

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI STİLBAZOLYUM TÜREVLERİNİN YAPISAL,
SPEKTROSKOPİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Nazmiye ÖNER

Fizik Anabilim Dalı

ARALIK 2024

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI STİLBAZOLYUM TÜREVLERİNİN YAPISAL,
SPEKTROSKOPİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Nazmiye ÖNER

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Adil BAŞOĞLU

ARALIK 2024

Nazmiye ÖNER tarafından hazırlanan “ Bazı Stilbazolyum Türevlerinin Yapısal, Spektroskopik ve Optik özelliklerinin incelenmesi” adlı tez çalışması 30.12.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı :	Prof. Dr. Arslan ÜNAL Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Erdoğan TARCAN Kocaeli Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. İlkay ŞİŞMAN Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Davut AVCI Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Adil BAŞOĞLU (Danışman) Sakarya Üniversitesi	



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “BAZI STİLBAZOLYUM TÜREVLERİNİN YAPISAL, SPEKTROSKOPİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(17/02/2025)

Nazmiye ÖNER





Güzel kızım Bilge'ye



TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca deneyim ve bilgisinden yararlandığım, çalışmalarımda ve tezin hazırlanmasında desteğini esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Adil BAŞOĞLU 'na teşekkürlerimi sunarım.

Doktora eğitimim ve tez hazırlama sürecim boyunca desteğini esirgemeyen tüm arkadaşlarıma ve hocalarıma Prof. Dr. Yusuf ATALAY, Prof. Dr. Davut AVCI ve Prof. Dr. Ömer TAMER'e teşekkürü borç bilirim. Ayrıca güzel kızım Bilge ALBAYRAK 'a sabrı ve bana güç veren gülümsemesi için minnettarım.



Nazmiye ÖNER



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SİMGELER	xv
TABLO LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Literatür Özeti	5
2.2. Kızılötesi Spektroskopisi	6
Temel yapı ve grup titreşimleri	7
2.3] Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi	8
2.4. Ultraviyole- Görünür (UV-Vis) Absorpsiyon Spektroskopisi	8
3. MOLEKÜLER HESAPLAMA YÖNTEMLERİ	11
3.1. Yarı Deneysel Moleküler Hesaplama Yöntemleri	11
3.2. Ab-Initio Moleküler Hesaplama Yöntemleri	11
3.2.1. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi	12
3.2.2. Born-Oppenheimer yaklaşımı	12
3.2.3. Elektron yoğunluğu	13
3.2.4. Hohenberg–Kohn teoremi	14
3.2.5. Kohn-Sham teoremi	14
3.2.6. Değiş Tokuş-Korelasyon fonksiyoneli	15
3.2.7. Karma yoğunluk fonksiyonları	17
3.2.8. Temel setler	18
4. MATERYAL VE YÖNTEMLER	25
4.1. Stilbazolyum Tuzları	25
4.2. Yapılan Hesaplamalar	25
4.3. Gaussian ve GaussView	33
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	35
5.1. Kararlı Yapı ve Geometrik Parametreler	35
5.2. Titreşim Spektrumu	59
5.3. Nükleer (Çekirdek) Manyetik Rezonans	76
5.4. Doğal Bağ Orbital (NBO) Analizi	86
5.5. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Yüzeyleri	90
5.6. Moleküler Sınır Yörüngeleri (FMOs)	92
5.7. Optiksel ve Dielektriksel Özellikler	97
5.8. Kutuplanabilirlik ve Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Özellikler	116
6. SONUÇ ve ÖNERİLER	123

KAYNAKLAR.....	129
ÖZGEÇMİŞ.....	141



KISALTMALAR

DFT	: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
EC	: Elektron Korelasyonu
ECP	: Etkin Çekirdek Potansiyeli
FMO	: Sınır Moleküler Orbital
GGA	: Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı
GTO	: Gaussian Tipi Orbital
HF	: Hatree-Fock
HOMO	: En Yüksek Dolu Molekül Orbital
IR	: Kızılötesi
LDA	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
LP	: Eşleşmemiş elektron
LUMO	: En Düşük Boş Molekül Orbital
MEP	: Moleküler Elektrostatik Potansiyel
NBO	: Doğal Bağ Orbital
NLO	: Doğrusal Olmayan Optik
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
PES	: Potansiyel Enerji Yüzeyleri
pNA	: Paranitroanilin
SELF	: Yüzeysel Enerji Kaybı
STO	: Slater Tipi Orbital
TMS	: Tetra Metil Silian
UV	: Ultraviyole
VELF	: Hacimsel Enerji Kaybı
WDD	: Wemple-Didomenico Dispersiyonu



SİMGELER

A	: Soğurma (absorbans)
c	: Işık hızı
$\hat{H}$	: Hamiltoniyen
h	: Planck sabiti
$\hbar$	: Planck sabiti/ 2π
$\langle\gamma\rangle$	: İkinci mertebeden yüksek kutuplanabilirlik
k	: Kayıp faktörü
λ	: Dalga boyu
μ	: Dipol moment
n	: Kırılma indisi
ρ	: Elektron yoğunluğu
R	: Yansıma
S	: Kimyasal yumuşaklık
T	: Geçirgenlik
V	: Potansiyel
χ	: Elektronegatiflik
$\chi^{(1)}$	: Birinci mertebeden doğrusal duyarlılık
$\chi^{(3)}$	: Üçüncü mertebeden doğrusal olmayan duyarlılık
$\langle\alpha\rangle$	: Kutuplanabilirlik
β	: Düzlem içi bükülme titreşimleri
$\langle\beta\rangle$	: Birinci mertebeden yüksek kutuplanabilirlik
γ	: Düzlem dışı bükülme titreşimleri.
ε	: Dielektrik sabiti
η	: Kimyasal sertlik
π	: pi sayısı
ψ	: Dalga fonksiyonu
τ	: Kıvrılma titreşimi
ν	: Gerilme titreşimi
Å	: Angstrom



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 5.1. DMPI molekülüne ait deneysel [4] ve teorik bağ uzunlukları(Å), bağ açıları(°) ve düzlem açıları(°).	38
Tablo 5.2. 3ETSI molekülüne ait deneysel [26] ve teorik bağ uzunlukları(Å), bağ açıları(°) ve düzlem açıları(°).	44
Tablo 5.3. 4MESI molekülüne ait deneysel [27] ve teorik bağ uzunlukları(Å), bağ açıları(°) ve düzlem açıları(°).	49
Tablo 5.4. DEASI molekülüne ait deneysel [157] ve teorik bağ uzunlukları(Å), bağ açıları(°) ve düzlem açıları(°).	55
Tablo 5.5. DMPI molekülünün titreşim modları	61
Tablo 5.6. 3ETSI molekülünün titreşim modları.....	65
Tablo 5.7. 4MESI molekülünün titreşim modları.	69
Tablo 5.8. DEASI molekülünün titreşim modları.	73
Tablo 5.9. DMPI molekülüne ait ¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri (ppm)	76
Tablo 5.10. DMPI molekülüne ait ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri (ppm)	78
Tablo 5.11. 3ETSI molekülüne ait ¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri (ppm).....	79
Tablo 5.12. 3ETSI molekülüne ait ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri (ppm).....	80
Tablo 5.13. 4MESI molekülüne ait ¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri (ppm)	81
Tablo 5.14. 4MESI molekülüne ait ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri (ppm).....	82
Tablo 5.15. DEASI molekülüne ait ¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri (ppm)	83
Tablo 5.16. DEASI molekülüne ait ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri (ppm)	85
Tablo 5.17. DMPI molekülüne ait teorik NBO değerleri.	86
Tablo 5.18. 3ETSI molekülüne ait teorik NBO değerleri.	87
Tablo 5.19. 4MESI molekülüne ait teorik NBO değerleri.	88
Tablo 5.20. DEASI molekülüne ait teorik NBO değerleri.	89
Tablo 5.21. DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerine ait optik parametreler.	111
Tablo 5.22. DMPI, 3ETSI, pNA ve KDP moleküllerine ait doğrusal olmayan optik özellikleri.....	121
Tablo 5.23. 4MESI, DEASI, pNA ve KDP moleküllerine ait doğrusal olmayan optik özellikleri.....	122



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Organik moleküller için elektronik geçişler.	9
Şekil 3.1. Jacob merdiveni [61].	16
Şekil 3.2. GTO ve STO dalga fonksiyonlarının uzaklığa bağlı değişimi [77].	20
Şekil 3.3. Üç adet GTO dalga fonksiyonundan bir STO dalga fonksiyonu oluşumu [77].	21
Şekil 5.1. DMPI molekülüne ait (a) B3LYP/LANL2DZ ile elde edilen teorik geometrik yapı (b) Deneysel geometrik yapı [4].	36
Şekil 5.2. 3ETSI molekülüne ait (a) B3LYP/LANL2DZ yöntemi ile elde edilen teorik geometrik yapı. (b) Deneysel geometrik yapı [26].	42
Şekil 5.3. 4MESI molekülüne ait (a) B3LYP/LANL2DZ yöntemi ile elde edilen teorik geometrik yapı. (b) Deneysel geometrik yapı [27].	47
Şekil 5.4. DEASI molekülüne ait (a) B3LYP/LANL2DZ yöntemi ile elde edilen teorik geometrik yapı. (b) Deneysel geometrik yapı [29].	53
Şekil 5.5. DMPI molekülünün deneysel [4] ve teorik IR spektrumu.	59
Şekil 5.6. 3ETSI molekülünün deneysel [26] ve teorik IR spektrumu.	63
Şekil 5.7. 4MESI molekülünün deneysel [28] ve teorik IR spektrumu.	68
Şekil 5.8. DEASI molekülünün deneysel [29] ve teorik IR spektrumu.	72
Şekil 5.9. DMPI molekülüne ait B3LYP/LANL2DZ ile elde edilen teorik MEP yüzey görüntüsü.	90
Şekil 5.10. 3ETSI molekülüne ait B3LYP/LANL2DZ ile elde edilen teorik MEP yüzey görüntüsü.	91
Şekil 5.11. 4MESI molekülüne ait B3LYP/LANL2DZ ile elde edilen teorik MEP yüzey görüntüsü.	91
Şekil 5.12. DEASI molekülüne ait B3LYP/LANL2DZ ile elde edilen teorik MEP yüzey görüntüsü.	92
Şekil 5.13. DMPI molekülüne ait B3LYP/LANL2DZ ile elde edilen HOMO-LUMO enerji değerleri ve enerji band aralığı.	93
Şekil 5.14. 3ETSI molekülüne ait B3LYP/LANL2DZ ile elde edilen HOMO-LUMO enerji değerleri ve enerji band aralığı.	94
Şekil 5.15. 4MESI molekülüne ait B3LYP/LANL2DZ ile elde edilen HOMO-LUMO enerji değerleri ve enerji band aralığı.	95
Şekil 5.16. DEASI molekülüne B3LYP/LANL2DZ ile elde edilen HOMO-LUMO enerji değerleri ve enerji band aralığı.	96
Şekil 5.17. (a) DMPI molekülüne ait, (b) 3ETSI molekülüne ait, (c) 4MESI molekülüne ait ve (d) DEASI molekülüne ait teorik ve deneysel soğurma spektrumları.	98
Şekil 5.18. (a) DMPI molekülüne ait, (b) 3ETSI molekülüne ait, (c) 4MESI molekülüne ait ve (d) DEASI molekülüne ait teorik ve deneysel yüzdelik geçirgenlik spektrumları.	99

Şekil 5.19.	(a) DMPI molekülüne ait, (b) 3ETSI molekülüne ait, (c) 4MESI molekülüne ait ve (d) DEASI molekülüne ait teorik ve deneysel yüzdelik yansıma spektrumları.	100
Şekil 5.20.	(a) DMPI molekülüne ait, (b) 3ETSI molekülüne ait, (c) 4MESI molekülüne ait ve (d) DEASI molekülüne ait teorik ve deneysel soğurma katsayıları.	101
Şekil 5.21.	(a) DMPI molekülüne ait, (b) 3ETSI molekülüne ait, (c) 4MESI molekülüne ait ve (d) DEASI molekülüne ait teorik molar soğurmaları.	102
Şekil 5.22.	(a) DMPI molekülüne ait, (b) 3ETSI molekülüne ait, (c) 4MESI molekülüne ait ve (d) DEASI molekülüne ait teorik ve deneysel $(\alpha E)^2$ -E eğrileri.	103
Şekil 5.23.	(a) DMPI molekülüne ait, (b) 3ETSI molekülüne ait, (c) 4MESI molekülüne ait ve (d) DEASI molekülüne ait teorik ve deneysel $\ln \alpha$ -E grafikleri.	104
Şekil 5.24.	(a) DMPI molekülüne ait, (b) 3ETSI molekülüne ait, (c) 4MESI molekülüne ait ve (d) DEASI molekülüne ait teorik ve deneysel kırılma indisleri.	105
Şekil 5.25.	(a) DMPI molekülüne ait, (b) 3ETSI molekülüne ait, (c) 4MESI molekülüne ait ve (d) DEASI molekülüne ait teorik ve deneysel sönüm katsayısı eğrileri.	107
Şekil 5.26.	(a) DMPI molekülüne ait, (b) 3ETSI molekülüne ait, (c) 4MESI molekülüne ait ve (d) DEASI molekülüne ait teorik ve deneysel $1/(n^2-1)$ - E^2 grafiği.	108
Şekil 5.27.	(a) DMPI molekülüne ait, (b) 3ETSI molekülüne ait, (c) 4MESI molekülüne ait ve (d) DEASI molekülüne ait teorik ve deneysel optik iletkenlikler.	109
Şekil 5.28.	(a) DMPI molekülüne ait, (b) 3ETSI molekülüne ait, (c) 4MESI molekülüne ait ve (d) DEASI molekülüne ait teorik ve deneysel gerçek dielektrik sabitleri.	112
Şekil 5.29.	(a) DMPI molekülüne ait, (b) 3ETSI molekülüne ait, (c) 4MESI molekülüne ait ve (d) DEASI molekülüne ait teorik ve deneysel sanal dielektrik sabitleri.	113
Şekil 5.30.	(a) DMPI molekülüne ait, (b) 3ETSI molekülüne ait, (c) 4MESI molekülüne ait ve (d) DEASI molekülüne ait teorik ve deneysel dielektrik kayıp faktörleri.	114
Şekil 5.31.	DMPI molekülüne ait teorik ve deneysel (a) Yüzeysel enerji kaybı, (b) hacimsel enerji kaybı.	114
Şekil 5.32.	3ETSI molekülüne ait teorik ve deneysel (a) Yüzeysel enerji kaybı, (b) hacimsel enerji kaybı.	115
Şekil 5.33.	4MESI molekülüne ait teorik ve deneysel (a) Yüzeysel enerji kaybı, (b) hacimsel enerji kaybı.	115
Şekil 5.34.	DEASI molekülüne ait teorik ve deneysel (a) Yüzeysel enerji kaybı, (b) hacimsel enerji kaybı.	115

BAZI STİLBZOLYUM TÜREVLERİNİN YAPISAL, SPEKTROSKOPİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu tez çalışmasında stilbazolyum türevleri olan 2-[2- (2,4-dimetoksi-fenil) -vinil] -1-etil-piridinyum iyodür (DMPI), (E) -4- (3-etoksi-2-hidroksistiril) -1-metil piridinyum iyodür (3ETSI), 2-[2-(4-metoksi-fenil)-vinil]-1-metilstilbazolyum iyodür (4MESI) ve 2-[2-(4-Dietilamino-fenil)-vinil]-1-metil-piridinyum iyodür (DEASI) molekülleri üzerine yoğunluk fonksiyoneli teorisi (YFT/DFT) kullanılarak teorik hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Ayrıca moleküllerin optiksel özellikleri hem teorik hem de deneysel veriler ışığında incelenmiştir. Tüm teorik hesaplamalar Gaussian 09 Revision D.01 paket programı kullanılarak yapılmıştır.

Bu çalışmada öncelikle teorik olarak moleküllerin kararlı enerji durumundaki yapıları B3LYP/LANL2DZ ve HSEH1PBE/LANL2DZ seviyeleri kullanılarak elde edildi. Bu kararlı yapıdaki moleküllerin kızılötesi bölgedeki teorik titreşim frekansları hesaplandı ve PED analizleri yapılarak deneysel frekanslar ile uyumları incelendi. Bunun devamında HOMO ve LUMO enerji değerleri, yasak enerji aralıkları, elektronegatiflik, kimyasal sertlik ve yumuşaklık parametreleri elde edildi.

İncelenen moleküllerin daha önce gerçekleştirilen deneysel çalışmalarında ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR spektrumları DMSO- d_6 çözücü içerisinde elde edilmiştir. Bu nedenle moleküller B3LYP/LANL2DZ ve HSEH1PBE/LANL2DZ teorik yöntemleriyle DMSO çözücü etkisinde tekrar optimize edilerek ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri hesaplandı ve deneysel sonuçlar ile karşılaştırıldı. Bu kimyasal kayma değerleri TMS molekülünün DMSO çözücü etkisinde aynı metot ve set ile hesaplanan değerlerine göre elde edildi.

B3LYP/LANL2DZ ve HSEH1PBE/LANL2DZ seviyelerinde yapılan hesaplamalarda moleküllerdeki yük geçiş hareketinin varlığı Doğal Bağ Orbital (NBO) analizi yapılarak doğrulandı. Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzey haritası hesaplamalarında, en yüksek negatif potansiyel bölge elektronegatif iyot (I) atomu etrafında bulunurken, pozitif potansiyel bölge CH_3 gruplarının H atomu etrafında bulunduğu görüldü.

Malzemelerin yasak enerji band aralığı, soğurma katsayısı, kırılma indisi, sönüm katsayısı, dielektrik sabiti ve kayıp faktörü gibi optik özellikleri geçirgenlik, soğurma ve yansıma spektrumları ile elde edilmektedir. Moleküllerin literatürdeki deneysel çalışmaları incelendiğinde DMPI ve 3ETSI bileşiklerinin katı fazında geçirgenlik spektrumlarının, DEASI ve MESI bileşiklerinin metanol çözücü içerisindeki soğurma spektrumlarının olduğu görüldü. Temel optik denklemler kullanılarak deneysel soğurma, geçirgenlik ve yansıma spektrumları elde edildi. Daha sonra moleküllerin teorik olarak molar soğurmalarına ait spektrumlar elde edildi. Bu spektrumlar DMPI ve 3ETSI molekülleri için gaz fazında hesaplanırken DEASI ve MESI molekülleri için metanol çözücü etkisinde hesaplandı. Buradan deneysel soğurma spektrumlarına göre normalize edilerek sırasıyla teorik soğurma spektrumları da oluşturuldu. Tekrar temel

optik denklemler kullanılarak teorik geçirgenlik ve yansımaya spektrumları da elde edildi. DMPI ve 3ETSI moleküllerin literatürdeki deneysel çalışmalarında yasak enerji band aralıkları Tauc yöntemiyle bulunurken DEASI ve 4MESI molekülleri için bir işlem yapılmamıştır. Bu çalışmada DEASI ve MESI moleküllerinin deneysel band aralıkları ve tüm moleküllerin teorik band aralıkları da benzer şekilde Tauc yöntemi ile hesaplandı. Teorik olarak hesaplanan enerji band aralıklarının deneysel band aralık değerlerine çok yakın olduğu tespit edildi.

Bununla birlikte deneysel çalışmalarda diğer optiksel özellikler üzerine hiçbir inceleme gerçekleştirilmemiştir. Dolayısıyla önceki deneysel çalışmalarda ve buradaki teorik hesaplamalarda bulunan geçirgenlik ve yansımaya spektrumları kullanılarak diğer optiksel özelliklerin spektrumları da elde edildi. Ayrıca yapısal düzensizlik ve kusurların derecesini gösteren Urbach enerjisi logaritmik soğurma katsayısına ait grafiklerinden hesaplandı. Wemple-DiDomenico modeline göre dispersiyon ve osilatör enerjileri bulundu. Teorik enerji değerleri incelendiğinde deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu görüldü. Bu enerji değerlerinden ışık ve malzeme etkileşimde önemli olan optiksel momentler de hesaplandı. Moleküllerin optiksel iletkenlik özellikleri, kırılma indisi ve soğurma katsayısı parametrelerinden yararlanarak incelendi. Moleküllerin kırılma indisleri ve sönüm katsayıları kullanılarak dielektrik parametreleri elde edildi. Yüzey ve hacim enerji kaybı fonksiyonları bir malzemeden geçen elektronlar için enerji kaybı oranını ifade eden önemli niceliklerdir. Bu parametreler dielektrik sabitinin gerçek ve sanal kısım spektrumlarından bulundu.

