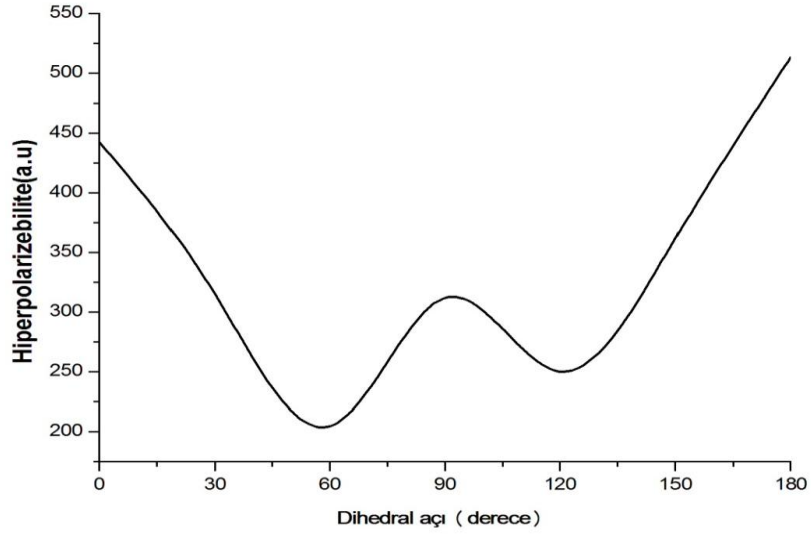
Şekil 4.26 HF/6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(3-klorofenil)tiyofen molekülünün hiperpolarizebilitesinin dihedral açđya bağlı olarak değişimi



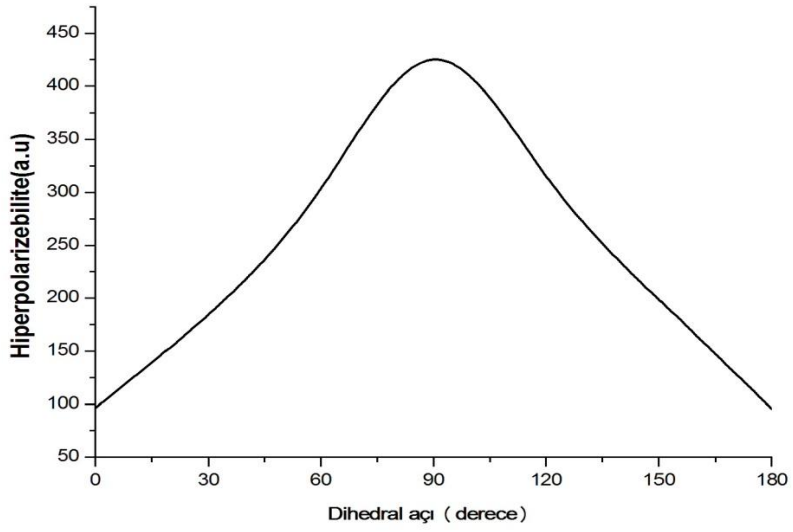
Şekil 4.27 HF/6-311++G(d,p) modeli ile hesaplanan 3-(4-klorofenil)tiyofen molekülünün hiperpolarizebilitesinin dihedral açđya bağlı olarak değişimi



Şekil 4.28 DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) modeli ile 3-(2-klorofenil)furan molekülünün hiperpolarizebilitesinin dihedral açđya bağlı olarak değişimi



Şekil 4.29 DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) modeli ile 3-(3-klorofenil)furan molekülünün hiperpolarizebilitesinin dihedral açığa bağı olarak değişimi



Şekil 4.30 DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) modeli ile 3-(4-klorofenil)furan molekülünün hiperpolarizebilitesinin dihedral açığa bağı olarak değişimi

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, 3-feniltiyofen ve klor atomunun fenil halkası üzerinde konum ve sayıları sistematik olarak değiştirilerek oluşturulan 3(klorofenil)tiyofen türevlerinin yapısal ve elektronik özellikleri HF/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) modelleri ile hesaplandı. Bu moleküllerin denge durumları yapısal parametreleri hesaplandıktan sonra moleküllerin elektronik enerjileri, indüklenmiş dipol momentleri, HOMO-LUMO enerji farkları, polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri dihedral açının fonksiyonu olarak incelendi. Çalışmanın amacı, klor atomunun fenil halkası üzerinde konum ve sayıları değiştirilerek oluşturulan yeni moleküllerin özelliklerini ve klor atomunun bu oluşumdaki etkisini incelemektir. 3-feniltiyofen molekülü için literatur değerleri Güventürk UĞURLU'nun doktora tezinden alındı.