Zayıf Van der Waals kuvvetleri ve konjuge π elektronları ile hidrojen bağı nedeniyle iyonik organik malzemeler mükemmel NLO özelliklere sahiptir. Stilbazolyum türevleri güçlü molekül içi yük geçişi özelliği sayesinde belirgin bir üçüncü dereceden NLO kapasitesine sahiptir. Deneysel çalışmalarda 3ETSI bileşiği hariç diğerlerinin kutuplanabilirlik özellikleri dielektrik ölçümle belirlenmiştir. Sonrasında Penn ve Clausius-Mossotti eşitlikleri kullanılarak sadece DMPI bileşiği için kutuplanabilirlik değerleri elde edilmiştir. Bu tez çalışmasında önceki deneysel ölçümlere dayanarak ve aynı eşitlikleri kullanarak 4MESI ve DEASI bileşiklerine ait kutuplanabilirlik değerlerini de bulundu. Bunlara ek olarak tüm bileşikler için deneysel kırılma indisinin 633 nm'deki değerine göre Lorenz-Lorentz eşitliğinden de kutuplanabilirlik değerleri hesaplandı. Ayrıca deneysel sonuçlarla kıyaslamak için HSEH1PBE/LANL2DZ ve B3LYP/LANL2DZ seviyelerinde teorik kutuplanabilirlik değerleri hesaplandı. Deneysel çalışmalarda DMPI ve 3ETSI bileşiği için Z-Tarama tekniğiyle doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri incelenirken 4MESI ve DEASI bileşiği için yapılmamıştır. Z-tarama tekniği ile DMPI ve 3ETSI bileşiklerinin doğrusal olmayan kırılma indisi, üçüncü dereceden optik duyarlılık ve ikinci dereceden yüksek kutuplanabilirlik değerleri bulunmuştur. Bu tez çalışmasında tüm bileşikler için teorik olarak HSEH1PBE/LANL2DZ ve B3LYP/LANL2DZ seviyelerinde ikinci dereceden yüksek kutuplanabilirlik hesaplandı. Daha sonra bu teorik sonuçları kullanarak ve Z-Tarama tekniğindeki formüllerden yararlanarak sırasıyla üçüncü dereceden optik duyarlılıklar ve doğrusal olmayan kırılma indisleri hesaplandı.

Bileşiklerin kutuplanabilirlik ve NLO parametrelerinin deneysel ve teorik sonuçları prototip bileşik olarak kullanılan paranitroanilin (pNA) ve potasyum dihidrojen fosfat (KDP) moleküllerinin değerlerinden büyüktür. Dolayısıyla bu moleküller, optik iletişim, lazer teknolojisi, optoelektronik, fotonik gibi NLO uygulamaları için umut verici bir adaydır. Farklı tekniklerle yapılan deneysel çalışmaların sonucunda görüldüğü gibi teorik hesaplamalardan da stilbazolyum türevi DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin iyi bir NLO malzemesi olduğu ortaya çıkarıldı.

INVESTIGATION OF STRUCTURAL, SPECTROSCOPIC AND OPTICAL PROPERTIES OF SOME STILBAZOLIUM DERIVATIVES

SUMMARY

In this thesis, theoretical investigations have been carried out on stilbazolium derivatives 2-[2-(2,4-dimethoxy-phenyl)-vinyl]-1-ethyl-pyridinium iodide (DMPI), (E)-4-(3-ethoxy-2-hydroxystyryl)-1-methyl pyridinium iodide (3ETSI), 2-[2-(4-methoxy-phenyl)-vinyl]-1-methylstilbazolium iodide (4MESI) and 2-[2-(4-Diethylamino-phenyl)-vinyl]-1-methyl-pyridinium iodide (DEASI) molecules using density functional theory (DFT). Furthermore, the optical properties of the molecules have been analyzed with the use of both theoretical and experimental data. All theoretical calculations were performed using Gaussian 09 Revision D.01 package program.

In this study, the optimized structures of molecules on the ground state were obtained theoretically using B3LYP/LANL2DZ and HSEH1PBE/LANL2DZ levels. Theoretical vibration frequencies of the optimized molecular structure were calculated in the infrared region and PED analyses were performed. Additionally, the compatibility between the theoretical and experimental frequencies was examined. Subsequently, the HOMO (highest occupied molecular orbital) and LUMO (lowest occupied molecular orbital) energies, as well as the energy band gaps, electronegativity, chemical hardness, and softness parameters were obtained.

In previous experimental investigations, the ^{13}C -NMR and ^1H -NMR spectra of DMPI, 3ETSI, 4MESI, and DEASI were studied in DMSO- d_6 solvent. Consequently, the molecules were re-optimized in the DMSO solvent effect using the B3LYP/LANL2DZ and HSEH1PBE/LANL2DZ theoretical methods. The ^{13}C -NMR and ^1H -NMR chemical shift values were then calculated and compared with the experimental results. These chemical shift values were obtained according to the values calculated with the same method and set in DMSO solvent effect of TMS (tetramethylsilane) molecule.

The calculations performed at B3LYP/LANL2DZ and HSEH1PBE/LANL2DZ levels have confirmed the existence of charge transfer motion in molecules through Natural Bonding Orbital (NBO) analysis. The molecular electrostatic potential (MEP) surface map provides information about the electronic density in a region, leading to its use in determining possible hydrogen bond interactions and potential interaction areas around a molecule. The calculations revealed that the region exhibiting the highest negative potential was centered around the electronegative iodine (I) atom, while the positive potential region was centered around the hydrogen atom of the CH_3 groups.

In the ultraviolet-visible region, the optical band gap, absorption coefficient, refractive index, extinction coefficient, dielectric constant, and loss factor of materials are essential parameters for optical applications in technology. To determine these properties, the examination of transmittance, absorption, and reflection spectra is necessary. According to the experimental studies of the molecules in the literature, DMPI and 3ETSI have transmittance spectra in solid phase, while DEASI and MESI have absorption spectra in methanol solvent. The experimental absorption, transmittance, and reflection spectra were obtained using fundamental optical equations.

The molar absorption coefficient spectra have been obtained by means of theoretical calculations in the ultraviolet-visible region. These spectra were calculated in the gas phase for DMPI and 3ETSI, and in the effect of methanol solvent for DEASI and MESI. Thereafter, theoretical absorption spectra were produced by normalizing them according to the experimental absorption spectra, respectively. Theoretical transmittance and reflection spectra were also determined using the basic optical equations.

The optical band gaps of DMPI and 3ETSI were determined by the Tauc method in previous experimental studies; however, no similar studies were reported for DEASI and MESI. In this study, the experimental optical band gaps of DEASI and MESI and the theoretical optical band gaps of all molecules were calculated by the Tauc method. It was found that the theoretically calculated optical band gaps were in close agreement with the experimental ones.

However, experimental studies have not yet investigated other optical properties. Accordingly, the spectra of these other optical properties were obtained using the transmittance and reflection spectra found in previous experimental studies and theoretical calculations. The Urbach energy, indicative of structural irregularity and defectiveness, was calculated from the graphs of the logarithmic absorption coefficient. The dispersion and oscillator energies were determined according to the Wemple-DiDomenico model. The compatibility of theoretical energy values with the experimental results was observed.

The optical moments, which play a pivotal role in the interaction between light and material, were also obtained from these calculated energies. Optical conductivity, a critical parameter in the material sciences, is determined by the refractive index and the absorption coefficient. The examination of optical conductivity properties was carried out by using these parameters.

The dielectric constant of a material is comprised of two parts: real and imaginary. The real part of the dielectric constant is indicative of the material's capacity for energy storage, while the imaginary part is indicative of the energy loss in the medium. These dielectric parameters were calculated using the refractive index and extinction coefficient. The surface and volume energy loss functions are important quantities that express the rate of energy loss for electrons passing through a material. These parameters are determined using the real and imaginary part spectra of the dielectric constant.

Due to their high second-harmonic generation efficiency and transparency in the ultraviolet-visible region, organic nonlinear optical (NLO) materials are essential for many optoelectronic and photonic applications, thus increasing interest in high second-order nonlinear optical materials. Ionic organic materials exhibit excellent NLO properties due to weak Van der Waals forces and hydrogen bonding with π conjugated

electrons. Among the various types of organic crystals that have been studied to the present, stilbazolium salts have been found to be the most effective and are of great interest for NLO and terahertz applications.

A notable property of stilbazolium derivatives is their strong Coulomb interactions and high dipole-dipole interaction between the stilbazolium cation and the counter anion, resulting from the delocalized π -electron system. Additionally, these derivatives exhibit a significant third-order NLO capacity, due to their strong intramolecular charge transfer property. For this purpose, DMPI, 3ETSI, 4MESI, and DEASI molecules were synthesized and crystal growth was performed in experimental studies in literature. Then, their spectroscopic, electrical, mechanical, thermal, linear, and nonlinear optical properties were experimentally investigated. As a result of these studies, it was determined that the compounds are suitable for optoelectronic and NLO applications due to their transparency in the visible region and low dielectric loss.

In the experimental studies, the polarizability properties of all compounds except 3ETSI were determined by dielectric measurement. Subsequently, applying the Penn and Clausius-Mossotti equations, polarizability values were obtained for only the DMPI. In this thesis, polarizability values for 4MESI and DEASI are also reported, based on experimental measurements and the same equations. Furthermore, polarizability values for all compounds were calculated from the Lorenz-Lorentz equation according to the experimental refractive index at 633 nm. Theoretical polarizability values were also calculated at the HSEH1PBE/LANL2DZ and B3LYP/LANL2DZ levels to compare with the experimental results.

In experimental studies, the nonlinear optical (NLO) properties of DMPI and 3ETSI were investigated by Z-scan technique, while the investigation of 4MESI and DEASI compounds was lacking. The Z-scan technique was used to determine the nonlinear refractive index, third-order optical susceptibility, and second-order high polarizability values of DMPI and 3ETSI. In this thesis, the second-order high polarizability at the HSEH1PBE/LANL2DZ and B3LYP/LANL2DZ levels were theoretically calculated for all compounds. Then, using these theoretical results and applying the formulas in the Z-Scan technique, the third-order optical susceptibilities and nonlinear refractive index were calculated, respectively.

A comparison of the experimental and theoretical results of the polarizability and NLO parameters of the compounds reveals that these values greater than the values of paranitroaniline (pNA) and potassium dihydrogen phosphate (KDP), which are commonly used as prototype compounds. As a result, these compounds are considered promising candidates for a variety of fields, such as integrated photonics, electro-optical modulation, optical communication, high-speed optical information processing, laser technology, optoelectronics, photonics, terahertz, and NLO applications. Theoretical calculations have indicated that the stilbazolium derivatives DMPI, 3ETSI, 4MESI, and DEASI have the potential to exhibit good NLO properties, as observed in previous experimental studies utilizing dielectric measurement and Z-Scan techniques.



1. GİRİŞ

Günümüzde gerçekleştirilen teknolojik çalışmalar ve deneyler ışığa oldukça hızlı tepki gösterebilen malzemelerin karakterize edilebilmesi için optik bilimi ile iş birliğine ihtiyaç duymaktadır. Optik biliminin ana konusu, ışığı ve ışığın madde ile etkileşimidir. Optik biliminin gelişmesi, üretilen cihazların mevcut fonksiyonlarını tam verimle yerine getirebilmesini ve gösterilen etkilere minimum süre içerisinde cevap verebilmesini sağlamıştır. Bu nedenle, günümüzde geniş bir uygulama alanı yelpazesine sahip, optiğin bir dalı olan doğrusal olmayan optik bilimi ortaya çıkmıştır. Genel bir ifadeyle doğrusal olmayan optik, yüksek şiddetli ışık ile malzemelerin (kırılma, yansıma, soğurma gibi) optik özelliklerinin değiştirilmesi olaylarını inceleyen bilim dalıdır.

Doğrusal olmayan optik alanındaki ilk çalışmalar 1875'te Kerr tarafından gerçekleştirilmiştir. Kerr bazı malzemelerde kırılma indisinin, uygulanan elektrik alanının genliğinin karesi ile ilişkili olduğunu ortaya koymuştur [1]. 1960'ta lazerin icadı, doğrusal olmayan optik alanındaki araştırmaların hızını arttırmıştır. Böylece, doğrusal olmayan optik özellikler gösteren malzemeler geliştirilmeye devam edilmiştir [2].

Araştırmacılar, doğrusal olmayan optik çalışmalarını ilk olarak inorganik malzemeler üzerinde gerçekleştirmişlerdir. Organik doğrusal olmayan optik malzemeler sahip olduğu düşük dielektrik sabiti, yüksek elektron-optik katsayısı, ultra hızlı-büyük doğrusal olmayan optik özellik, saf elektronik tepki özelliği, daha kolay imalat ve tasarımlarda sınırlamayı minimize etmesi gibi birçok avantajından ötürü inorganik doğrusal olmayan optik malzemelere göre sentez ve optik cihaz uygulamalarında daha iyidir [3–8]. İyonik organik materyaller Van der Waals kuvvetlerine ve π konjuge elektronlu hidrojen bağlarına sahiptir [4, 9]. Ayrıca, organik materyaller düşük lazer kaynaklı hasar eşik (low laser-induced damage threshold) enerjisine sahiptir. Böylece, mükemmel doğrusal olmayan optik özellikler gösterirler. Bilindiği gibi, π konjuge elektronların artışı molekülde doğrusal olmayan optik özelliği de arttırmaktadır [10, 11].

UV-Görünür bölgesinde yüksek ikinci harmonik üretim verimliliği ve şeffaflığa sahip organik NLO kristaller; yarı iletkenlerin, süper iletkenlerin ve doğrusal olmayan optik cihazların birçok uygulamasında gerekli materyallerdir [12, 13]. Ayrıca, elektron-optik modülasyonu, entegre fotonik, yüksek hızlı bilgi işleme ve Terahertz (THz) dalga üretimi ve tespiti sistemlerinde ikinci dereceden doğrusal olmayan optik özelliği yüksek malzemeler daha fazla tercih edilmektedir [3, 14–17]. Bu nedenle, doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri yüksek malzemelerin tasarımı, son yıllarda birçok araştırmacının büyük ilgisini çekmiştir [4, 18–21].

Yük transfer bileşikler elektromanyetik spektrumun UV-Görünür bölgesinde yeni bir soğurma bandının gözlenmesi ile karakterize edilmektedir. Bu band verici grubun yüksek yerleşmiş moleküler orbitalindeki bir elektronun alıcı grubun en düşük yerleşmemiş boş orbitale uyarılması sonucu ortaya çıkmaktadır [22]. Aynı zamanda molekül yapısında bulunan hidrojen bağlarının, molekülün doğrusal olmayan optik özelliklerinde önemli bir rol oynadığı bilinmektedir. π konjugeli sistemin her iki ucunun molekülün yapısına uygun elektron verici ve alıcı birer grup ile birleştirilmesi (koordine edilmesi), hem temel hal hem de uyarılmış durumlarda asimetrik yük dağılımını arttırılabilir. Bu durum doğrusal olmayan optik özellikleri arttırıcı bir etki yapar. Başka bir deyişle, moleküllerin doğrusal olmayan optik özellikleri asimetrik yük dağılımındaki gerekli artışı sağlayacak elektron verici ve alıcı grupları bağlayan yerleşmemiş π elektronlarının varlığı ile ölçülebilir [23].

Organik doğrusal olmayan optik materyaller arasında yer alan stilbazolyum tuzları, stilbazolyum katyonu ve anyon grubundan oluşmaktadır. Bu bileşikler, güçlü Coulomb etkileşimleri ve yerleşmemiş π elektronları aracılığıyla anyon ve katyon grupları arasında dipol-dipol etkileşimleri göstermektedir [24]. Ayrıca, molekül içi yük transferi geçişleri nedeniyle stilbazolyum türevlerinin üçüncü mertebeden doğrusal olmayan optik verimlilikleri oldukça yüksektir [4, 25]. Bu çalışmada, literatürde sentezlenmiş ve spektroskopik ile optik özellikleri deneysel olarak incelenmiş bazı stilbazolyum tuzlarının teorik analizi gerçekleştirilmiştir. Ele alınan bileşikler arasında K. Nivetha ve arkadaşları tarafından 2016 yılında sentezlenen 2-[2-(2,4-dimetoksi-fenil)-vinil]-1-etil-piridinyum iyodür (DMPI) [4], W. Madhuri ve arkadaşları tarafından 2017 yılında sentezlenen (E)-4-(3-etoksi-2-hidroksistiril)-1-metil piridinyum iyodür (3ETSI) [26], S. Kalainathan ve arkadaşları tarafından 2013 yılında sentezlenen 2-[2-(4-metoksi-fenil)-vinil]-1-metilstilbazolyum iyodür (4MESI)

[27, 28] ve K. Senthil ve arkadaşları tarafından 2014 yılında sentezlenen 2-[2-(4-dietilamino-fenil)-vinil]-1-metil-piridinyum iyodür (DEASI) [29], yer almaktadır. Bu bileşiklerin yapısal, elektronik, optik ve spektroskopik özellikleri teorik olarak detaylı bir şekilde incelenmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda, lazer teknolojileri ve diğer doğrusal olmayan optik uygulamalar için yeni ve geliştirilmiş materyallerin tasarımına katkı sağlanması hedeflenmektedir.





2. GENEL BİLGİLER

Genel olarak spektrum, dalga boyu veya dalga sayısı gibi ışığın bazı özelliklerine karşı ışık yoğunluğunun ölçümlerinin grafiğe dökülmesi olarak ifade edilebilir. Spektroskopi, ışık ve madde arasındaki etkileşimin incelenmesidir. Kızılötesi (IR), Raman, nükleer manyetik rezonans (NMR), ultraviyole-görünür bölge (UV-vis) spektroskopisi moleküler incelemede yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.1. Literatür Özeti

Stilbazolium tuzları, optoelektronik gibi uygulamalarda kullanılan organik malzemeler arasında sahip olduğu yüksek doğrusal olmayan optik özellikler sebebiyle dikkat çekicidir. Anyon ve katyon gruplarından oluşan yapıları ve düşük dielektrik sabiti gibi optik özelliklerinden dolayı, telekomünikasyondan tıbbi görüntülemeye kadar geniş bir uygulama alanına sahiptir [30, 31]. İlk olarak 1989 yılında Marder ve arkadaşları tarafından 43 farklı stilbazolyum molekülü sentezlenerek NMR ve UV spektroskopisi ve bazı doğrusal olmayan optik özellikleri incelenmiştir [32]. Bu moleküllerden 4-N,N-dimetilamino-N'-metilstilbazolyum p-toluensülfonat (DAST) yüksek doğrusal olmayan optik özelliği sebebiyle inorganik malzemelerden daha iyi performans gösteren referans bir malzeme haline gelmiştir [32, 33]. İlk keşfedilen stilbazolyum türevlerinin spektroskopik, doğrusal ve doğrusal olmayan optik özellikleri literatürdeki birçok çalışmanın konusu olmuştur [34–36]. Bilinen stilbazolyum türevlerinin detaylı incelemelerinin yanı sıra farklı tekniklerle yeni stilbazolyum türevlerinin sentezlenerek spektroskopik, optik ve elektriksel özelliklerinin ortaya konulması alana olan ilgiyi arttırmıştır [30, 31, 37]. Anyon yapısındaki küçük değişikliklerin doğrusal olmayan optik özellikler üzerindeki etkileri araştırılarak, ışığa hızlı cevap verebilen ve uyarlanabilirliği yüksek stilbazolyum tuzlarının elde edilmesi 20. yüzyıldan başlayıp günümüze kadar devam eden bir eğilimdir. S. Okada ve arkadaşları tarafından 2003 yılında, L. Mutter ve arkadaşları tarafından 2007 yılında yapılan çalışmalar anyon yapısında gerçekleştirilebilecek modifiyelerin belirlenmesinde kilit çalışmalar olmuştur [30, 31]. S. Kalainathan ve arkadaşları tarafından 2013 yılında 2-[2-(4-metoksi-fenil)-vinil]-1-metilstilbazolyum

iyodür (4MESI) sentezlenerek, optik ve spektroskopik özellikleri belirlenmiştir [27, 28]. K. Senthil arkadaşları tarafından 2014 yılında 2-[2-(4-Dietilamino-fenil)-vinil]-1-metil-piridinyum iyodür (DEASI) sentezlenerek, optik ve spektroskopik özellikleri çalışılmıştır [29]. K. Nivetha ve arkadaşları tarafından 2016 yılında 2- [2- (2,4-dimetoksi-fenil) -vinil] -1-etil-piridinyum iyodür (DMPI) sentezlenerek, optik ve spektroskopik özellikleri ortaya koyulmuştur [4]. W. Madhuri ve arkadaşları tarafından 2017 yılında (E) -4- (3-etoksi-2-hidroksistiril) -1-metil piridinyum iyodür (3ETSI) [26] sentezlenerek spektroskopik ve optik özellikleri incelenmiştir. 2023 yılında L. Poornima ve arkadaşları tarafından 1-metil-2-[2-(3-nitro-fenil)-vinil]-piridinyum iyodür (MNPI) sentezlenerek yapısal, doğrusal ve doğrusal olmayan optik özellikleri incelenmiştir [38]. 2024 yılında stilbazolyum türevleri üzerine L. Poornima ve arkadaşları, S. Anand ve arkadaşları ile G. Sivaraj ve arkadaşları tarafından çalışmalar yapılmıştır [39–42]. 2025 yılında N. Krishnan ve arkadaşları tarafından 4-(2-(2-(3-etoksi-4-hidroksi-fenil)-vinil)-1-metil piridinyum iyodür (MEMPI) molekülü sentezlenerek yapısal, spektroskopik, doğrusal ve doğrusal olmayan optik özellikleri incelenmiştir [43]. Aynı yıl Y. E. Bakri ve arkadaşları tarafından üç yeni stilbazolyum tuzu sentezlenerek hem deneysel hem de teorik olarak incelenmiştir [44].

2.2. Kızılötesi Spektroskopisi

Kızılötesi (IR) spektroskopi, enerjinin bir molekülle etkileşimi ile ilgilenir veya daha spesifik olarak, IR radyasyonunun madde tarafından emilmesidir. IR spektroskopisi, bileşiklerin kimyasal bileşenleri ve ayrıca moleküler yapıları hakkında bilgi verir. Organik, organometalik ve çok atomlu inorganik moleküller bu yöntemle araştırılabilir [45].

Bir molekülün IR radyasyonunu emmesi için, söz konusu titreşim sırasında elektrik dipol momentinde genel bir değişiklik olması gerekir. IR yoğunluğu, dipol momentinin büyüklüğüne bağlıdır ve titreşim sırasında dipol momentinde bir değişiklik olmazsa, bu modlara kızılötesi-inaktif denir.

Elektromanyetik spektrumda IR bölgesi yaklaşık olarak $12800\text{--}10\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığı arasındadır ve bu bölge de üç alt bölgeye ayrılmaktadır [46]:

Yakın kızılötesi bölgede, çoğunlukla harmonik titreşimler incelenir.

$12800\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ arasında olduğu kabul edilir.

Orta kızılötesi bölge $4000-200\text{ cm}^{-1}$ aralığındadır. Bu, moleküler spektroskopik çalışmalarda en yaygın olarak kullanılan bölgedir. Moleküllerin temel titreşim modları genellikle bu bölgede bulunur.

Uzak kızılötesi bölge 200 cm^{-1} 'den 10 cm^{-1} 'e uzanır. Genellikle ağır atomların titreşimleri ve örgü titreşimleri bu bölgede incelenir. Mikrodalga bölgesine komşu olduğu için dönme spektroskopisi için de kullanılabilir.

Temel yapı ve grup titreşimleri

Molekül içindeki tüm atomlar, mutlak sıcaklığın üzerinde aralarında sürekli hareket ederler. Her atomun 3 boyutlu kartezyen koordinatında (x, y, z) 3N bağımsızlık derecesine sahiptir. Bununla birlikte, bu bağımsızlık derecesi doğrusal olmayan moleküller için 3N-6 ve doğrusal moleküller için 3N-5'tir. Grup frekansı, her grubun molekül içinde farklı frekansta titreşmesi sebebiyle bilinmektedir. Böylece, moleküldeki atom grupları hakkında bilgi sahibi olunabilir. Genel olarak $1400-700\text{ cm}^{-1}$ arasında olan temel yapı (iskelet titreşimleri), moleküldeki doğrusal veya zincir yapılardan kaynaklanır ve molekül yapısı hakkında bilgi sağlamaktadır [47]. Moleküler titreşim çeşitleri genel olarak gerilme ve eğilme olmak üzere iki sınıfta toplanmaktadır:

Gerilme titreşimleri, iki ya da daha fazla bağın aynı anda periyodik olarak gerilme (esneme) veya kısalma hareketi yapması durumunda ortaya çıkmaktadır.

Eğilme titreşimleri, iki bağ arasındaki açının değişmesi ile ortaya çıkar ve makaslama, sallanma, dalgalanma, burulma olmak üzere dört çeşittir. Makaslama titreşimleri, düzlemde zıt yöndeki iki bağ arasında sürekli olarak açı değişmesi sonucu ortaya çıkmaktadır. Sallanma titreşimleri, düzlemde aynı yönde bağ uzunluğu değişmeden iki bağ arasındaki açının değişmesi sonucu ortaya çıkmaktadır. Dalgalanma titreşimleri, bağ ile düzlem arasındaki açının aynı yönde düzlem dışına doğru periyodik olarak değişmesi sonucu ortaya çıkmaktadır. Burulma titreşimleri, bağ ile düzlem arasındaki açının zıt yönlerde düzlem dışına doğru sürekli değişmesi sonucu ortaya çıkmaktadır. Burulma titreşimleri, iki düzlem arasındaki açının veya üç bağ vektörü tarafından tanımlanan düzlem açının değişmesi sonucu ortaya çıkmaktadır.

Bahsedilen tüm titreşim tipleri ikiden fazla atomlu moleküllerde bulunur. Ayrıca, tek bir merkez atoma bağlı diğer atomlarla ilgili titreşimler birbirleri ile etkileşime girerler

veya birleşebilirler. Bu birleşmeye bağlaşım adı verilmektedir. Bağlaşım sonucunda titreşimlerin normal durumdaki frekans aralığı gibi özellikleri değişmektedir [48].

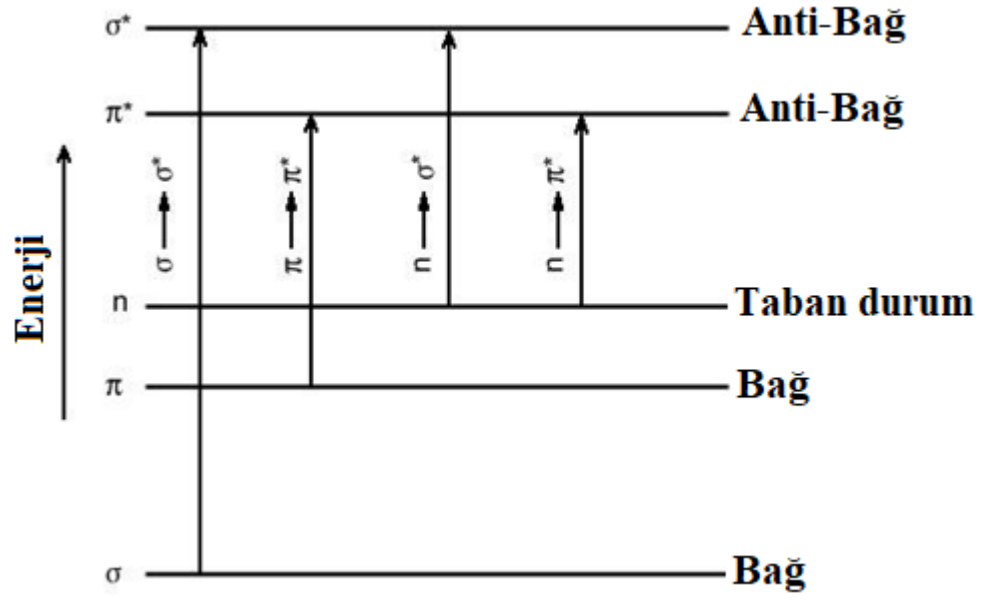
2.3. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi

Nükleer Manyetik Rezonans spektroskopisi, organik ve biyolojik moleküllerin tanımlanması ve yapılarının aydınlatılması için en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Nükleer Manyetik Rezonans Spektrumu ile çok bileşenli karışımların analizi ve organik fonksiyonel grup analizi yapılabilir. Daha tanımlayıcı ve ayrıntılı bilgi sağladıkları için ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR sıklıkla kullanılmaktadır. Proton NMR'ı olarak da bilinen ^1H -NMR bir dizi protonun gruplarına ilişkin bilgileri araştırır. ^{13}C -NMR ise bir dizi karbon, bir aromatik halka üzerindeki dört farklı karbon atomu ve karbonil karbon hakkında bilgi verir [49].

Bir çekirdeğin kimyasal kayması, standart olarak belirlenmiş değerden çekirdeğin rezonans frekansının ne kadar uzakta olduğudur. Bu fark milyonda bir birim (ppm) olarak bildirilir ve δ sembolü ile gösterilmektedir [49]. NMR spektroskopisinde, bu standart değer genellikle Tetrametilsilan (TMS) kimyasal kayma değerleridir. Kimyasal kayma, bir çekirdek etrafındaki kimyasal ortam hakkında kesin bilgiler vermektedir [48].

2.4. Ultraviyole- Görünür (UV-Vis) Absorpsiyon Spektroskopisi

Moleküler absorpsiyon spektroskopisi, 160-780 nm dalga boyuna sahip bir ışığın enerjisinin, değerlik elektronları tarafından soğurmasının ölçülmesi prensibine dayanmaktadır. Bu spektroskopi, birçok organik ve inorganik molekül için fonksiyonel grupların ve özelliklerinin analizinde kullanılmaktadır. Ayrıca, organik moleküller için σ , π ve n orbitalleri arasındaki geçişler, koordinasyon bileşikleri için d ve f orbitalleri arasındaki geçiş ve hem organik hem de karmaşık moleküller için yük transferleri UV-görünür absorpsiyon spektroskopisi ile incelenmektedir. Organik moleküllerde, emilimi sağlayan σ ve π bağlarının elektronları, oksijen, kükürt, nitrojen ve halojenler gibi n bağ yapmayan yani eşleşmemiş orbitallerin elektronlarıdır. Sigma orbitalleri(σ) genellikle organik moleküllerde s-s, p-p veya s-p orbitalleri arasında meydana gelir. Pi orbitalleri(π), iki p orbitalinin yan yana eklenmesiyle oluşturulur. Şekil 2.1'de $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ olmak üzere dört tip elektronik geçiş görülmektedir [48].



Şekil 2.1. Organik moleküller için elektronik geçişler.



3. MOLEKÜLER HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

3.1. Yarı Deneysel Moleküler Hesaplama Yöntemleri

Yarı deneysel moleküler hesaplama yöntemleri, Schrödinger denklemini daha basit hale getirmek için bazı deneysel değerleri kullanır. Yaygın kullanılan yarı deneysel moleküler hesaplama yöntemleri AM1, PM6, PM3 ve MNDO olarak sıralanabilir. Bu moleküler hesaplama yöntemleri, genellikle molekül çok büyük bir sisteme sahip olduğunda veya bazı durumlarda hesaplama açısından daha pahalı bir yönteme geçmeden önce ilk adım olarak kullanılır. Parametrelerinin iyi tanımlandığı moleküller için de kullanışlı moleküler hesaplama yöntemleridir. Parametre eksikliği, yarı ampirik moleküler hesaplama yöntemlerinin genel sınırlaması olabilir ve bu yöntemler genellikle geçiş durumu hesaplamalarında ve hidrojen bağlarında başarısız olmaktadır [50].

3.2. Ab-Initio Moleküler Hesaplama Yöntemleri

Başlangıçtan itibaren anlamına gelen Ab-initio moleküler orbital metotlar kuantum mekaniğine dayalıdır. Moleküle ait yapısal parametreleri ortaya koymada oldukça kullanışlıdır. Yarı deneysel metotların aksine Ab-initio metotlar deneysel hiçbir veri olmaksızın ışık hızı, Planck sabiti ve elektron kütesini kullanarak Schrödinger dalga denkleminin yaklaşık çözümünü esas almaktadır [51]. Tek elektronlu sistemler için dalga denklemi çözümü kolay olsa da çok elektronlu sistemler için çözüm zordur. Bu sebeple, Hartree – Fock öz uyumlu alan teorisi ve yoğunluk fonksiyoneli teorisi gibi matematiksel yaklaşımlarda bulunan metotlar çok elektronlu sistemlerin yapısal incelemesinde kullanılmaktadır.

Ab-initio hesaplamalarının avantajları; birçok molekül sisteminde kullanılabilmesi deneysel sonuçlara dayanmaması ve sistemlerin uyarılmış durumları için hesaplamalar yapılabilmesidir. Bu hesaplama yöntemi, birçok sistem için yüksek kaliteli sonuçlar sağlar ve molekülün boyutu küçüldüğünde sonucun doğruluğu artar. Dezavantajları ise; büyük miktarda hesaplama gücü gerektirmesi, hesaplama süresi moleküler

mekanik yöntemlerden çok daha uzun olması ve bilgisayar diskinde daha fazla yer kaplamasıdır.

Çok atomlu bir sistemin taban durumunu belirlemek için birçok Ab-initio yaklaşımı vardır. Bu yaklaşımlardan birincisi titiz bir tek elektron yaklaşımı sunan bir Hartree-Fock yaklaşımıdır. İkincisi ise çok cisim problemi için kesin bir arka plan sunan ancak sadece yaklaşık olarak çözülebilen yoğunluk fonksiyoneli teorisi yaklaşımıdır. Her iki durumda denklemler tek elektronlu sistem benzeri olmaktadır. Her iki yaklaşım için kesin çözümden sapmayı düzeltmenin birkaç yolu vardır. Bu sapma genellikle elektron korelasyonundan kaynaklanmaktadır.

3.2.1. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi

Elektron yoğunluğu bir sistemin temel özelliklerini belirlemede önemli bir rol oynar. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT/YFT), hesaplama açısından çok daha kolaydır ve etkileşimli sistem fermiyonlarının yoğunluğunu kullanarak; moleküler yapıların, iyonizasyon ve atomizasyon enerjilerinin, titreşim frekanslarının, manyetik ve elektronik özelliklerin belirlenmesini sağlar. DFT kimya, fizik ve malzeme biliminde, birçok molekülün elektronik yapısını (esas olarak taban durumu) incelemek için kullanılan en geniş kapsamlı hesaplama yöntemlerinden biridir [52]. DFT’de temel amaç, elektron yoğunluğu için zamandan bağımsız Schrödinger denklemini çözmek ve herhangi bir moleküler sistemin moleküler özelliklerini elde etmektir. Bu amaçla, DFT’yi pratik olarak mümkün kılmak için birkaç yaklaşım kullanılır [53].

DFT, temel olarak iki amaçla geliştirilmiştir. Bunlardan ilki, elektron korelasyon enerjilerinin neden olduğu HF metodu problemlerini aşmaktır. İkincisi ise, ab initio metodlarının hesaplama maliyetlerini düşürmektir. DFT yöntemleri, dalga fonksiyonlarını elektron yoğunluklarıyla değiştirir. Bu yöntemler, Hohenberg ve Kohn’un iki teoremine dayanır. İlki, temel durum elektronik sisteminin ve dalga fonksiyonlarının elektron yoğunlukları kullanılarak bulunabileceğini açıklar. İkincisi ise fonksiyonel sistem enerjisinin bir elektron yoğunluğu ile bulunabileceğini gösterir. Bu iki teoremle, kesin Schrödinger denklemini çözmeden ve enerji hesabı elde edilebilir [54].

3.2.2. Born-Oppenheimer yaklaşımı

Göreceli olmayan zamandan bağımsız Schrödinger denklemi şu şekilde tanımlanır:

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) = E_i\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) \quad (3.1)$$

Denklemde $\hat{H}$, M çekirdekli ve N elektronlu bir sistemin Hamiltoniyeni ifade etmektedir:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2}\sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.2)$$

Denklemde r_{iA} elektronun çekirdeğe uzaklığını, R_{AB} çekirdekler arası uzaklığı ve r_{ij} elektronlar arası uzaklığı ifade etmektedir. Denklem 3.2 'deki ilk iki terim elektronların ve çekirdeklerin kinetik enerjisini, üçüncü terim çekirdekler ve her elektron arasındaki Coulomb etkileşimini, dördüncü terim farklı elektronlar arasındaki etkileşim enerjisini ve beşinci terim çekirdekler arası etkileşimi göstermektedir [55, 56].

Çekirdekler, kütleleri nedeniyle elektronlardan çok daha yavaş hareket etmektedir. Born ve Oppenheimer tarafından elektronların, bir molekülün sıfır kinetik enerjiye ve sabit potansiyel enerjiye sahip olduğu sabit çekirdek alanında hareket ettiğini düşüncesi ile her elektronun üzerindeki çekirdeği, bir dış potansiyel olarak aşağıdaki biçimde ifade edilmektedir [57]:

$$V_{ort}(\vec{r}) = -\sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (3.3)$$

Bu yaklaşım ile hamiltoniyen küçülerek aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N V_{ort}(\vec{r}) - + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.4)$$

Böylece zamandan bağımsız Schrödinger denklemi aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\hat{H}_e \Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E_e \Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (3.5)$$

Önemli ölçüde basitleştirilmiş olsa da bu denklem elektron-elektron etkileşimi nedeniyle hala çok karmaşıktır. Bu sorun, birkaç atomlu küçük sistemler için bile çözülemez hale gelmektedir.

3.2.3. Elektron yoğunluğu

Elektron yoğunluğu, DFT hesaplamalarında temel durum toplam enerjisinin fonksiyonu olduğu için kullanılmaktadır. Tüm elektronların spin koordinatları üzerindeki integral olarak tanımlanmaktadır. ($\vec{x} = \vec{r}, s$)

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (3.6)$$

$\rho(\vec{r})$ herhangi bir N elektronunun bir diferansiyel hacim elemanı içinde bulunma olasılığını belirler. Elektron yoğunluğunun kullanmanın avantajları açıktır. Çok cisim dalga fonksiyonu 3 uzamsal değişkene bağlıdır, ancak $\rho(\vec{r})$, yerelleştirilmiş sistemler için sonsuzda sıfıra gider ve toplam elektron sayısı integrali pozitif olur.

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) \rightarrow 0, \quad \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (3.7)$$

3.2.4. Hohenberg–Kohn teoremi

1960'larda, herhangi tek elektronlu sistemin özelliklerini elde etmek için bir yöntem Hohenberg ve Kohn tarafından formüle edildi [58]. Bu yöntemde elektron yoğunluğu doğrudan kullanılmaktadır. Hohenberg ve Kohn 1964'te dış potansiyelin, elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak yazılabileceğini belirtti. İlk Hohenberg-Kohn teoremi, yoğunluğun Hamilton operatörü tarafından herhangi bir sistemin tüm özelliklerini belirgin biçimde tanımladığını gösterir. Sonuç olarak, elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak temel durum toplam enerjisi şu şekilde tanımlanabilir [58]:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho] \quad (3.8)$$

Elektron-elektron etkileşiminin kinetik enerjisi $T[\rho]$ ve potansiyel enerjisi $V_{ee}[\rho]$ olmak üzere, Hohenberg-Kohn fonksiyoneli şu biçimde yazılır [58]:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (3.9)$$

Etkileşim potansiyeli ise aşağıdaki gibidir [58]:

$$V_{ne}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{ncl} = J[\rho] + E_{ncl} \quad (3.10)$$

Denklemden, E_{ncl} elektron-elektron etkileşimine; kendi kendine etkileşim, değişim ve Coulomb düzeltmelerini içeren, klasik olmayan katkıyı sunar.

Hohenberg-Kohn'un ikinci teoremi, $F_{HK}[\rho]$ fonksiyonunun, temel durumun toplam enerjisinden $E[\rho]$ elde edilebilen bir elektron yoğunluğu ile sağlandığını belirtir. Bu teorem, varyasyon ilkesine dayanmaktadır.

3.2.5. Kohn-Sham teoremi

1965'te Kohn ve Sham, Hohenberg-Kohn teoremini temel alarak elektron yoğunluğunun fonksiyonuna dayanan bir yöntem geliştirdiler [59]. Bu yöntemde,

Kohn-Sham potansiyeli adı verilen etkileşen parçacıklar sisteminin yoğunluğu, etkileşmeyen parçacıkların hareket ettiği etkin dış potansiyelin etkisi altındaki yoğunluk olarak tanımlanabilir. Bu potansiyel, dış potansiyel ve Hartree potansiyelinden oluşur ve değiş tokuş-korelasyon (XC) potansiyeli şu şekilde verilir [59]:

$$E_{XC}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (3.11)$$

Pratikte, değiş tokuş-korelasyon enerjisi ve potansiyeli için yaklaşımlar, elektron-elektron teriminin tek partikül yoğunluğuna göre tanımlanabilmesi için geliştirilmelidir. Bu terimin düzeltilmesine korelasyon enerjisi adı verilir, çünkü elektron-elektron terimi, tek parçacık yoğunluğuna göre değil, iki parçacık yoğunluğu olarak ifade edilir. Değişim enerjisi Pauli dışarlama prensibinden ve korelasyon enerjisi elektronlar arasındaki itmeden kaynaklanmaktadır [53].

3.2.6. Değiş Tokuş-Korelasyon fonksiyoneli

Kohn-Sham denklemlerini pratik biçimde kullanarak doğru hesaplamalar yapabilmek için değiş tokuş-korelasyon enerjisinin fonksiyonunu bilmek önemlidir. Diğer yandan, değiş tokuş-korelasyon enerjisinin tam ifadesi kapalı bir matematiksel biçimde bilinmemektedir, bu nedenle çeşitli karmaşıklık seviyelerinde geliştirilen ve kullanılan birçok yaklaşımcı fonksiyon vardır. Değiş tokuş-korelasyon enerjisini yaklaşımcı fonksiyonlar, "Jacob'ın merdiveni" (bkz. Şekil 3.1) tarafından kategorize edilmiş ve bileşenlerinin karmaşıklığı açısından farklı merdiven basamaklarına atanmıştır. Merdivenden yukarı doğru çıkıldıkça hesaplamamanın doğruluğu ve maliyeti artmaktadır [60]. DFT hesaplamalarından iyi performans elde etmek için çalışılan sistem için uygun korelasyon işlevini bilmek önemlidir. Şekil 3.1'de verilen değiş tokuş-korelasyon fonksiyonları, yaygın kullanımda olan fonksiyoneller üzerinden ifade edilmektedir.



Şekil 3.1. Jacob merdiveni [61].

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA), değiş tokuş-korelasyon enerjisi fonksiyonu için en basit yaklaşımdır, üniform (homojen) elektron gazındaki çok-elektron etkileşmelerini kullanır. Bu yaklaşımda, moleküldeki her noktanın, elektron yoğunluğuna sahip ve etrafındaki elektronlarla etkileşim içinde olduğu kabul edilmektedir. LDA yaklaşımında enerji yalnızca belirli bir noktadaki yoğunluğa bağlı olarak şu şekilde verilir:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.12)$$

Denklemden ε_{XC} , elektron yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ olan homojen bir elektron gazında elektron başına değiş tokuş-korelasyon enerjisidir. LDA yaklaşımının avantajı, değiş tokuş-korelasyon fonksiyonunun, doğruya en yakın yaklaşıklıkta türetilmesini sağlamasıdır. Ancak, değiş tokuş-korelasyon fonksiyonunun nispeten küçük korelasyon kısmı göz ardı edilmektedir.