Klorlu feniltiyofen moleküllerinin yapısal parametreleri üzerinde klor atomunun konumlarının etkili olduğu hesaplama sonuçlarından görülmektedir. Feniltiyofen molekülünün fenil halkasındaki orto, meta ve para pozisyonunda bulunan hidrojen atomu yerine, klor atomunun bağlanmasıyla oluşturulan türev moleküllerden orto pozisyonunda bulunan klor atomu etkisiyle, fenil ve tiyofen halkaları arasındaki denge

dihedral açısı, ilk duruma göre değimiştir. Diğer türev moleküllerde ise ilk duruma göre denge dihedral açılarında değişiklik görülmemiştir.

Dihedral açının fonksiyonu olarak moleküllere ait bariyer yükseklikleri incelendiğinde, her iki model ile yapılan hesaplamalarda bariyer yükseklik grafiklerinin benzer davranışlar gösterdikleri, ancak HF modelinin DFT/B3LYP modeline göre bariyer yüksekliklerini daha küçük hesapladığı görülmüştür. B3LYP modeli, moleküllerin ortogonal durumunda π elektron konjuge bağları kırıldığından dolayı relatif enerjiyi daha yüksek hesaplar ve düzlemsel durumlarda ise bu durum oluşmadığından enerjileri daha kararlı hesaplar [29].

HOMO-LUMO enerji farklarının dihedral açının fonksiyonu olarak değişimleri, her iki hesaplama modelinde de moleküllerin ortogonal durumda maksimum değere sahip olduklarını gösterdi. Moleküller ortogonal durumda buldukları zaman, düzlemsel konformasyonlarına göre π elektronlarının delokalizasyonları azaldığı için HOMO-LUMO enerji farkı daha büyük değere sahip olur. HOMO-LUMO enerji farkları hesaplamalarında modellere göre farklılıklar gözlemlendi. HF modelinin B3LYP modeline göre, HOMO-LUMO enerji farklarını daha büyük hesapladığı, bunun nedeninin ise HF modelinin elektron korelasyonunu hesaba katmaması ve B3LYP modeline göre moleküldeki π elektronlarını daha lokalize olarak hesaba katılmasından kaynaklandığı şeklinde yorumlandı.

HF modeli hesaplamaları sonucunda, çalışılan moleküllerin denge durumu polarizebilite değerleri, HOMO-LUMO enerji farklarının tersi bir durum gösterdi.

Orto-klor pozisyonunda molekülün dipol moment değerinin, ilk duruma göre arttığı ve diğer moleküllerin dipol moment değerlerinden daha büyük olduğu görülmüştür ve ortogonal duruma göre simetrik olduğu görüldü.

Klor atomunun, moleküllerin polarizebilitelerini yükselttiği ve moleküllerin polarizebilite değerlerinin ortogonal duruma göre simetrik olduğu görüldü. Klorlu moleküllerin hiperpolarizebilite değerleri ortogonal duruma göre simetrik özellik

göstermekte olup, hiperpolarizebiliteye klor atomunun özelliklerinden daha çok konumlarının etki ettiği görüldü.

KAYNAKLAR

[1] Roncali, J. “Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications”, Chem. Rev., 92(4): 711-738 (1992).

[2] Pokhodenko, V.D., Krylov, V.A., Konoshchuk, N.V. “Effect of the electrolyte nature on the electrochemical doping of poly-3-phenylthiophene” Synthetic Metals., 99: 91–95 (1999).

[3] Parr, R. G., Yang W., “Density Functional Theory”, Oxyford University Pres, England, 100-120 (1989).

[4] Demir, A., “3-Fenilfuran Molekülünün Yapısal, Elektronik ve Çizgisel Olmayan Optik Özelliklerinin Teorik İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006

- [5] Höltje H. D., Sippl W., Rognan D., Folkers G., “Molecular Modelling”, 2nd ed. Wiley – VCH, 18-78 (2003).
- [6] Jensen, F., “Introduction to Computational Chemistry”, *John Wiley & Sons Ltd.*, 120-150 (1999).
- [7] Pople, J. A., Krishnan, R., Schlegel, H. B., Binkley, J. S., " Derivative Studies in Hartree-Fock and Möller-Plesset Theories", *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, 13:225-233 (1979).
- [8] Pulay, P., "Analytical Derivative Methods in Quantum Chemistry, Ab Initio Methods in Quantum Chemistry-II", Ed. by K. P. Lawley, *John Willey & Sons Ltd.*, 45-70 (1987).
- [9] Prof.Dr.Gökhan BUDAK- Prof.Dr Abdulhalik KARABULUT -Kuantum Fiziği2
- [10] Akkuş, H., “sbsı Kristalinin Elektronik Ve Optik Özellikleri: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin Uygulaması”, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007
- [11] Ertaş, M.F., “Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi(Yft) Ve Uygulamaları”, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006
- [12] Deligöz, E., “bazı ikili (cds, cdse, cdte, cdf2, albi, bbi) bileşiklerin yapısal, elektronik, elastik, termodinamik ve titreşimsel özelliklerinin ab inito yöntemle incelenmesi”, Doktora tezi, Gazi Üniversitesi, 2007
- [13] Hohenberg, P., Kohn W., “Inhomogeneous electron gas”, *Phys. Rev.*, 136(3b),864-875 (1964).
- [14] Kohn, W., Sham, L. J., “Self consistent equations including Exchange and correlation effects”, *Phys. Rev.A*, 140: 1133-1138 (1965).