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = E_x^{\alpha}[\rho(\vec{r})] = -\frac{9}{8} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \alpha \int \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{r} \quad (3.13)$$

Denklemden, α ampirik bir değerdir. Kohn ve Sham α 'yı 2/3 kullanmasına rağmen, 3/4 gibi değerler atomlar ve moleküller için daha makul sonuçlar vermektedir [62].

Gerçek moleküler sistemlerde, elektron yoğunluğu LDA yaklaşımının aksine tekdüze değildir. Moleküldeki bu yoğunluk değişimi kimyasal bağlanma yapmasını sağlamaktadır. LDA için bu sınırlama, elektron yoğunluğunun homojen olmayan doğasını hesaba katan genelleştirilmiş gradyan yaklaşımının (GGA) ortaya çıkmasını sağlamıştır. Dolayısıyla, GGA yalnızca elektron yoğunluğuna bağlı değildir, aynı

zamanda yoğunluk yerel olarak değiştiği için elektron yoğunluğunun gradyanına da bağlıdır.

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (3.14)$$

Özellikle yapısal parametreler için GGA fonksiyonellerinin genel olarak LDA' dan daha iyi sonuçlar vermesine rağmen, her ikisi de geçiş metal oksitleri gibi kuvvetli korelasyonlu elektronlara sahip sistemler için başarılı değildir [63].

3.2.7. Karma yoğunluk fonksiyonları

Bu hesaplama yöntemleri, yerel yoğunluk yaklaşımı kullanılarak yoğunluk fonksiyoneli teorisi yöntemlerinin korelasyon eksikliği ve değişim enerjilerinin hesaplanması için türetilmiştir. Karma (hibrit) yoğunluk fonksiyonları, Hartree-Fock yönteminden elde edilen tam bir değişim kısmının, yarı yerel bir değiş tokuş fonksiyonu ile karıştırılması ve yarı yerel bir korelasyon fonksiyonu ile birleştirilmesiyle oluşturulmaktadır [64]. Yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımları oluşturmaya yönelik hibrit yaklaşımı Becke tarafından tanıtıldı. Hartree-Fock (HF) değişimi ile ab-initio yöntemlerinde tam hesaplanamayan, atomizasyon enerjileri, bağ uzunlukları ve titreşim frekansları gibi birçok moleküler özelliğin hesaplanmasını iyileştirmek için basit bir şema sağlamaktadır [65, 66].

Becke ilk çalışmasında gradyan düzeltmesini önerdi ve yalnızca değişimin iyonizasyon potansiyelleri için zayıf sonuçlar verdiğini gösterdi. Daha sonra Perdew ve Wang'ın gradyan düzeltmeli korelasyon işlevini kullanmaya başladı. 1993 yılında yayımlanan çalışmasında, değiş tokuş-korelasyon hesaplamaları için yeni bir formül önerdi [67, 68]:

$$E_{XC} = E_{XC}^{LSDA} + a_0(E_X^{exact} - E_X^{LSDA}) + a_x \Delta E_X^{B88} + a_c \Delta E_C^{PW91} \quad (3.15)$$

Yukarıdaki formülde, a_0 , a_x ve a_c , deneysel verilerin sonuçlarını sabitlemek için kullanılan yarı ampirik katsayılarıdır. Becke, küçük moleküllerin için, $a_0 = 0,2$, $a_x = 0,72$ ve $a_c = 0,81$ olarak önermektedir [69]. E_X^{exact} terimi, Hartree-Fock metodundan sonra geliştirilen yöntemlere ait kesin değiş tokuş enerjisini, E_X^{B88} terimi 1988'de yayınlanan yerel yoğunluk yaklaşımı için Becke'nin korelasyon düzeltmesini ve E_C^{PW91} terimi, Perdew ve Wang'ın gradyan düzeltilmiş korelasyon fonksiyonunu ifade eder. Bununla birlikte, Becke değişim korelasyon düzeltmesini Wang'ın Perdew

yerine Lee Yang Parr'ın gradyan korelasyon fonksiyonu ile Gaussian 92'de yazdı. VWN yerel korelasyon terimi denkleme eklenerek fonksiyonun son versiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir [67]:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{HF} + a_x\Delta E_X^{B88} + a_cE_C^{LYP} + (1 - a_c)E_C^{VWN} \quad (3.16)$$

B3LYP, organik bileşikler veya geçiş metali içeren sistemler gibi çok sayıda kimyasal sistemin temel durum özelliklerini tahmin etmede edici sonuçlar verdiği için oldukça sık tercih edilen hesaplama yöntemidir [70, 71].

HSE (Heyd – Scuseria – Ernzerhof) değiş tokuş-korelasyon fonksiyoneli, özellikle metalik sistemlerde hesaplama verimliliğini artırmak amacıyla, enerjinin değişim kısmını hesaplamak için düzeltici bir Coulomb potansiyeli kullanır. Literatürde HSE06 olarak bilinen HSEH1PBE fonksiyoneli aşağıdaki gibi yazılabilir [72–74]:

$$E_{XC}^{\omega PBEh} = (1 - a_0)E_X^{PBE,SR}(\omega) + a_0E_X^{HF,SR}(\omega) + E_X^{PBE,LR}(\omega) + E_C^{PBE} \quad (3.17)$$

Denklem 3.17'de $a_0 = 1/4$ ve $\omega = 0,2$ şeklindedir. $E_X^{HF,SR}(\omega)$ terimi kısa menzilli Hartree–Fock tam değişim fonksiyoneli, $E_C^{PBE}\omega$ terimi PBE korelasyon fonksiyoneli, $E_X^{PBE,SR}(\omega)$ ve $E_X^{PBE,LR}(\omega)$ terimleri de PBE değişim fonksiyonellerinin kısa ve uzun menzilli bileşenlerini ifade etmektedir [72–74].

3.2.8. Temel setler

Kuantum mekaniğinin moleküler elektronik yapıyı nicel olarak tanımlamasına yönelik hemen hemen tüm uygulamaları, elektronik dalga fonksiyonunun daha sonra parametreleştirildiği uygun bir temel seçimi ile başlar. Yapılmak istenen çalışma, Hartree-Fock matrisi hesaplaması, bir konfigürasyon etkileşim çalışması, bir sistemin enerjisi veya bazı elektrik veya manyetik özelliklerin belirlenmesi veya çok cisim pertürbasyon teorisi genişlemesi olsun, sonuçta hesaplamanın doğruluğunu belirlediği için temel set seçimi çok önemlidir.

Herhangi bir dalga fonksiyonu yaklaşımında temel fikir, atomik orbitallerin doğrusal kombinasyonları (LCAO) yaklaşımından moleküler orbitaller elde edilebileceği yönündedir. Atomik orbitaller, onları oluşturan temel fonksiyonların kombinasyonlarından yapılır. Kullanılan tüm temel fonksiyonların listesine temel set denir. Temel fonksiyonlar, elektronların bir moleküldeki davranışlarının olası yollarını

modelleyen veya kapsayan fonksiyonlardır. Kullanılan temel fonksiyonun türü molekül hakkında elde edilen verilerin doğruluğunu etkiler [75].

Slater tipi temel fonksiyonlar (STO) genel olarak aşağıdaki şekilde verilir:

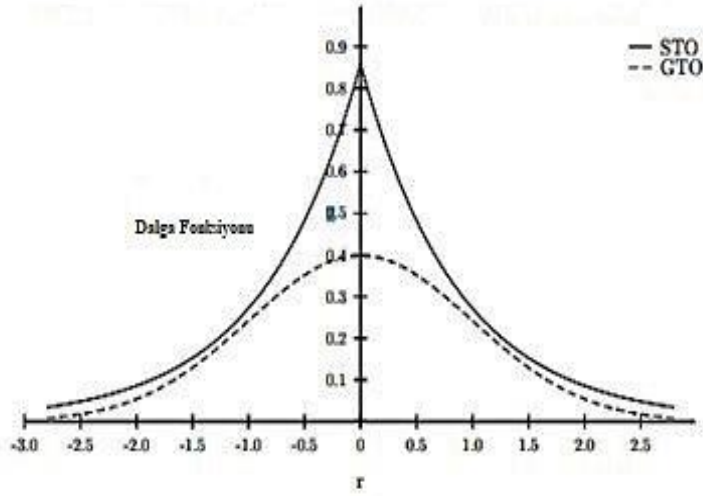
$$\Psi(\zeta, n, l, m; r, \theta, \phi)_{STO} = Nr^{n-1}e^{-\zeta r}Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (3.18)$$

Denklem 3.18'de r , θ ve ϕ uzayda bir nokta için küresel koordinatlardır ve n , l ve m kuantum sayıları olarak adlandırılan tamsayı parametreleridir. ζ (zeta) STO'nun kuvvetidir. Bu fonksiyon iki terimden oluşur. Bunlardan biri, genellikle bir çekirdeğin pozisyonundaki bazı noktalara odaklanan radyal davranışı tanımlayan üsteldir. Diğeri ise fonksiyonun açısal şeklini tanımlayan Y_{lm} terimidir. Slater temel fonksiyonlarının avantajları; Hidrojen atomu için kesindirler, çekirdeklerin yakınında ve çekirdekten uzakta doğru şekle sahiptirler. Slater temel fonksiyonlarının ana dezavantajı ise moleküldeki atom sayısı arttıkça, dalga denkleminin çözümü için gerekli olan integral işlemlerini yapmanın zorlaşmasıdır. Bu sebeple, 2 atomlu moleküllere ait hesaplamalarda Slater temel fonksiyonlarının tercih edilebilirliği yüksek olurken, çok atomlu moleküllerde tercih edilmemektedir. Ancak çok atomlu moleküllerde hesaplamadaki zorluğu minimize etmek adına, yarı deneysel hesaplamalarda Slater temel fonksiyonları tercih edilebilmektedir [76].

Gauss tipi temel fonksiyonlar (GTO) genel olarak aşağıdaki şekilde verilir:

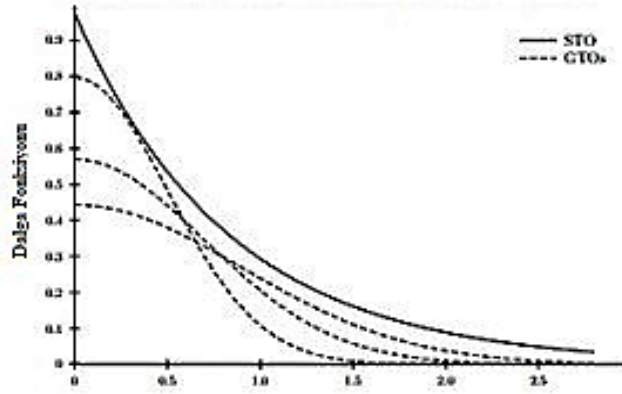
$$\Psi(\zeta, n, l, m; r, \theta, \phi)_{GTO} = Nr^{n-1}e^{-\zeta r^2}Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (3.19)$$

Gauss temel fonksiyonlarının avantajları; iki Gauss fonksiyonunun çarpımı, farklı bir noktada ortalanmış başka bir Gauss fonksiyonunu verdiğinden hesaplamaları yapmak daha kolaydır. Ancak, çekirdeğe çok yakın ve çok uzak mesafelerde yanlış şekle sahip olduklarından hesaplama sonuçlarında sapma fazladır.



Şekil 3.2. GTO ve STO dalga fonksiyonlarının uzaklığa bağlı değişimi [77].

GTO'ları tek başına kullanmak STO'lara karşı avantaj sağlasa da bazı dezavantajlar vardır. İlk problem, orbitallerin şekli ve gerçek H orbitalleri arasındaki bazı farklılıklardır. GTO'lar çekirdekte ayırt edilemez, ancak gerçek durumlarda, H orbitalleri böyle değildir ve H orbitalleri (STO'larda olduğu gibi) r ile bozulurken GTO'lar r^2 ile bozulur. İkinci sorun, GTO'ların radyal düğümleri olmadığından, orbitallerin davranışının kopyalama işlemi yalnızca GTO'ları kullanırken imkânsız görünmektedir [50, 78]. Şekil 3.2 de 1s yörüngesindeki STO ve GTO'lar ile çözümlenen dalga fonksiyonlarının yarıçapa göre değişimi görülmektedir. STO'lar, çekirdeğin yakınındaki ($r=0$, tepe noktası) ve çekirdekten uzaktaki (üstel değişim) elektron yoğunluğunu deneysel sonuçlara en yaklaşık biçimde temsil eder. Bu nedenle STO'lar gerçek orbitallere benzer. Şekil 3.2 Dikkatli incelendiğinde GTO'ların çekirdeğin yakınında ve dışında hatalı bir şekle sahip olduğu görülmektedir (keskin bir tepe noktası yoktur). Çekirdekten çok uzakta, GTO'ların STO' lardan çok daha hızlı sıfırlanma eğiliminde olduğu gözlemlenebilir [79].



Şekil 3.3. Üç adet GTO dalga fonksiyonundan bir STO dalga fonksiyonu oluşumu [77].

Bir hesaplama oluştururken GTO'ların hız avantajını kullanmak için GTO'lar, molekülün orbitallerini doğru şekilde taklit eden bir STO yapmak için kullanılır. Bir STO oluşturmak için, farklı sayıda GTO'ların doğrusal kombinasyonları ile STO oluşturulur ve ilkel Gauss adı verilen GTO'ların olduğu sınırlı temel set kullanılır. Şekil 3.3'te 3 GTO dalga fonksiyonu çözümleri kullanarak oluşturulan 1s yörüngesine ait STO dalga fonksiyonu çözümü görülmektedir. Şekil 3.3 dikkatli incelendiğinde, temel sette kullanılan ilkel GTO sayısı arttıkça daha iyi sonuçlar elde edilebildiği görülmektedir. Ancak hesaplama maliyetleri arttığı unutulmamalıdır. 1969'da Pople ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada 3 GTO kullanarak STO oluşturma'nın hem hızlı hem de en iyi sonuçları verdiği ortaya çıkmıştır [50].

Çekirdek (iç) yörüngelerinin, çoğu durumda kimyasal bağdaki değişikliklerden önemli ölçüde etkilenmediği bilinmektedir. Bu özellik, iç kabuk elektronlarının gerçek parçacıklardan ziyade ortalama bir potansiyelde gibi hesaplama yapılmasına izin veren Etkin Çekirdek Potansiyeli (ECP) yaklaşımının geliştirilmesine katkıda bulunmuştur. ECP'ler yörünge için değil, Hamiltoniyen için yapılan değişikliklerdir ve bu nedenle hesaplama açısından çok verimlidir. Ayrıca, göreceli etkileri ECP'ye dahil etmek çok kolaydır. Ancak tüm elektron için göreceli hesaplamalar çok pahalıdır. Göreceli etkiler, daha ağır atomları tanımlamada çok önemlidir. ECP'ler hesaplamaları basitleştirir ve aynı zamanda popüler göreceli olmayan ab-initio hesaplama yöntemleriyle kullanıldığında, hesaplama sonuçlarını daha doğru hale getirir. Çekirdek potansiyelleri yalnızca dolu kabuklar için belirtilebilir. Geri kalan elektronlar (yani değerlik

elektronları) için temel fonksiyonlar kullanılmalıdır. ECP'lerin kullanımı, rölativistik etkilerin önemli olduğu periyodik tablonun alt kısmındaki elementler için büyük bir kazanç sağlar. Gauss fonksiyonları, çekirdek potansiyeli ve değerlik orbitallerini tanımlamak için kullanılır. ECP, çekirdek potansiyeline dahil edilecek elektron sayısı ile belirlenir. Büyük çekirdekli ECP, en dıştaki (değerlik) kabuğu hariç her şeyi içerirken, küçük çekirdekli ECP bir sonraki alt kabuğa ölçeklenir [50, 80].

LANL2DZ olarak bilinen ve Hay ve Wadt tarafından geliştirilen Los Alamos Ulusal Laboratuvarı temel setleri, özellikle iyot gibi ağır elementler içeren yapıların kuantum kimyasal çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır [81–83]. LANL2DZ temel seti, önemli bir hesaplama tasarrufu için ağır atomların 1s'den 2p'ye kadar elektronlarını potansiyel bir alanla değiştirir. Bu temel fonksiyonlar, sözde yörünge prosedürünün Gauss fonksiyonlarına uyarlanması ile elde edilmiştir [84–86].

Pople temel setleri, John Pople tarafından geliştirilen en popüler temel setlerden biridir [87–94]. Kuantum mekaniksel hesaplamaların çoğunda kullanılan STO-nG ve k-nlmG tipi temel setleri, Pople temel setlerinin tipik örnekleridir.

STO-nG tipi temel setlerde “n”, bir STO’ ya uyan ilkel gauss fonksiyonlarının sayısını ifade etmektedir. STO-3G, STO-4G ve STO-6G, bu tip temel setlerin yaygın olarak kullanılanlarıdır [95].

Aynı zamanda bölünmüş değerlikli temel set olarak da adlandırılan k-nlmG tarzı temel setinde k, çekirdek orbitalleri tanımlayan gauss tipi fonksiyonların sayısına karşılık gelirken nlm, değerlik orbitallerini temsil eden gauss tipi fonksiyonların sayısını gösterir. Temel set yalnızca nl içeriyorsa, bu bir bölünmüş değerlik anlamına gelir ve nlm'den üçünü içeriyorsa, üçlü bölünmüş değerlik temel seti anlamına gelir. Bölünmüş değerlikli temel setler hesaplama için gereken CPU (işlemci) süresini azalttığından, büyük moleküllerde daha fazla tercih edilmektedir [96]. Bölünmüş değerlik temel setine bir örnek oluşturmak için, 3-21G'de çekirdek elektronları tanımlamak için üç gauss temel fonksiyonu kullanılır ve iç kısım için iki gauss tipi fonksiyon kullanılır ve değerlik yörüngelerinin dış kısmını tanımlamak için bir gauss tipi fonksiyon kullanılır. Üçlü bölünmüş değerlik tipi temel set olan 6-311G incelendiğinde, çekirdek elektronları temsil etmek için altı gauss tipi fonksiyonu ve değerlik yörüngeleri ise üç, bir ve bir şeklinde bölünmüş setinden meydana

gelmektedir. Değerlik yörüngelerinin iç kısmını tanımlamak için 3 Gauss tipi fonksiyon, değerlik yörüngelerinin dış kısmını tanımlamak için 1 Gauss tipi fonksiyon kullanılmaktadır [95–97].

Kutuplanma fonksiyonları, bir değerlik elektronunu tanımlamak için kullanılan yüksek açısal momentum fonksiyonudur. Korelasyonun etkilerini açıklamaya çalışan hesaplamalarda, elektrik alanlarındaki veya anyon halindeki moleküller için gereklidir. Genellikle s elektronlarını kutuplamak için p fonksiyonlarını, p elektronlarını kutuplamak için d fonksiyonlarını ve d elektronlarını kutuplamak için f fonksiyonları kullanılmaktadır. Bu bilgiler ışığında, kuantum mekaniksel hesaplamalarda genellikle, ikinci sıradaki atomlara bir d orbitali eklenir ve birinci sıradaki atomlara moleküler yapı oluşturma özgürlüğü vermek için bir p orbitali eklenmektedir [50, 75, 96].

Difüze fonksiyonları Gauss fonksiyonunda küçük bir katsayı olan polarize fonksiyonlardır. Difüze fonksiyonları, iyonik olmayan veya zayıf bağlanmış moleküllerde çekirdekten daha uzaktaki elektron yoğunluğunu, asitlik ve elektron ilgisini açıklamakta kullanılmaktadır [50, 75]. Difüze fonksiyonları genellikle bir artı işareti (+) veya iki artı işareti (++) ile gösterilir. Bir artı işareti, s ve p difüze fonksiyonlarının ağır atomlara eklendiği anlamına gelir ve iki artı işareti, hidrojen gibi hafif atoma da s difüze fonksiyonlarının eklendiğini ifade etmektedir.

Örneğin herhangi bir temel sete yapılan “++G(d,p)” polarize ve difüze fonksiyonları eklemesi incelendiğinde; *d* harfi, hidrojen atomu haricindeki bütün atomlar için *d* orbitallerini hesaba katar. *p* harfi ise hidrojen atomlarının da *p* orbitallerinin hesaba katılacağını ifade eder. “+” yalnızca ağır atomların dağılım fonksiyonlarının, “++” ise hem hidrojen hem de ağır atomlar için dağılım fonksiyonlarının ekleneceğini ifade etmektedir [97].



4. MATERYAL VE YÖNTEMLER

4.1. Stilbazolyum Tuzları

Organik doğrusal olmayan optik (NLO) materyallerden olan stilbazolyum tuzları, bir stilbazolyum katyonu ile anyonik bir grup arasındaki güçlü Coulomb etkileşimleri ve yerleşmemiş π -elektron sisteminden kaynaklanan dipol-dipol etkileşimleri nedeniyle dikkat çekici elektronik özellikler sergilemektedir [24]. Ayrıca güçlü molekül içi yük transferi geçiş özelliği nedeniyle stilbazolyum türevlerinin üçüncü mertebeden doğrusal olmayan optik verimliliği yüksektir [4, 25]. Literatürde 2-[2-(2,4-dimetoksi-fenil)-vinil]-1-etil-piridinyum iyodür (DMPI) [4], (E)-4-(3-etoksi-2-hidroksistiril)-1-metil piridinyum iyodür (3ETSI) [26], 2-[2-(4-metoksi-fenil)-vinil]-1-metilstilbazolyum iyodür (4MESI) [27, 28] ve 2-[2-(4-Dietilamino-fenil)-vinil]-1-metil-piridinyum iyodür (DEASI) [29] moleküllerinin sentezlenerek deneysel yöntemlerle yapısal, spektroskopik ve optik özellikleri çalışılmıştır. Bu çalışmada ise bu özellikler teorik olarak hesaplanmıştır. Bunlara ek olarak ele alınmayan bazı optik özelliklerin de incelenmesi yapılmıştır. DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI stilbazolyum tuzları bir stilbazolyum katyonu ve iyot anyonundan oluşmaktadır. Stilbazolyum katyonu etenil ile birbirine bağlanan çeşitli fonksiyonel gruplar eklenmiş piridinyum ve benzen halkasından oluşmaktadır.

4.2. Yapılan Hesaplamalar

DFT hesaplamalarının geometri optimizasyon sürecinde temel amaç denge yapılarını bulmaktır. Bu bağlamda, potansiyel enerji yüzeyleri (PES) önemlidir, çünkü bunlar moleküllerin potansiyel enerjilerini geometrilerinin bir fonksiyonu olarak veren matematiksel fonksiyonlardır [98]. Moleküllerin kararlı yapıları gaz fazında B3LYP ve HSEH1PBE yöntemleri ile LANL2DZ temel setinde hesaplanmıştır. Deneysel molekül yapıları literatürdeki çalışmalara referans verilerek, GaussView 5 programı kullanılarak görselleştirilen teorik molekül yapılarıyla birlikte Şekil 5.1- 5.4'te yer almaktadır. Teorik hesaplamalardaki her iki yöntemde bulunan moleküler yapıları

benzer olduğundan, her molekül için B3LYP/LANL2DZ metodunda elde edilenler sunulmuştur. Moleküllerin kararlı yapılarına ait teorik ve deneysel parametreler, Tablo 5.1-5.4. te verilmiştir. Tüm geometrik parametre tablolarında atom numaraları adlandırılırken, literatürdeki deneysel çalışmalarındaki molekül atomlarına atanan numaralar kullanılmıştır.

Titreşim spektrumları moleküler yapı tayininde büyük bir öneme sahiptir. Moleküllerin titreşim spektrumları, molekül yapısındaki fonksiyonel gruplar, titreşim modları ve titreşim frekansları hakkında bilgi vererek moleküler yapının belirlenmesine katkı sağlar. Moleküllerin gaz fazında LANL2DZ temel setinde B3LYP ve HSEH1PBE yöntemleri ile hesaplanmış kararlı yapılarına ait titreşim spektrumları, deneysel FTIR spektrumları ile kıyaslamalı olarak Şekil 5.5-5.8’de verilmiştir. Moleküllere ait B3LYP/LANL2DZ ile elde edilen titreşim frekanslarının Potansiyel Enerji Dağılım (PED) analizleri VEDA4 [99] programı ile yapılarak deneysel titreşim frekansları ile karşılaştırmalı biçimde Tablo 5.5-5.8’de verilmiştir. Teorik olarak hesaplanan DFT skala edilmemiş harmonik titreşim frekanslarının, yetersiz temel setler, anharmoniklik ve elektron korelasyon eksikliği nedeniyle deneysel titreşim frekanslarından yüksek olmasından ötürü tüm teorik titreşim frekansları 0,96 değerindeki skala faktörü ile çarpılarak tablolarda sunulmuştur [100–102].

Teorik hesaplamalarda B3LYP/LANL2DZ ve HSEH1PBE/LANL2DZ metotlarıyla birlikte GIAO (gauge including atomic orbital) yaklaşımı kullanılmıştır [103]. Moleküller ilk olarak DMSO çözücüsü etkisinde optimize edilmiştir. Daha sonra yine DMSO çözücüsü etkisinde ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR kimyasal kayma değerlerinin hesaplaması yapılmıştır. Bileşiklerin NMR kimyasal kayma değerleri tetrametilsilan’ın (TMS, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR değerleri referans alınarak belirlenmiştir. TMS molekülünün ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR değerleri de aynı çözücü etkisinde iken aynı metot ve yaklaşımlarla yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilmiştir. Moleküllerin teorik olarak elde edilen kimyasal kayma değerleri Tablo 5.9-5.16’da deneysel sonuçlar ile sunulmuştur.

Doğal bağ orbital (NBO) analizi, bir alt sistemin dolu yörüngeleri ile başka bir alt sistemin boş yörüngeleri arasındaki çeşitli ikinci dereceden etkileşimleri ortaya

koymaktadır. Bu analiz, moleküller arası delokalizasyon veya hiperkonjugasyonların bir ölçüsüdür. NBO analizi, bağlar arasındaki etkileşimlerin yanı sıra moleküller arası ve molekül içi bağlar hakkında da bilgi vermektedir. Ayrıca molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerin analizini geliştirebilecek hem dolu hem de sanal yörünge alanları hakkında bilgi sağlamaktadır [104, 105]. NBO analizinde, yörüngeler bir veya iki merkez yörünge (doğal bağ yörüngeleri) oluşturacak şekilde ortogonalize ve lokalize edilir. Bu yörüngeler, dalga fonksiyonunun mümkün olan en doğru Lewis yapısını elde etmeye yardımcı olmaktadır. NBO analizinde temel set büyüdükçe hesaplama sonuçları deneysel sonuçlara yakınsamaktadır [106].

İkinci dereceden pertürbasyon stabilizasyon enerjisi $E^{(2)}$ aşağıdaki gibidir:

$$E^{(2)} = \Delta E_{ij} = q_i \frac{F(i,j)^2}{\varepsilon_j - \varepsilon_i} \quad (4.1)$$

Burada q_i verici yörünge doluluğudur, ε_i ve ε_j diyagonal elemanlardır ve $F(i,j)$ diyagonal olmayan NBO matris elemanıdır [105, 107]. NBO analizinde, $E^{(2)}$ enerjisinin büyük olması, elektron vericileri ve elektron alıcıları arasındaki yoğun etkileşimi ve tüm sistemin daha büyük ölçüde konjugasyonunu ortaya koymaktadır. Anyon ve katyon gruplarından meydana gelen stilbazolyum yapılarda molekül içi yük transferi görülmektedir. Bu sebeple moleküllerin gaz fazındaki kararlı yapılarına ait NBO analizleri LANL2DZ temel seti kullanılarak B3LYP ve HSEH1PBE yöntemleriyle hesaplanarak Tablo 5.17-5.20’de listelenmiştir.

Molekülde meydana gelen hidrojen bağları ve molekül yapı aktivitesini açıklamak için elektron yoğunluğunu görünür kılan yöntemlerden biri 3 boyutlu moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzey haritasıdır. Molekülün yapısı ile molekül içi ve moleküller arası etkileşimler gibi fiziko-kimyasal özellikleri arasındaki ilişkiyi ortaya koymaya yardımcı olur [108, 109]. Elektron yoğunluğu yüzeyine eşlenen elektrostatik potansiyelin bir grafiği olan MEP yüzeyi molekülün şekil, boyut ve elektrostatik potansiyel değerlerini göstermektedir. MEP yüzey haritasında kırmızı renkli kısımlar elektronca zengin (negatif potansiyel), mavi renkli kısımlar elektronca fakir (pozitif potansiyel) ve yeşil renkli kısımlar ise nötr bölge olarak adlandırılmaktadır. Ara renkler bu iki renk arasındaki elektron yoğunluğuna göre sıralanmaktadır. Potansiyelin renk sırası şu şekildedir: Kırmızı < turuncu < sarı < yeşil < mavi [107,

110]. Moleküllerin gaz fazındaki kararlı yapılarından elde edilen MEP yüzey görüntüleri Şekil 5.9-5.12’de verilmiştir. B3LYP/LANL2DZ ve HSEH1PBE/LANL2DZ metotlarıyla hesaplanan MEP yüzey haritaları aynı olduğundan, her bir molekül için sadece B3LYP/LANL2DZ yöntemi ile elde edilenler sunulmuştur.

Moleküler sınır yörüngeleri (Frontier molecular orbitals, FMOs), en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) olarak tanımlanmaktadır. Moleküler sınır yörüngeleri organik bir molekülün optik ve elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesinde, molekülün UV-Vis spektrumu ve kimyasal reaksiyonları gibi önemli bir rol oynamaktadır [111]. Molekülü oluşturan yapılar arasındaki etkileşim, molekülün HOMO ve LUMO bilgileri yardımıyla yorumlanabilir. HOMO enerjisinin büyüklüğü iyonlaşma potansiyeli ile, LUMO enerjisinin büyüklüğü de elektron ilgisi ile ilişkilidir. Başka bir deyişle, HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı, yapıların kararlılığını belirleyici en önemli parametrelerinden biri olan enerji (band aralığı) boşluğu olarak tanımlanmaktadır [112–115]. HOMO ve LUMO enerjileri yardımıyla molekülünün kimyasal sertlik (η), yumuşaklık (σ) ve elektronegatiflik (χ) değerleri aşağıdaki denklemler yardımıyla hesaplanmaktadır [116]:

$$\chi = \frac{-(E_{HOMO} + E_{LUMO})}{2} \quad (4.2)$$

$$\eta = \frac{-(E_{HOMO} - E_{LUMO})}{2} \quad (4.3)$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (4.4)$$

Molekül içi yük aktarımının varlığı, molekülün iyonlaşma potansiyeli ile ilişkili olan HOMO ve molekülün elektron ilgisi (afinitesi) ile ilişkili olan LUMO orbitalleri arasındaki enerji geçişleriyle ortaya koyulabilmektedir [117]. DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin her iki yöntemle de hesaplanan HOMO ve LUMO şekilleri aynı olduğu için sadece B3LYP/LANL2DZ ile elde edilenler Şekil 5.13-5.16’da sunulmuştur. Ayrıca bu enerji seviyeleri kullanılarak her bir molekül için kimyasal sistemin elektronik dağılımının değişimine gösterilen direnci ifade eden kimyasal sertlik (η), molekülün kutuplanabilirliğinin (polarize olabilmesinin) ölçüsünü ifade

eden kimyasal yumuşaklık (σ) ve temel haldeki sistemin elektronegatifliği (χ) teorik olarak hesaplanmıştır [118].

Optik biliminde, bir maddeye gelen ışığın yansımaya, kırılma ve soğurmaya uğradığı bilinmektedir. Işığın molekül ile etkileşimi yansımaya (R), soğurma (A) ve geçirgenlik (T) değerleri yardımıyla ifade edilmektedir. Bu değerler arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde verilmektedir [119]:

$$T = 10^{-A}; (A = -\log T) \quad (4.5)$$

$$R+A+T=1 \quad (4.6)$$

DMPI ve 3ETSI moleküllerinin deneysel morötesi görünür bölge (UV-Vis) geçirgenlik spektrumu katı fazında alınmıştır [4, 26]. 4MESI ve DEASI moleküllerinin deneysel UV-Vis soğurma spektrumu metanol çözücüsünde alınmıştır [28, 29]. Denklem 4.5 ve 4.6 kullanılarak moleküllerin deneysel soğurma, geçirme ve yansımaya spektrumları elde edilmiştir.

Teorik olarak, TD-B3LYP/LANL2DZ ve TD-HSEH1PBE/LANL2DZ metotlarıyla DMPI ve 3ETSI moleküllerinin gaz fazında, 4MESI ve DEASI moleküllerinin metanol çözücü etkisinde molar soğurma spektrumu (Şekil 5.21) hesaplanmıştır. Teorik hesaplamalarda UV-Vis soğurma (absorpsiyon) spektrumu molar soğurmaya bağlı olarak hesaplanır. Daha sonra bu spektrum, deneysel maksimum değere göre yaklaşık olarak normalize edilebilir [120]. Bu spektrumlardan hareketle Denklem 4.5 ve 4.6 yardımıyla geçirgenlik ve yansımaya spektrumları elde edilmiştir.

Optik band aralığı enerjisi (E_g), Tauc ve Menth ilişkisi uygulanarak belirlenebilir [121]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m \quad (4.7)$$

$$\alpha = \frac{2,303}{d} \log \frac{1}{T} \quad (4.8)$$

Denklem 4.8’de A bir orantı sabiti, α soğurma katsayısı, $h\nu$ gelen fotonun enerjisi, E_g optik band aralığı enerjisi ve d ışığın ortamda ilerlediği yolun uzunluğudur (thickness). Soğurma katsayılarını (Şekil 5.20) hesaplarırken DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI molekülleri için d parametreleri sırasıyla 1 mm, 2 mm, 1 cm ve 1 cm alınmıştır . m doğrudan geçişler için 1/2, dolaylı geçişler için 2 değerlerini alır. Bu çalışmada $m=1/2$ alınarak moleküllerin optik band aralığı enerjileri doğrudan geçişler için elde edilmiştir

$(\alpha E)^2$ değerlerine karşı E grafiğinde çizilen teğetin x-eksenini kestiği nokta, DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin doğrudan optik band aralığı enerjisini göstermektedir (Şekil 5.22).

Bir molekülün Urbach enerjisi moleküldeki yapısal kusur ve düzensizlik hakkında bilgi verir. Urbach enerjisi soğurma bandı kenarının altında bulunur. Urbach enerjisi E_u , aşağıdaki biçimde ifade edilebilir [122, 123]:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 e^{\frac{h\nu}{E_u}} \quad (4.9)$$

Urbach enerjisi (E_u), gelen foton enerjisine ($h\nu$) karşı $\ln(\alpha)$ grafiğinin eğiminin tersi alınarak elde edilebilir (Şekil 5.23).

Bir moleküle ait optiksel özellikler, molekülün kompleks kırılma indisi ($\tilde{n}$) yardımıyla tanımlanmaktadır. n gerçek kırılma indisi ve k sönüm katsayısı olmak üzere, kompleks kırılma indisi aşağıdaki şekilde verilir [124]:

$$\tilde{n} = n + ik \quad (4.10)$$

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (4.11)$$

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (4.12)$$

Denklem 4.11’de α soğurma katsayısı ve λ dalga boyudur. Kırılma indisi, yansıma (R) ve sönüm katsayısı (k) ile ilişkisi Denklem 4.12’de verilmiştir [119, 120, 125, 126].

Moleküllerin kırılma indisi dağılımı, Wemple-Didomenico dağılım(WDD) ilişkisi yardımıyla açıklanmaktadır. Dağılım, optik malzeme araştırmalarında önemli bir faktördür. Kırılma indisi foton enerjisi ile aşağıdaki gibi birbirine bağlıdır [127, 128]:

$$n^2 = 1 + \frac{E_0 E_d}{E_0^2 - (h\nu)^2} \quad (4.13)$$

Denklem 4.13’te E_d dağılım enerjisi ve E_0 osilatör enerjisidir. M_{-1} ve M_{-3} momentlerinin E_d ve E_0 ile ilişkisi aşağıdaki gibidir [129, 130]:

$$M_{-1} = \frac{E_d}{E_0} \quad (4.14)$$

$$M_{-3} = \frac{E_d}{E_0^3} \quad (4.15)$$

Optik materyaller için önemli olan optik iletkenlik; kırılma indisi n , soğurma katsayısı α ve ışık hızı c kullanılarak aşağıdaki şekilde elde edilmektedir [120, 131–133]:

$$\sigma_{opt} = \frac{\alpha n c}{4\pi} \quad (4.16)$$

Dielektrik sabitinin gerçek kısmı (ϵ_r) dielektrik maddenin polarizasyon miktarının bir ölçüsüdür. ϵ_r , bir molekülün elektrik enerjisini depolayabilme özelliğini yani kapasitesini belirler. Dielektrik sabitinin sanal kısmı (ϵ_i) ise elektromanyetik enerjinin soğurulması ve dağılım yolu ile ısı enerjisine çevrilmesini ifade etmektedir. Kompleks dielektrik sabiti, aşağıdaki şekilde verilir [134]:

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_r + i\epsilon_i \quad (4.17)$$

Bir malzemenin dielektrik sabitleri kırılma indisi ve sönüm katsayısına bağlı olarak aşağıdaki biçimde ifade edilmektedir [135, 136]:

$$\epsilon_r = n^2 + k^2 \quad (4.18)$$

$$\epsilon_i = 2nk \quad (4.19)$$

Malzemelerin elektriksel iletkenlik gibi doğrusal olmayan fiziksel mekanizmalar sebebiyle elektrik enerjisinde meydana gelen kayıpları ifade eden dielektrik kayıp faktörü ($\tan \delta$) kompleks dielektrik sabitinin sanal kısmının (ϵ_i) gerçek kısmına (ϵ_r) oranı ile ifade edilmektedir [137]:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon_i}{\epsilon_r} \quad (4.20)$$

Ayrıca yüzeysel enerji kaybı (SELF) ve hacimsel enerji kaybı (VELF) fonksiyonları da malzemedan geçen elektronların enerji kaybı oranını incelemeye etkili parametrelerdir. SELF ve VELF dielektrik sabitiyle aşağıdaki gibi ilişkilidir [133, 138, 139]:

$$SELF = \frac{\epsilon_i^2}{((\epsilon_r + 1)^2 + \epsilon_i^2)} \quad (4.21)$$

$$VELF = \frac{\epsilon_i^2}{(\epsilon_r^2 - \epsilon_i^2)} \quad (4.22)$$

Toplam statik dipol moment (μ), ortalama kutuplanabilirlik ($\langle \alpha \rangle$), kutuplanabilirliğin anizotropisi (yöne bağlı değişebilirliği) ($\Delta\alpha$) aşağıdaki şekilde bulunabilir [140–142]:

$$\mu = \sqrt{(\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)} \quad (4.24)$$

$$\langle \alpha \rangle = \frac{(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})}{3} \quad (4.25)$$

$$\Delta \alpha = \sqrt{\frac{(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2}{2}} \quad (4.26)$$

Moleküllerin Penn analiziyle elde edilen kutuplanabilirliği aşağıdaki gibidir [4]:

$$\alpha_p = \left[\frac{(\hbar \omega_p)^2 S_0}{(\hbar \omega_p)^2 S_0 + 3E_p^2} \right] \times \frac{M}{\rho} \times 0,396 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \quad (4.23)$$

Denklem 4.23'te ρ molekül yoğunluğunu, M molekül ağırlığı E_p Penn boşluğunu (Penn gap), S_0 malzemelere özgü bir sabiti ve $\hbar \omega_p$ plazma enerjisini göstermektedir. Moleküllerin kutuplanabilirliğinin (α_p) diğer ifadesi de Clausius-Mossotti eşitliği ile verilmektedir [143]:

$$\alpha_p(CM) = \left(\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \right) \frac{3M}{4\pi \rho N_A} \quad (4.24)$$

Denklem 4.24'te ϵ_r dielektrik sabiti, N_A avagadro sayısı ve ρ molekül yoğunluğunu ve M molekül ağırlığını ifade etmektedir.

Diğer bir kutuplanabilirlik (α_p) Lorenz-Lorentz denklemi [144] ile şu şekildedir:

$$\alpha_p(LL) = \frac{3M}{4\pi N_A \rho} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad (4.25)$$

Denklem 4.25'te M molekül ağırlığı, ρ molekül yoğunluğu, n kırılma indisidir ve N_A Avogadro sayısıdır. Moleküllerin kutuplanabilirlikleri (α_p) Şekil 5.24'te verilen kırılma indisi spektrumlarındaki 633 nm'deki deneysel kırılma indisi değerleri kullanılarak hesaplanmıştır [145, 146].

NLO özellikler ise birinci mertebeden yüksek kutuplanabilirlik (β), ikinci mertebeden yüksek kutuplanabilirlik (γ) parametreleri ile belirlenebilir. Bir molekülün NLO parametreleri aşağıdaki şekilde bulunabilir [140–142]:

$$\beta = \sqrt{(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yxx} + \beta_{yzz})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zyy} + \beta_{zxx})^2} \quad (4.27)$$

$$\langle \gamma \rangle = \frac{\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz})}{5} \quad (4.28)$$

Moleküllerin doğrusal olmayan optik özelliklerinin kıyaslanmasında, literatürde iyi bilinen birer NLO malzeme olan potasyum dihidrojen fosfat (KDP) ve paranitroanilin (pNA) moleküllerinin doğrusal olmayan optik parametreleri kullanılmaktadır [147, 148].