- [15] Becke, A.D., "Density functional Exchange energy approximation with correct asymptotic behaviour", *Physical Rev.A*, 38, 3098-3112 (1988).
- [16] 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).
- [17] 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).
- [18] Veszpremi, T., Feher, M., "Quantum Chemistry: Fundamentals to Applications", Kluwer Academic, New York, 76-195 (1999).
- [19] İnternet: Specifying the geometry of molecules, http://chemweb.ucc.ie/courses/RPB/CM3109/09_06_L2.doc (2005).
- [20] Şafak, Y., "2-Fenilfuran Molekülünün Yapısal, Elektronik Ve Çizgisel Olmayan Optik Özelliklerinin Teorik İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007
- [21] Gill, P. M., W., "DFT, HF and self consistent field", *Enc. Of Comp. Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., New York, 65-87(1996).
- [22] Bastiansen, O., Fernholt, L., Cyvin, B.N., Cyvin, S.J., Samdal, s., Almenningen, A., "Structure and barrier of internal rotation of biphenyl derivatives in the gaseous state. Part 3", *J. Mol. Struc.*, 128: 59-69 (1985).
- [23] 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*, 120-160 (1984).

- [24] Basshard, Ch., Suttur, K., Pretre, Ph., Flörsheimer, M., Kaatz, P., and Günter, P. “Organic Nonlinear Optical Materials”, *Institute of Quantum Electronics ETH-Hönggerberg HPF, Gordon and Breach Publishers, Switzerland*, 1-18 (1990).
- [25] Koch, W., Holthausen, M. C., “A Chemist Guide to Density Functional Theory”, *Wiley-VCH*, 176-177 (2001).
- [26] Uğurlu, G., “3-Feniltiyofen Molekülü Ve Florlu Türevlerinin Yapısal Parametreleri, Elektronik Ve Lineer Olmayan Optik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi”, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006
- [27] Simons, J., “An Introduction to Theoretical Chemistry”, Cambridge, Utah, 188-191 (2003).
- [28] Öztürk, T., “2-Fenilfuran Molekülü İle Klorlu Ve Florlu Türevlerinin Yapısal Parametreleri, Elektronik Ve Lineer Olmayan Optik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009
- [29] Duarte, H.A., Dos Santos, H.F., Rocha, W.R., De Almeida, W.B., “Improved quantum mechanical study of the potential energy surface for the bithiophene molecule”, *J. Chem. Phys.*, 113(10): 4206-4215 (2000).
- [30] Hinchliffe, A., Soscun M.H.J., “Ab initio studies of the dipole polarizabilities of conjugated molecules. Part 2. Monocyclic azines”, *J.Mol. Struct.*, 304: 109-120 (1994).
- [31] De Oliveira, M.A., Dos Santos, F., De Almeida, W.B., “Structure and torsional potential of p-phenylthiophene : a theoretical comparative study”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2: 3373-3380 (2000).
- [32] Liu, Y., Ma, H., Xu, H., Sun, J., Han, K., “Study of the Molecular Configuration and the Dipole Moment in Fluorinated Liquid Crystals”, *Inter. J. Quant. Chem.*, 102: 415-421 (2005).

[33] Lee, S.Y., "Molecular Structure and Vibrational Spectra of Biphenyl in the Ground and the lowest Triplet States. Density Functional Theory Study", *Bull. Korean chem. Soc.*, 19(1): 93-98 (1998).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Özlem KERDİĞE

Doğum Yeri : KARS

Doğum Tarihi : 01.04.1985

Yabancı Dili : İngilizce

e-mail: fizikci16@mynet.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Bursa Çınar Lisesi 1998/2001

Lisans : Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü 2005/2009

Yüksek Lisans: Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Atom Ve Moleküler Fiziği Anabilim Dalı 2009/2011