Doğrusal olmayan kırılma indisi n_2 , birinci mertebeden doğrusal duyarlılık $\chi^{(1)}$ ve üçüncü mertebeden doğrusal olmayan duyarlılık $\chi^{(3)}$ aşağıdaki denklemler ile ilişkilendirilmektedir [23, 149]:

$$\chi^{(1)} = N f \alpha_p \quad (4.32)$$

$$\chi^{(3)} = N f^4 \gamma \quad (4.33)$$

$$n_2 = \pi \chi^{(3)} / (10^{-4} \epsilon_0 c^2 n^2) \quad (4.34)$$

Bu denklemlerde, N birim hacimdeki toplam molekül sayısı, ϵ_0 serbest uzay geçirgenliği, c ışık hızı, n lazer dalga boyunda molekülün doğrusal kırılma indisi ve $(n^2 + 2)/3$ bağıntısı ile ifade edilen f parametresi yerel alan düzeltme faktörüdür. DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin gaz fazındaki kararlı yapıdan elde edilen doğrusal olmayan optik özellikleri Tablo 5.22 ve Tablo 5.23'te paranitroanilin (pNA) [147] ve potasyum dihidrojen fosfat (KDP) [148] moleküllerinin doğrusal olmayan optik özellikleri ile karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

4.3. Gaussian ve GaussView

Gaussian paket programı, ilk olarak 1970 yılında John Pople ve Carnegie Mellon Üniversitesi'ndeki araştırma grubu tarafından Gaussian 70 adıyla piyasaya sürülen genel amaçlı bir kuantum mekaniksel hesaplama yazılım paketidir. Piyasaya çıkışından itibaren sürekli olarak güncellenmektedir. Adını, Pople'nin Hartree – Fock hesaplamalarında kullanılan mevcut bilgisayarların hesaplama performanslarını artırmak için, Slater tipi orbitallerin yerine Gauss orbitallerini kullanmasından alır. Programın günümüzde bilinen son sürümü Gaussian 16'dır [150–152]. Farklı kimyasal ortamlarda izole edilmiş moleküllerin ve reaksiyonların enerjilerini, moleküler geometrilerini, titreşim frekanslarını ve diğer özelliklerini tahmin edebilen bir paket programdır. DFT' nin yanı sıra HF, HF sonrası ve TD-DFT dahil olmak üzere birçok

yöntemi içerir. Bu hesaplama yöntemleriyle çok çeşitli temel setler ve etkili çekirdek potansiyelleri kombinasyon yapılarak kullanılabilir. Bu çalışmada tüm hesaplamalar, Gaussian 09 Rev. D01 sürümü kullanılarak yapılmıştır [153].

GaussView, Gaussian için mevcut olan en gelişmiş ve güçlü grafik ara yüzüdür. GaussView ile, moleküler yapılar içe aktarabilir veya oluşturabilir, Gauss hesaplamalarını kurabilir, başlatabilir, izlenebilir ve kontrol edebilir ve tüm bu işlemlerin sonuçları alınabilir ve görüntülenebilir. Bu çalışmada kullanılan GaussView 5, büyük kimyasal sistemlerle çalışmayı kolay ve basit hale getirmektedir [154].

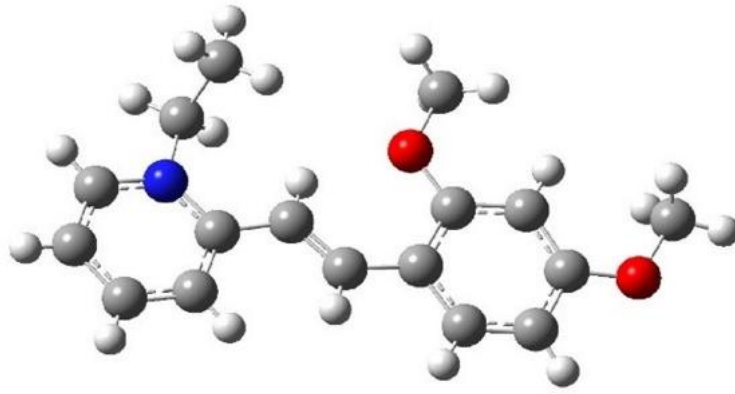


5. BULGULAR VE TARTIŞMA

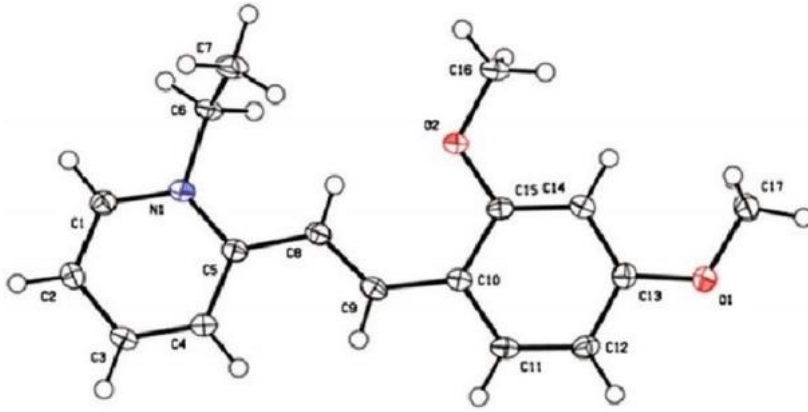
Bu çalışmada incelenen moleküllerin yapısal, spektroskopik, elektronik ve optik özelliklerine ilişkin bulgular, sistematik bir yaklaşımla özellik bazında sıralanmış ve detaylı olarak tartışılmıştır. Elde edilen sonuçlar, teorik hesaplamalar ile deneysel veriler arasındaki uyum ve moleküler özelliklerin doğrusal olmayan optik (NLO) davranışlarla ilişkisi bağlamında değerlendirilmiştir.

5.1. Kararlı Yapı ve Geometrik Parametreler

Moleküllerin kararlı yapılarına ilişkin deneysel ve teorik molekül şemaları ile karşılaştırmalı olarak Şekil 5.1- 5.4'te verilmiştir. Moleküllerin kararlı yapılarına ait teorik ve deneysel parametreler, Tablo 5.1-5.4.'te sunulmuştur.



(a)



(b)

Şekil 5. 1. DMPI molekülüne ait (a) B3LYP/LANL2DZ ile elde edilen teorik geometrik yapı (b) Deneysel geometrik yapı [4].

DMPI molekülünün kararlı durumdaki B3LYP/LANL2DZ ile elde edilen optimize yapısı Şekil 5.1’de verilmiştir. Şekil 5.1 DMPI molekülüne ait (a) B3LYP/LANL2DZ yöntemi ile (b) de deneysel olarak elde edilen taban enerji durumundaki kararlı yapıyı göstermektedir. Şekil 5.1’den DMPI molekülünün stilbazolyum katyonundan ve iyot anyonundan oluştuğu görülmektedir. Teorik yapısal parametreler, deneysel verilerle karşılaştırmalı olarak Tablo 5.1’de sunulmuştur. Deneysel çalışmalar, DMPI molekülünün katyon kısmının etenil bağı ($C8=C9$) çevresinde, $C5-C8-C9-C10$

düzlem açısı ile doğrulanan bir trans konfigürasyona sahip olduğunu ortaya koymaktadır. C8=C9 çift etenil bağının uzunluğu deneysel olarak 1,343 Å olarak belirlenmiş; B3LYP/LANL2DZ yöntemi ile 1,380 Å ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle 1,375 Å olarak hesaplanmıştır. C5-C8 ve C9-C10 bağlarının deneysel uzunlukları 1,455 Å olarak verilmiştir. B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle sırasıyla 1,444 Å ve 1,448 Å, HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle ise 1,438 Å ve 1,442 Å olarak bulunmuştur. En uzun bağ olan C6-C7 bağının uzunluğu deneysel olarak 1,516 Å iken, B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle 1,540 Å, HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle ise 1,530 Å olarak elde edilmiştir.

Halka karbonlarının bağ uzunlukları, deneysel olarak 1,412-1,368 Å arasında gözlenmiş olup; B3LYP/LANL2DZ seviyesinde 1,436-1,380 Å ve HSEH1PBE/LANL2DZ seviyesinde 1,429-1,376 Å arasında hesaplanmıştır. N1-C1, N1-C5 ve N1-C6 bağ uzunlukları deneysel olarak sırasıyla 1,358 Å, 1,372 Å ve 1,490 Å olarak ölçülmüştür. B3LYP/LANL2DZ metodunda sırasıyla 1,381 Å, 1,399 Å ve 1,497 Å; HSEH1PBE/LANL2DZ metodunda 1,374 Å, 1,391 Å ve 1,493 Å olarak bulunmuştur. Stilbazolyum türevlerine yönelik diğer çalışmalarda da halka karbon bağlarının benzer aralıklarda olduğu rapor edilmiştir [23, 155, 156]. Oksijen atomlarına bağlı metil gruplarının karbon bağ uzunlukları deneysel olarak 1,434 Å ve 1,431 Å olarak gözlenmiş; B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle 1,460 Å ve 1,461 Å, HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle ise 1,449 Å ve 1,451 Å olarak elde edilmiştir.

Tablo 5.1’de belirtildiği üzere, N1-C1-C2, N1-C5-C4 ve C1-N1-C5 bağ açıları deneysel olarak sırasıyla 121,4°, 117,1° ve 121,8° olarak bulunmuştur. Bu açılar, sırasıyla B3LYP/LANL2DZ seviyesinde 121,8°, 116,7°, 121,65° ve HSEH1PBE/LANL2DZ seviyesinde 121,8°, 116,8°, 121,7°’dir. C5-C8-C9 (123,3°) ve C8-C9-C10 (128,6°) bağ açıları, B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle 122,47° ve 128,53°; HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle 122,2° ve 128,3° olarak bulunmuştur. Şekil 5.1 (a)’da gösterildiği gibi, teorik hesaplamalar C8=C9 bağı etrafında bir trans konfigürasyonun varlığını desteklemektedir. C5-C8-C9-C10 düzlem açısı deneysel olarak 178,3(14)°, B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle 179,9° ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle 179,8° olarak bulunmuştur. Tablo 5.1 incelendiğinde, teorik olarak B3LYP/LANL2DZ ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemleriyle elde edilen yapısal parametrelerin deneysel sonuçlarla büyük ölçüde uyumlu olduğu görülmektedir.

Tablo 5.1. DMPI molekülüne ait deneysel [4] ve teorik bağ uzunlukları(Å), bağ açıları(°) ve düzlem açıları(°).

Bağ uzunluğu(Å)	Deneysel [4]	Teorik		Bağ Açısı(°)	Deneysel [4]	Teorik	
		B3LYP LANL2DZ	HSEH1PBE LANL2DZ			B3LYP LANL2DZ	HSEH1PBE LANL2DZ
C6-C7	1,516(3)	1,540	1,530	C1-C2-H2	121,0	119,7	119,8
N1-C6	1,490(3)	1,497	1,493	C5-N1-C6	121,8(17)	121,7	121,1
C5-C8	1,455(3)	1,444	1,438	O2-C16-H16B	109,0	110,9	111,0
C9-C10	1,455(3)	1,448	1,442	C1-C2-C3	118,6(2)	118,2	118,2
O2-C16	1,434(3)	1,460	1,449	C15-O2-C16	118,5(17)	118,9	118,5
O1-C17	1,431(3)	1,461	1,451	N1-C6-H6B	109,0	108,5	108,5
C10-C15	1,412(3)	1,436	1,429	C2-C3-C4	119,6	120,0	120,0
C10-C11	1,407(4)	1,436	1,417	C3-C4-C5	121,5(3)	121,4	121,3
C4-C5	1,397(4)	1,430	1,424	O2-C16-H16A	109,0	105,3	105,5
C14-C15	1,397(3)	1,399	1,393	C5-C8-C9	123,3	122,4	122,2
C12-C13	1,396(4)	1,411	1,405	N1-C5-C4	117,1(19)	116,7	116,8
C2-C3	1,391(4)	1,422	1,416	O1-C17-H17B	109,0	110,9	110,9
C13-C14	1,389(4)	1,412	1,407	N1-C5-C8	119,4	119,8	119,7

Tablo 5.1. (Devamı) DMPI molekülüne ait deneysel [4] ve teorik bağ uzunlukları(Å), bağ açıları(°) ve düzlem açıları(°).

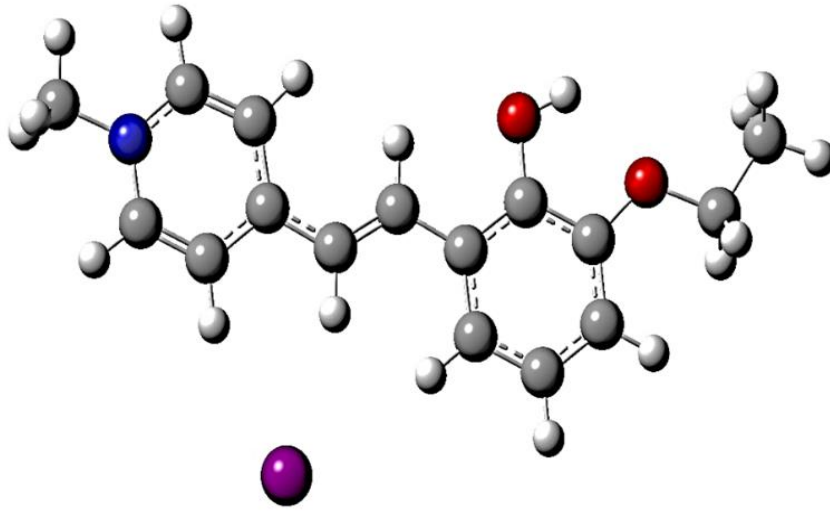
Bağ uzunluğu(Å)	Deneysel [4]	Teorik		Bağ Açısı(°)	Deneysel [4]	Teorik	
		B3LYP LANL2DZ	HSEH1PBE LANL2DZ			B3LYP LANL2DZ	HSEH1PBE LANL2DZ
C3-C4	1,377(3)	1,387	1,383	C8-C9-C10	128,6	128,5	128,3
C11-C12	1,377(3)	1,397	1,392	O1-C13-C14	123,6	123,6	123,5
N1-C5	1,372(3)	1,399	1,391	C4-C5-C8	123,5(3)	123,3	123,3
C1-C2	1,368(4)	1,380	1,376	C10-C11-C12	122,8	122,7	122,6
O1-C13	1,365(3)	1,386	1,378	C15-C14-H14	120,0	122,5	122,5
N1-C1	1,358(3)	1,381	1,369	C5-C8-C9	123,3	122,4	122,2
O2-C15	1,358(3)	1,397	1,387	C2-C1-H1	120,6	122,2	122,2
C8-C9	1,343(4)	1,380	1,375	N1-C1-C2	121,4(3)	121,8	121,8
C6-H6A	0,990	1,094	1,094	C5-N1-C6	121,8(17)	121,7	121,1
C6-H6B	0,990	1,092	1,092	C13-C12-H12	120,5	121,7	121,7
C7-H7B	0,980	1,096	1,095	C1-N1-C5	121,8(2)	121,6	121,7
C7-H7C	0,980	1,096	1,093	C3-C4-C5	121,5(3)	121,4	121,3
C16-H16A	0,980	1,092	1,090	C2-C3-H3	120,2	120,9	121,0
C16-H16B	0,980	1,097	1,096	C10-C15-C14	121,2(2)	120,8	120,8
C16-H16C	0,980	1,097	1,096	C12-C13-C14	120,6(19)	120,6	120,7

Tablo 5.1. (Devamı) DMPI molekülüne ait deneysel [4] ve teorik Bağ uzunlukları(Å), Bağ açıları(°) ve düzlem açıları(°).

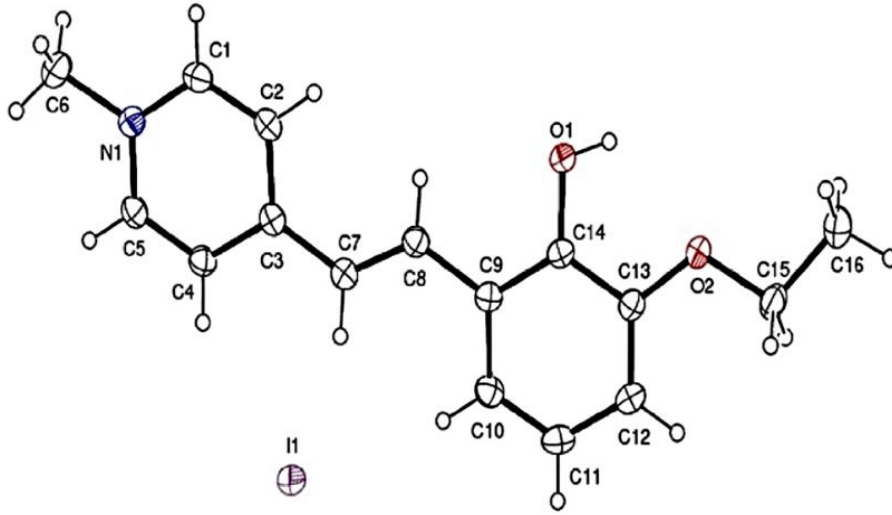
Bağ uzunluğu(Å)	Deneysel [4]	Teorik		Bağ Açısı(°)	Deneysel [4]	Teorik	
		B3LYP	HSEH1PBE			B3LYP	HSEH1PBE
		LANL2DZ	LANL2DZ			LANL2DZ	LANL2DZ
C17-H17A	0,980	1,091	1,089	C5-C4-H4	119,2	120,1	120,2
C17-H17B	0,980	1,097	1,096	C13-C14-C15	119,6(2)	120,0	120,0
C17-H17C	0,980	1,097	1,096	C2-C3-C4	119,6	120,0	120,0
C1-H1	0,950	1,083	1,083	N1-C5-C8	119,4	119,8	119,7
C2-H2	0,950	1,084	1,082	C1-C2-H2	121,0	119,7	119,8
C3-H3	0,950	1,085	1,084	C11-C12-H12	121,0	119,6	119,6
C11-H11	0,950	1,090	1,091	C5-C8-H8	119,0	119,6	119,9
C12-H12	0,950	1,083	1,083	C12-C11-H11	118,5	119,6	119,8
C14-H14	0,950	1,083	1,083	C13-O1-C17	117,4(2)	119,4	119,1
C9-H9	0,918	1,093	1,096	C4-C3-H3	120,1	119,0	118,9
C8-H8	0,894	1,079	1,080	C8-C9-H9	119,0	119,0	119,2
				C15-O2-C16	118,5(17)	118,9	118,5
				C11-C12-C13	118,8	118,6	118,6
				C3-C4-H4	119,3	118,3	118,4
				C1-C2-C3	118,6(2)	118,2	118,2

Tablo 5.1. (Devamı) DMPI molekülüne ait deneysel [4] ve teorik Bağ uzunlukları(Å), Bağ açıları(°) ve düzlem açıları(°).

Bağ Açısı(°)	Deneysel [4]	Teorik		Bağ Açısı(°)	Deneysel [4]	Teorik	
		B3LYP	HSEH1PBE			B3LYP	HSEH1PBE
		LANL2DZ	LANL2DZ			LANL2DZ	LANL2DZ
O1-C17-H17C	109,0	110,9	111,0	C9-C8-H8	117,5	117,8	117,8
H17-C17-H17	109,4	109,9	109,8	C10-C11-H11	119,0	117,6	117,5
H16-C16-H16	109,4	109,8	109,8	C13-C14-H14	120,1	117,4	117,4
N1-C6-H6B	109,0	108,5	108,5	O2-C15-C10	116,4(18)	117,1	117,1
N1-C6-H6A	109,0	107,0	107,1	C11-C10-C15	116,7(18)	117,0	117,1
				N1-C5-C4	117,1(19)	116,7	116,8
				C1-N1-C6	116,4(2)	116,6	117,1
				C9-C10-C11	117,6(2)	116,1	116,1
				N1-C1-H1	119,2	115,9	115,9
C5-C8-C9-C10	178,3(14)	179,8	179,7	O1-C13-C12	115,7(3)	115,7	115,8
C5-N1-C6-C7	-81,8(17)	-82,2	-81,5	C10-C9-H9	112,2	112,4	112,4
C17-O1-C13-C14	-1,1 (3)	-0,011	-0,01	N1-C6-C7	112,2(18)	112,1	112,2
C16-O2-C15-C14	1,8(3)	0,000	-0,10	O2-C16-H16B	109,0	110,9	111,0



(a)



(b)

Şekil 5. 2. 3ETSI molekülüne ait (a) B3LYP/LANL2DZ yöntemi ile elde edilen teorik geometrik yapı. (b) Deneysel geometrik yapı [26].

Optimize yapıya ilişkin yapısal parametreleri deneysel verilerle karşılaştırmalı olarak Tablo 5.2’de listelenmiştir. Şekil 5.2. 3ETSI molekülüne ait (a) B3LYP/LANL2DZ yöntemi ile (b) de deneysel olarak elde edilen taban enerji durumundaki kararlı yapıyı göstermektedir. Şekil 5.2’den 3ETSI molekülünün stilbazolyum katyonundan ve iyot anyonundan oluştuğu görülmektedir.

Deneysel bulgular, 3ETSI molekülünün katyon kısmının etenil bağında (C7=C8), C3–C7–C8–C9 düzlem açısı ile doğrulanmış bir trans konfigürasyon sergilediğini ortaya koymuştur. C7=C8 etenil bağ uzunluğu deneysel olarak 1,328 Å olarak ölçülmüş; B3LYP/LANL2DZ yönteminde 1,378 Å ve HSEH1PBE/LANL2DZ yönteminde 1,373 Å olarak bulunmuştur. C3–C7 ve C8–C9 bağ uzunlukları deneysel olarak sırasıyla 1,454 Å ve 1,464 Å olarak rapor edilmiş; bu bağ uzunlukları B3LYP/LANL2DZ ile sırasıyla 1,444 Å ve 1,454 Å, HSEH1PBE/LANL2DZ ile ise 1,438 Å ve 1,447 Å olarak hesaplanmıştır. C15–C16, deneysel olarak 1,497 Å olarak belirlenirken; bu uzunluk LANL2DZ temel setinde B3LYP yöntemiyle 1,524 Å ve HSEH1PBE yöntemiyle 1,516 Å olarak bulunmuştur. 3ETSI molekülünün yapısındaki piridinyum ve benzen halka karbonlarının bağ uzunlukları, deneysel olarak 1,405–1,363 Å aralığında ölçülmüş olup; B3LYP/LANL2DZ metodunda 1,429–1,384 Å, HSEH1PBE/LANL2DZ metodunda ise 1,423–1,380 Å aralığında hesaplanmıştır. Piridinyum halkasındaki N1–C1, N1–C5 ve N1–C6 bağ uzunlukları sırasıyla 1,341 Å, 1,342 Å ve 1,478 Å olarak belirtilmiştir. Bu bağ uzunlukları LANL2DZ temel setinde B3LYP yöntemiyle sırasıyla 1,376 Å, 1,381 Å ve 1,482 Å olarak, HSEH1PBE yöntemiyle ise 1,369 Å, 1,375 Å ve 1,472 Å olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar, stilbazolyum türevleri üzerine yapılan diğer çalışmalarla uyumludur [23, 155, 156]. Etil grup karbonunun bağ uzunluğu deneysel olarak 1,363 Å olarak verilirken, B3LYP/LANL2DZ seviyesinde 1,406 Å, HSEH1PBE/LANL2DZ seviyesinde 1,397 Å olarak hesaplanmıştır.

Tablo 5.2'deki verilere göre, N1–C1–C2, N1–C5–C4 ve C1–N1–C5 bağ açıları deneysel olarak sırasıyla 120,9°, 120,7° ve 120,3° olarak ölçülmüş; LANL2DZ temel setinde B3LYP yöntemiyle sırasıyla 121,4°, 121,3° ve 119,3°, HSEH1PBE yöntemiyle ise 121,0°, 121,7° ve 119,3° olarak elde edilmiştir. Deneysel olarak 125,5° ve 125,8° olarak bulunan C3–C7–C8 ve C7–C8–C9 bağ açıları B3LYP/LANL2DZ kullanılarak 125,2° ve 124,5°, HSEH1PBE/LANL2DZ kullanılarak 125,5° ve 124,2° olarak hesaplanmıştır. Deneysel olarak 178,9° ölçülen C3–C7–C8–C9 düzlem açısı, LANL2DZ temel setinde B3LYP yöntemiyle 179,9° ve HSEH1PBE yöntemiyle 179,8° olarak hesaplanmıştır. Tablo 5.2'den, teorik olarak B3LYP/LANL2DZ ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemleriyle elde edilen yapısal parametrelerin deneysel olarak elde edilen parametrelerle uyumlu olduğu sonucuna varılmaktadır.

Tablo 5.2. 3ETSI molekülüne ait deneysel [26] ve teorik bağ uzunlukları(Å), bağ açıları(°) ve düzlem açıları(°).

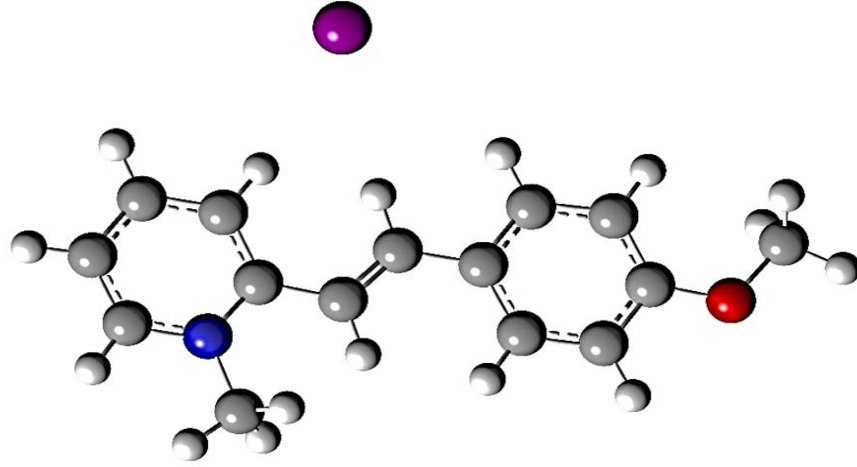
Bağ uzunluğu(Å)	Deneysel [26]	Teorik		Bağ Açısı(°)	Deneysel [26]	Teorik	
		B3LYP	HSEH1PBE			B3LYP	HSEH1PBE
		LANL2DZ	LANL2DZ			LANL2DZ	LANL2DZ
C15-C16	1,497(4)	1,524	1,516	C8-C7-C3	125,5(2)	125,2	122,5
N1-C6	1,478(3)	1,482	1,472	C2-C3-C7	124,0(2)	125,2	125,4
O2-C15	1,433(3)	1,467	1,456	C7-C8-C9	125,8(2)	124,5	124,2
C8-C9	1,464(3)	1,454	1,447	C10-C9-C8	122,6(2)	123,2	123,2
C3-C7	1,454(3)	1,444	1,438	C4-C5-H5	119,6	122,1	121,1
C3-C4	1,398(3)	1,435	1,428	C2-C1-H1	119,6	122,0	122,2
C2-C3	1,395(3)	1,431	1,425	N1-C1-C2	120,9(2)	121,4	121,0
C9-C10	1,405(4)	1,429	1,423	N1-C5-C4	120,7(2)	121,3	121,7
C9-C14	1,392(3)	1,417	1,411	C1-N1-C6	119,9(2)	121,2	121,2
C13-C14	1,404(3)	1,415	1,409	C3-C2-H2	119,5	121,1	120,1
C11-C12	1,395(4)	1,414	1,409	C10-C11-C12	121,5(2)	121,0	120,4
O2-C13	1,363(3)	1,406	1,397	C9-C14-C13	120,6(2)	121,0	120,4
C12-C13	1,374(3)	1,399	1,394	C5-C4-C3	120,9(2)	120,7	120,4
C10-C11	1,367(4)	1,396	1,391	C1-C2-C3	121,0(2)	120,7	121,1
O1-C14	1,361(3)	1,393	1,383	C7-C8-H8	117,1	120,6	119,0

Tablo 5.2. (Devamı) 3ETSI molekülüne ait deneysel [26] ve teorik bağ uzunlukları(Å), bağ açıları(°) ve düzlem açıları(°).

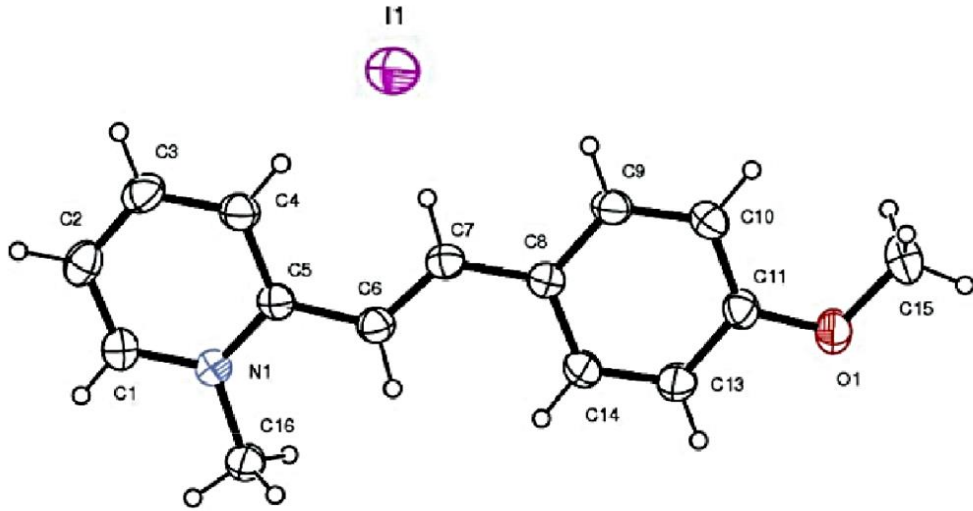
Bağ uzunluğu(Å)	Deneysel [26]	Teorik		Bağ Açısı(°)	Deneysel [26]	Teorik	
		B3LYP	HSEH1PBE			B3LYP	HSEH1PBE
		LANL2DZ	LANL2DZ			LANL2DZ	LANL2DZ
C1-C2	1,363(4)	1,384	1,380	C11-C10-C9	120,5(2)	120,5	121,3
N1-C5	1,342(3)	1,381	1,375	C5-C4-H4	119,5	120,4	116,7
C4-C5	1,366(3)	1,379	1,374	C8-C7-H7	117,2	120,2	119,6
C7-C8	1,328(3)	1,378	1,373	C9-C10-H10	119,7	120,2	120,2
N1 -C1	1,341(3)	1,376	1,369	O1-C14-C9	119,6(2)	120,0	121,6
C15-H15A	0,970	1,099	1,098	C5-N1-C6	119,8(2)	119,3	119,3
C15-H15B	0,970	1,099	1,098	C1-N1-C5	120,3(2)	119,3	119,3
C16-H16B	0,960	1,097	1,094	C11-C10-H10	119,7	119,2	120,7
C6-H6C	0,960	1,096	1,093	C3-C4-H4	119,5	119,0	122,7
C6-H6A	0,960	1,095	1,091	O1-C14-C13	119,8(2)	118,9	117,8
C16-H16A	0,960	1,095	1,094	C13-O2-C15	118,05(19)	118,8	118,7
C16-H16C	0,960	1,095	1,095	C14-C9-C8	119,3(2)	118,7	117,0
C6-H6B	0,960	1,094	1,093	C4-C3-C7	119,8(2)	118,4	120,4
C4-H4	0,930	1,093	1,092	C1-C2-H2	119,5	118,1	118,7
C8-H8	0,930	1,093	1,095	C14-C9-C10	118,1(2)	117,9	117,7
C10-H10	0,930	1,088	1,088	N1-C5-H5	119,6	116,4	117,0

Tablo 5.2. (Devamı) 3ETSI molekülüne ait deneysel [26] ve teorik bağ uzunlukları(Å), bağ açıları(°) ve düzlem açıları(°).

Bağ uzunluğu(Å)	Deneysel [26]	Teorik		Bağ Açısı(°)	Deneysel [26]	Teorik	
		B3LYP LANL2DZ	HSEH1PBE LANL2DZ			B3LYP LANL2DZ	HSEH1PBE LANL2DZ
C2-H2	0,930	1,085	1,084	N1-C1-H1	119,6	116,4	116,6
C11-H11	0,930	1,085	1,084	C2-C3-C4	116,2(2)	116,3	116,1
C12-H12	0,930	1,085	1,084	C9-C8-H8	117,1	114,7	114,7
C5-H5	0,930	1,084	1,084	C3-C7-H7	117,2	114,4	114,2
C7-H7	0,930	1,084	1,085	N1-C6-H6C	109,5	110,0	110,1
C1-H1	0,930	1,083	1,082	N1-C6-H6B	109,5	109,9	109,9
O1-H1A	0,820	0,983	0,982	N1-C6-H6A	109,5	109,6	109,6
Düzlem Açısı (°)	Deneysel[26]	Teorik B3LYP LANL2DZ	HSEH1PBE LANL2DZ	H6A-C6-H6C	109,5	109,3	108,9
				C14-O1-H1A	109,5	109,1	108,6
				H6B-C6-H6C	109,5	108,8	109,2
				O2-C15-C16	107,3(2)	107,3	107,4
C3-C7-C8-C9	179.8(2)	179,8	179,9				
C12-C13-C14-O1	-177.4(2)	-179,9	-179,9				
O2-C13-C14-C9	-179.89(19)	-179,9	-179,9				
C16-C15-O2-C13	-178.2(2)	-179,8	-179,8				
C14-C13-O2-C15	168.7(2)	179,7	179,7				
C2-C1-N1-C6	178.7(3)	179,5	179,5				



(a)



(b)

Şekil 5. 3. 4MESI molekülüne ait (a) B3LYP/LANL2DZ yöntemi ile elde edilen teorik geometrik yapı. (b) Deneysel geometrik yapı [27].

Optimize yapıya ilişkin yapısal parametreleri deneysel verilerle karşılaştırmalı olarak Tablo 5.3'te listelenmiştir. Şekil 5.3 4MESI molekülüne ait (a) B3LYP/LANL2DZ yöntemi ile (b) de deneysel olarak elde edilen yapıyı göstermektedir. Şekil 5.3'ten 4MESI molekülünün stilbazolyum katyonundan ve iyot anyonundan oluştuğu görülmektedir.

Deneyisel çalışmalarda, 4MESI molekülünün katyon kısmının etenil bağında (C6=C7), C5–C6–C7–C8 düzlem açısıyla doğrulanmış bir trans konfigürasyon sergilediği rapor edilmiştir [27]. C6=C7 etenil bağ uzunluğu deneyisel olarak 1,326 Å olarak belirlenmiş; teorik hesaplamalarda bu uzunluk B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle 1,380 Å ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle 1,375 Å olarak elde edilmiştir. C5–C6 ve C7–C8 bağ uzunlukları deneyisel olarak sırasıyla 1,445 Å ve 1,448 Å olarak bulunmuş; bu uzunluklar B3LYP/LANL2DZ metodunda 1,443 Å ve 1,451 Å, HSEH1PBE/LANL2DZ metodunda 1,437 Å ve 1,445 Å olarak bulunmuştur. Tablo 5.3'e göre en uzun bağ olan C16–N1 bağı, deneyisel olarak 1,479 Å olarak rapor edilmişken, LANL2DZ temel setinde B3LYP yöntemiyle 1,484 Å ve HSEH1PBE yöntemiyle 1,474 Å olarak hesaplanmıştır.

Halka karbon atomlarının bağ uzunlukları, deneyisel olarak 1,400–1,357 Å aralığında ölçülmüştür. Bu değerler B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle 1,428–1,381 Å ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle 1,421–1,376 Å aralığında hesaplanmıştır. Piridinyum halkasındaki N1–C1 ve N1–C5 bağ uzunlukları sırasıyla deneyisel olarak 1,361 Å ve 1,351 Å, B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle 1,381 Å ve 1,399 Å, HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle 1,375 Å ve 1,390 Å bulunmuştur. Halka karbonlarının bağ uzunlukları stilbazolyum türevi benzer moleküller üzerine yapılan çalışmalarla uyumlu olduğunu göstermektedir [23, 155, 156]. Oksijen atomuna bağlı metil grubunun karbon bağ uzunluğu, deneyisel olarak 1,426 Å olarak rapor edilmiş, B3LYP/LANL2DZ yönteminde 1,461 Å ve HSEH1PBE/LANL2DZ yönteminde 1,450 Å olarak hesaplanmıştır.

Tablo 5.3 incelendiğinde, N1–C1–C2 ve N1–C5–C4 bağ açıları deneyisel olarak sırasıyla 121,2° ve 117,4°, teorik hesaplamalarda B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle 121,6° ve 116,9°, HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle 121,6° ve 117,0° olarak elde edilmiştir. C5–C6–C7 ve C6–C7–C8 bağ açıları da deneyisel olarak sırasıyla 124,1° ve 126,7° olarak kaydedilmiş; bu açıların teorik karşılıkları B3LYP/LANL2DZ ile 122,9° ve 126,6°, HSEH1PBE/LANL2DZ ile ise 122,5° ve 126,7° olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, C3–C4–C5–C6 ve C7–C8–C14–C13 burulma açıları deneyisel olarak 178,4° ve 179,6° ölçülmüş; her iki yöntemle de 179,9° hesaplanmıştır. Tablo 5.3'teki veriler, B3LYP/LANL2DZ ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemlerinin deneyisel parametrelerle büyük ölçüde uyumlu olduğunu göstermektedir.

Tablo 5.3. 4MESI molekülüne ait deneysel [27] ve teorik bağ uzunlukları(Å), bağ açıları(°) ve düzlem açıları(°).

Bağ uzunluğu(Å)	Deneysel [27]	Teorik		Bağ Açısı(°)	Deneysel [27]	Teorik	
		B3LYP	HSEH1PBE			B3LYP	HSEH1PBE
		LANL2DZ	LANL2DZ			LANL2DZ	LANL2DZ
C16-N1	1,479 (3)	1,484	1,474	C6-C7-C8	126,7(2)	126,6	126,7
C15-O1	1,426 (3)	1,461	1,450	O1-C11-C10	124,9(2)	124,5	124,4
C7-C8	1,448 (4)	1,451	1,445	C14-C8-C7	123,0(2)	124,4	124,5
C5-C6	1,445 (3)	1,443	1,437	C4-C5-C6	123,5(2)	123,3	123,2
C4-C5	1,397 (4)	1,429	1,423	C7-C6-C5	124,1(2)	122,9	122,5
C8-C14	1,400 (4)	1,428	1,421	C2-C1-H1	119,4	122,2	122,2
C2-C3	1,377 (4)	1,422	1,417	C3-C2-H2	120,7	121,9	121,9
C8-C9	1,390 (3)	1,421	1,416	C14-C13-H13	119,5	121,8	121,8
C11-C13	1,393 (4)	1,418	1,413	N1-C1-C2	121,2(2)	121,6	121,6
C10-C11	1,375 (4)	1,412	1,407	C10-C9-C8	122,7(2)	121,3	121,3
C9-C10	1,380 (4)	1,400	1,395	C3-C4-C5	120,4(3)	121,2	121,1
C5-N1	1,361 (3)	1,399	1,390	C11-C10-H10	120,5	121,2	121,3
C13-C14	1,362 (4)	1,391	1,386	C13-C14-C8	120,9(2)	120,9	120,8
C3-C4	1,369 (4)	1,387	1,383	C2-C3-H3	119,8	120,8	120,9
C11-O1	1,355 (3)	1,385	1,376	C8-C14-H14	119,6	120,3	120,4

Tablo 5.3.(Devamı) 4MESI molekülüne ait deneysel [27] ve teorik bağ uzunlukları(Å), bağ açıları(°) ve düzlem açıları(°).

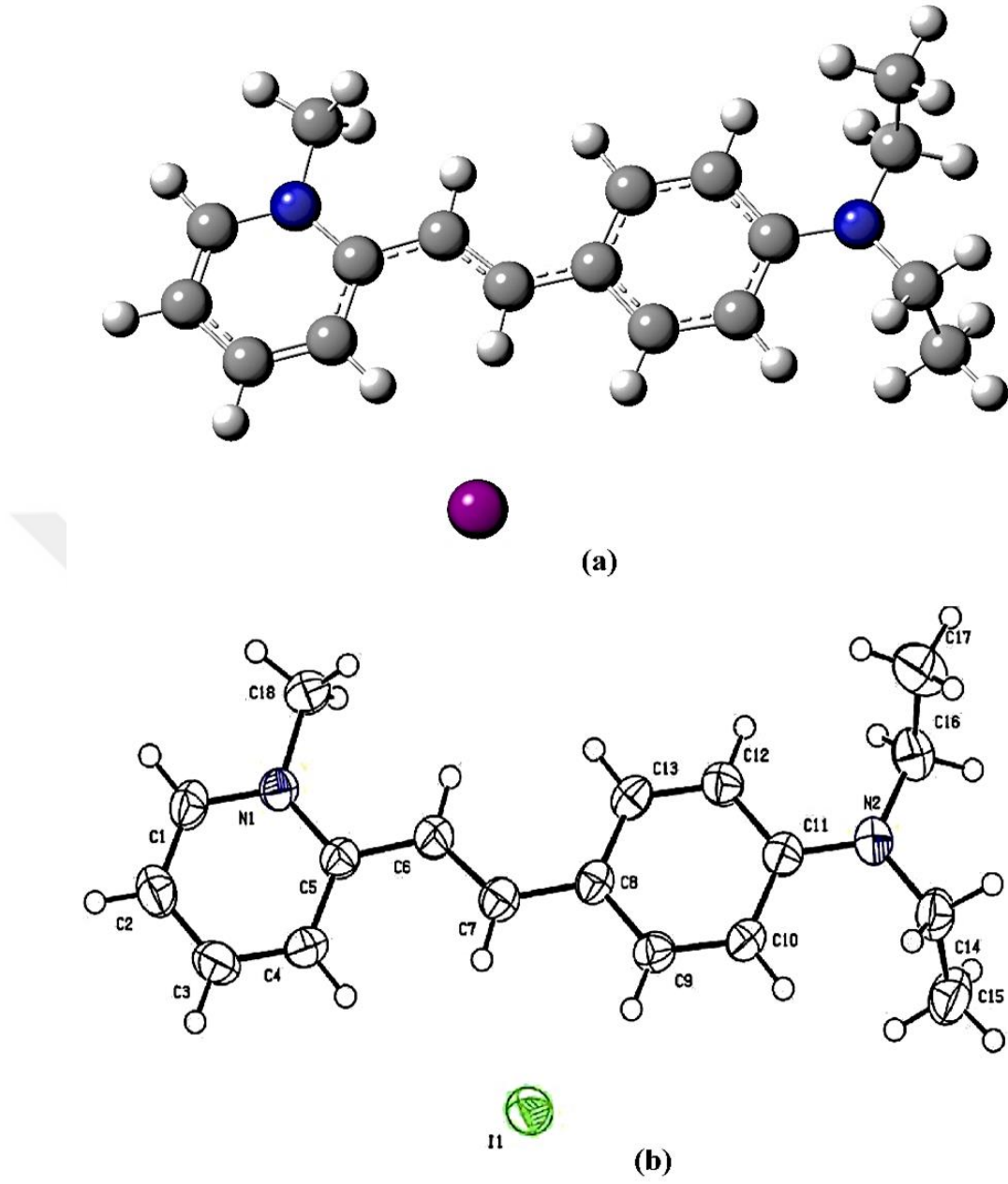
Bağ uzunluğu(Å)	Deneysel [27]	Teorik		Bağ Açısı(°)	Deneysel [27]	Teorik	
		B3LYP LANL2DZ	HSEH1PBE LANL2DZ			B3LYP LANL2DZ	HSEH1PBE LANL2DZ
C1-C2	1,357 (4)	1,381	1,376	C5-N1-C16	120,9(2)	120,3	120,1
C1-N1	1,351 (3)	1,381	1,375	C10-C11-C13	119,5(2)	120,2	120,2
C6-C7	1,326 (4)	1,380	1,375	C5-C4-H4	119,8	120,1	120,2
C15-H15A	0,960	1,097	1,096	C10-C9-H9	118,7	120,0	120,1
C15-H15B	0,960	1,097	1,096	C4-C3-C2	120,5(3)	120,0	120,0
C15-H15C	0,960	1,097	1,096	C14-C13-C11	121,0(3)	119,9	119,9
C7-H7	0,930	1,094	1,097	N1-C5-C6	119,1(2)	119,7	119,7
C16-H16A	0,960	1,094	1,093	C1-C2-H2	120,7	119,6	119,7
C16-H16B	0,960	1,094	1,093	C6-C7-H7	116,6	119,4	119,5
C16-H16C	0,960	1,094	1,093	C11-C10-C9	119,0(2)	119,3	119,3
C4-H4	0,930	1,092	1,094	C9-C10-H10	120,5	119,3	119,3
C9-H9	0,930	1,089	1,090	C4-C3-H3	119,8	119,0	118,9
C14-H14	0,930	1,087	1,086	C11-O1-C15	118,6(2)	119,0	118,8
C13-H13	0,930	1,085	1,084	C7-C6-H6	117,9	118,9	119,1
C6-H6	0,930	1,084	1,084	C3-C4-H4	119,8	118,6	118,6

Tablo 5.3.(Devamı) 4MESI molekülüne ait deneysel [27] ve teorik bağ uzunlukları(Å), bağ açıları(°) ve düzlem açıları(°).

Bağ uzunluğu(Å)	Deneysel [27]	Teorik		Bağ Açısı(°)	Deneysel [27]	Teorik	
		B3LYP	HSEH1PBE			B3LYP	HSEH1PBE
		LANL2DZ	LANL2DZ			LANL2DZ	LANL2DZ
C10-H10	0,930	1,084	1,084	C13-C14-H14	119,6	118,6	118,7
C1-H1	0,930	1,083	1,082	C8-C9-H9	118,7	118,5	118,4
C2-H2	0,930	1,083	1,082	C1-C2-C3	118,6(3)	118,4	118,3
C3-H3	0,930	1,083	1,082	C11-C13-H13	119,5	118,2	118,2
				C5-C6-H6	117,9	118,1	118,3
				C9-C8-C14	117,0(2)	118,1	118,2
				C1-N1-C16	117,2(2)	117,9	118,0
				C9-C8-C7	120,0(2)	117,3	117,2
				C1-N1-C5	121,9(2)	121,1	121,7
				N1-C5-C4	117,4(2)	116,9	117,0
				N1-C1-H1	119,4	116,1	116,1
				O1-C11-C13	115,6(2)	115,1	115,2
				C8-C7-H7	116,6	113,8	113,7
				O1-C15-H15A	109,5	110,9	111,3
				O1-C15-H15B	109,5	110,9	111,3
				O1-C15-H15C	109,5	110,9	111,3

Tablo 5.3.(Devamı) 4MESI molekülüne ait deneysel [27] ve teorik bağ uzunlukları(Å), bağ açıları(°) ve düzlem açıları(°).

Düzlem Açısı (°)	Deneysel [27]	Teorik		Bağ Açısı(°)	Deneysel [27]	Teorik	
		B3LYP	HSEH1PBE			B3LYP	HSEH1PBE
		LANL2DZ	LANL2DZ			LANL2DZ	LANL2DZ
C3-C4-C5-C6	178,4 (2)	179,9	179,9	N1-C16-H16A	109,5	110,3	110,3
O1-C11-C13-C14	178,9 (3)	179,9	179,9	N1-C16-H16B	109,5	110,3	110,3
C7-C8-C14-C13	179,6 (3)	179,9	179,9	N1-C16-H16C	109,5	110,3	110,3
				H15A-C15-H15B	109,5	109,8	109,7
				H15A-C15-H15C	109,5	109,8	109,7
				H15B-C15-H15C	109,5	109,8	109,7
				H16A-C16-H16B	109,5	108,7	108,7
				H16A-C16-H16C	109,5	108,7	108,7
				H16B-C16-H16C	109,5	108,7	108,7
				N1-C16-H16A	109,5	110,3	110,3



Şekil 5. 4. DEASI molekülüne ait (a) B3LYP/LANL2DZ yöntemi ile elde edilen teorik geometrik yapı. (b) Deneysel geometrik yapı [29].

Şekil 5.4. DEASI molekülüne ait (a) B3LYP/LANL2DZ yöntemi ile (b) de deneysel olarak elde edilen yapıyı göstermektedir. Optimize yapıya ilişkin yapısal parametreleri deneysel verilerle karşılaştırmalı olarak Tablo 5.4'te listelenmiştir. Şekil 5.4'ten DEASI molekülünün stilbazolyum katyonundan ve iyot anyonundan oluştuğu görülmektedir.

Deneyisel çalışmalarda, DEASI molekülünün katyon kısmının etenil bağına ($C6 = C7$) göre bir trans konfigürasyona sahip olduğu, $C5-C6-C7-C8$ düzlem açısıyla doğrulanmıştır [29, 157]. $C6 = C7$ etenil bağ uzunluğu deneyisel olarak 1,350 Å olarak belirlenmiş, LANL2DZ temel setinde B3LYP ve HSEH1PBE yöntemleriyle sırasıyla 1,387 Å ve 1,381 Å hesaplanmıştır. $C5-C6$ ve $C7-C8$ bağ uzunlukları deneyisel olarak sırasıyla 1,445 Å ve 1,443 Å ölçülmüşken, B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle 1,436 Å ve 1,441 Å, HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle 1,431 Å ve 1,435 Å olarak elde edilmiştir. Tablo 5.4'te görüldüğü üzere, en uzun bağ olan $C16-C17$ 'nin uzunluğu deneyisel olarak 1,523 Å olarak belirlenmiş, B3LYP/LANL2DZ metoduyla 1,545 Å, HSEH1PBE/LANL2DZ metoduyla ise 1,535 Å bulunmuştur.

DEASI molekülünün halka karbonlarının bağ uzunlukları deneyisel olarak 1,418–1,368 Å aralığında olup, B3LYP/LANL2DZ metodunda 1,436–1,379 Å, HSEH1PBE/LANL2DZ metodunda 1,430–1,374 Å olarak hesaplanmıştır. Piridinyum halkasındaki $N1-C1$ (1,369 Å), $N1-C5$ (1,369 Å) ve $N1-C18$ (1,475 Å) bağ uzunlukları; B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle sırasıyla 1,383 Å, 1,402 Å ve 1,482 Å, HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle 1,376 Å, 1,393 Å ve 1,471 Å olarak bulunmuştur. Azot atomuna bağlı $N2-C14$ ve $N2-C16$ bağ uzunlukları deneyisel olarak 1,463 Å ve 1,466 Å, belirlenmiş, B3LYP/LANL2DZ metodunda 1,479 Å ve 1,477 Å, HSEH1PBE/LANL2DZ metodunda ise 1,468 Å ve 1,466 Å elde edilmiştir.

$N1-C1-C2$, $N1-C5-C4$ ve $C1-N1-C5$ bağ açıları deneyisel olarak sırasıyla 121,3°, 117,1°, 122,2°, teorik olarak B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle 121,6°, 116,6°, 121,7° HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle 121,6°, 116,7°, 121,8° olarak hesaplanmıştır. $C5-C6-C7$ ve $C6-C7-C8$ bağ açıları sırasıyla deneyisel olarak 123,5°, 125,9°, B3LYP/LANL2DZ seviyesinde 122,9°, 126,9°, ve HSEH1PBE/LANL2DZ seviyesinde 122,6° ve 127,0°'de bulunmuştur. Şekil 5.4 (a)'da görüldüğü gibi $C6 = C7$ bağına göre teorik yapının da trans konfigürasyona sahip olduğu anlaşılmıştır. Deneyisel olarak $-179,2^\circ$ 'de verilen $C5-C6-C7-C8$ düzlem açısı, B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle $-179,9^\circ$ ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle $-179,95^\circ$ elde edilmiştir. Tablo 5.4'teki sonuçlar, B3LYP/LANL2DZ ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemleriyle elde edilen yapısal parametrelerin deneyisel verilerle büyük ölçüde uyumlu olduğunu ortaya koymaktadır.

Tablo 5.4. DEASI molekülüne ait deneysel [157] ve teorik bağ uzunlukları(Å), bağ açıları(°) ve düzlem açıları(°).

Bağ uzunluğu(Å)	Deneysel [157]	Teorik		Bağ Açısı(°)	Deneysel [157]	Teorik	
		B3LYP	HSEH1PBE			B3LYP	HSEH1PBE
		LANL2DZ	LANL2DZ			LANL2DZ	LANL2DZ
C16-C17	1,523 (3)	1,545	1,535	C6-C7-C8	125,9 (15)	126,9	127,0
C14-C15	1,521 (3)	1,544	1,535	C13-C8-C7	118,8(14)	125,0	125,0
N1-C18	1,475 (2)	1,482	1,471	C4-C5-C6	123,8 (15)	123,4	123,3
N2-C14	1,463 (2)	1,479	1,468	C7-C6-C5	123,5 (15)	122,9	122,6
N2-C16	1,466 (2)	1,477	1,466	C2-C1-H1	122,2 (16)	122,2	122,2
C7-C8	1,443 (2)	1,441	1,435	C11-N2-C16	120,8 (14)	122,0	122,0
C11-C12	1,418 (2)	1,436	1,430	C3-C2-H2	121,3 (18)	121,8	121,9
C5-C6	1,445 (2)	1,436	1,431	C11-N2-C14	122,1 (15)	121,7	121,6
C4-C5	1,409 (2)	1,433	1,426	C1-N1-C5	122,2 (14)	121,7	121,8
C10-C11	1,423 (2)	1,431	1,425	C10-C9-C8	121,8 (15)	121,7	121,6
C8-C9	1,408 (2)	1,427	1,421	N1-C1-C2	121,3 (16)	121,6	121,6
C2-C3	1,399 (3)	1,425	1,419	C12-C13-C8	122,1 (14)	121,6	121,6
C13-C8	1,410 (2)	1,425	1,419	N2-C11-C10	121,4 (15)	121,5	121,1

Tablo 5.4.(Devamı) DEASI molekülüne ait deneysel [157] ve teorik bağ uzunlukları(Å), bağ açıları(°) ve düzlem açıları(°).

Bağ uzunluğu(Å)	Deneysel [157]	Teorik		Bağ Açısı(°)	Deneysel [157]	Teorik	
		B3LYP	HSEH1PBE			B3LYP	HSEH1PBE
		LANL2DZ	LANL2DZ			LANL2DZ	LANL2DZ
N1-C5	1,369 (2)	1,402	1,393	C3-C4-C5	120,5 (16)	121,3	121,2
C9-C10	1,378 (2)	1,390	1,385	N2-C11-C12	121,4 (15)	121,3	121,2
C12-C13	1,383 (2)	1,390	1,385	C13-C12-C11	120,7 (15)	121,1	121,1
C6-C7	1,350 (2)	1,387	1,381	C9-C10-C11	121,3 (15)	121,1	121,1
N2-C11	1,366 (2)	1,385	1,377	C2-C3-H3	116,9(17)	120,8	120,8
C3-C4	1,375 (2)	1,385	1,381	C11-C10-H10	118,3(17)	120,5	120,5
N1-C1	1,369 (2)	1,383	1,376	C5-N1-C18	120,7 (14)	120,2	119,9
C1-C2	1,368 (2)	1,379	1,374	C4-C3-C2	120,6 (15)	120,1	118,3
C17-H17C	0,970 (3)	1,098	1,096	C11-C12-H12	120,2(15)	120,1	120,1
C17-H17B	0,970 (3)	1,097	1,096	C8-C13-H13	117,1(15)	120,0	120,0
C15-H15B	0,960 (3)	1,097	1,096	C5-C4-H4	121,4 (16)	120,0	120,0
C15-H15C	0,960 (3)	1,097	1,096	N1-C5-C6	118,9 (14)	119,8	119,8
C14-H14B	0,970 (3)	1,097	1,096	C10-C9-H9	117,3(14)	119,8	120,0
C16-H16B	0,940 (3)	1,097	1,096	C1-C2-H2	120,7(18)	119,7	119,7
C17-H17A	0,970 (3)	1,095	1,096	C6-C7-H7	119,8 (15)	119,1	119,2

Tablo 5.4.(Devamı) DEASI molekülüne ait deneysel [157] ve teorik bağ uzunlukları(Å), bağ açıları(°) ve düzlem açıları(°).

Bağ uzunluğu(Å)	Deneysel [157]	Teorik		Bağ Açısı(°)	Deneysel [157]	Teorik	
		B3LYP	HSEH1PBE			B3LYP	HSEH1PBE
		LANL2DZ	LANL2DZ			LANL2DZ	LANL2DZ
C14-H14A	0,960 (3)	1,095	1,095	C7-C6-H6	118,6 (15)	118,7	118,9
C16-H16A	0,940 (3)	1,095	1,095	C3-C4-H4	118,0 (16)	118,6	118,6
C7-H7	0,950 (3)	1,094	1,096	C13-C12-H12	119,0 (15)	118,6	118,7
C18-H18A	0,940 (3)	1,094	1,093	C1-C2-C3	117,9 (15)	118,3	118,3
C18-H18B	0,960 (3)	1,094	1,093	C8-C9-H9	120,8 (14)	118,3	118,2
C18-H18C	0,950 (3)	1,094	1,093	C12-C13-H13	120,7 (15)	118,2	118,2
C4-H4	0,910 (3)	1,092	1,092	C9-C10-H10	120,4 (17)	118,2	118,3
C9-H9	1,000 (3)	1,090	1,09	C5-C6-H6	117,8 (15)	118,2	118,4
C13-H13	0,940 (2)	1,088	1,087	C1-N1-C18	117,0 (14)	118,0	118,1
C3-H3	0,930 (3)	1,085	1,084	C9-C8-C7	124,2 (15)	117,8	117,7
C12-H12	0,960 (3)	1,084	1,084	C12-C11-C10	117,0 (14)	117,1	117,2
C6-H6	0,950 (2)	1,084	1,085	C9-C8-C13	116,9 (14)	117,1	117,2
C1-H1	0,910 (3)	1,083	1,082	N1-C5-C4	117,1 (14)	116,6	116,7
C2-H2	0,920 (3)	1,083	1,082	C16-N2-C14	116,9 (13)	116,1	116,3
C10-H10	0,930 (3)	1,083	1,093	N1-C1-H1	116,3 (16)	116,0	116,0
C14-H14A	0,970 (3)	1,095	1,095	C8-C7-H7	114,3 (15)	113,8	113,7

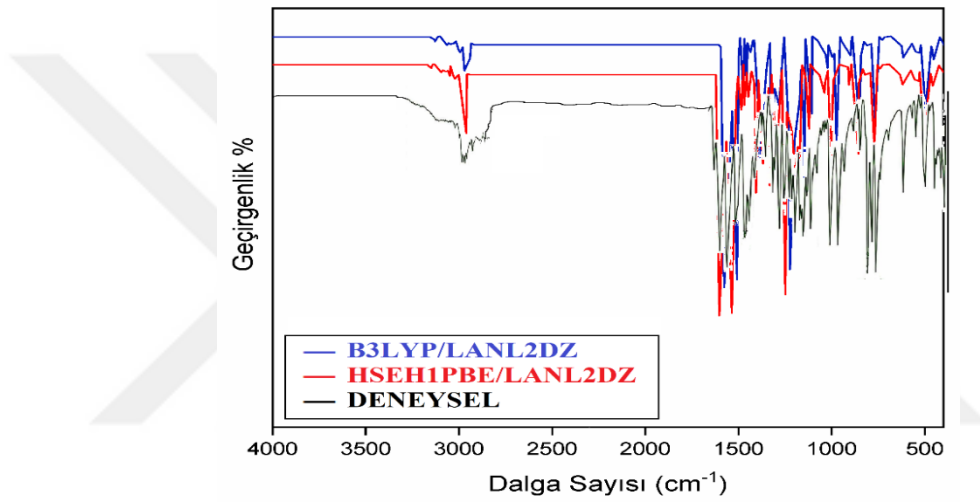
Tablo 5.4.(Devamı) DEASI molekülüne ait deneysel [157] ve teorik bağ uzunlukları(Å), bağ açıları(°) ve düzlem açıları(°).

Düzlem Açısı (°)	Deneysel [157]	Teorik		Bağ Açısı(°)	Deneysel [157]	Teorik	
		B3LYP LANL2DZ	HSEH1PBE LANL2DZ			B3LYP LANL2DZ	HSEH1PBE LANL2DZ
C3-C4-C5-C6	179,1 (16)	179,9	179,9	N2-C16-C17	112,7 (15)	113,5	113,2
N1-C5-C6-C7	176,9 (16)	179,92	179,85	C16-C17-H17B	112,3 (16)	111,2	111,1
C5-C6-C7-C8	-179,2 (16)	-179,97	-179,95	C16-C17-H17A	109,6 (17)	110,8	110,5
C7-C8-C9-C10	-179,0 (16)	-179,8	-179,8	C17-C16-H16A	109,9 (16)	110,3	110,5
N2-C11-C12-C13	179,3 (15)	179,8	179,8	C16-C17-H17C	110,5 (17)	110,3	110,7
				N1-C18-H18B	109,5 (17)	110,3	110,4
				N1-C18-H18C	107,8 (18)	110,3	110,4
				N2-C16-H16A	109,7 (16)	109,6	109,6
				C17-C16-H16B	107,1 (16)	109,2	109,4
				N1-C18-H18A	108,7 (16)	109,2	109,2
				H18A-C18-H18B	110,0 (2)	109,2	108,7
				H17A-C17-H17B	106,0 (2)	108,3	107,7
				H17A-C17-H17C	111,0 (2)	108,3	108,4
				N2-C16-H16B	108,7 (16)	107,5	107,5
				H16A-C16-H16B	109,0 (2)	106,1	105,9

Moleküllerin geometrik parametreleri bir bütün olarak ele alındığında, deneysel ve teorik sonuçların birbirine uyumlu olduğu görülmektedir.

5.2. Titreşim Spektrumu

DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin gaz fazında LANL2DZ temel setinde B3LYP ve HSEH1PBE yöntemleri ile hesaplanmış kararları yapılarına ait titreşim spektrumları, deneysel FTIR spektrumları ile kıyaslamalı olarak Şekil 5.5-5.8’de verilmiştir. PED analizleriyle birlikte teorik ve deneysel titreşim frekansları karşılaştırmalı biçimde Tablo 5.5-5.8’de verilmiştir.



Şekil 5. 5. DMPI molekülünün deneysel [4] ve teorik IR spektrumu.

DMPI molekülüne ait deneysel ve teorik olarak B3LYP/LANL2DZ ve HSEH1PBE/LANL2DZ ile hesaplanan titreşim spektrumu Şekil 5.5’te verilmiştir. Şekil 5.5. incelendiğinde deneysel ve teorik piklerin büyük ölçüde üst üste geldiği görülmektedir. Bu durum yapılan teorik hesaplamaların, deneysel verilerle uyumlu olduğunu göstermektedir. DMPI molekülünün B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle PED analizi yapılmış titreşim frekansları, deneysel frekanslarla birlikte Tablo 5.5’te verilmiştir.

Tablo 5.5. incelendiğinde, aromatik C-H gerilme titreşimlerinin deneysel olarak 3020 cm^{-1} değerinde verilirken LANL2DZ temel setinde B3LYP yöntemi ile $3132\text{-}3039\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve HSEH1PBE yöntemi ile $3161\text{-}3057\text{ cm}^{-1}$ aralığında hesaplandığı görülmektedir. Metil ve etil grup C-H gerilme titreşimleri ise deneysel spektrumda $2933\text{-}2331\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenirken B3LYP/LANL2DZ

yönteminde 3028-2909 cm^{-1} aralığında ve HSEH1PBE/LANL2DZ yönteminde 3049-2931 cm^{-1} aralığında hesaplanmıştır. Vinil grup C-H gerilme titreşimleri B3LYP/LANL2DZ metoduyla 3156 cm^{-1} ile 2940 cm^{-1} ve HSEH1PBE/LANL2DZ metoduyla 3168 cm^{-1} ile 2957 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Stilbazolyum türevi benzer moleküllerde de 3037-3013 cm^{-1} aralığında vinil grup C-H gerilme titreşimleri gözlenmiştir [23, 158].

Aromatik halka C=C ve C-C gerilme titreşimleri deneysel çalışmada 1558 ve 1555 cm^{-1} elde edilirken B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle 1604-1535 cm^{-1} aralığında ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle 1632-1565 cm^{-1} aralığında hesaplanmıştır. Olefinik C=C gerilme titreşimleri molekül içi yük transferinin olduğu sistemlerde elektron alıcı ve verici gruplar arasındaki yük transferinin derecesine olan duyarlılığı nedeniyle büyük ilgi gördüğü bilinmektedir [23]. Deneysel çalışmada FT-IR spektrumundaki 1597 cm^{-1} 'de ortaya çıkan pik Olefinik C=C gerilme titreşim bandı olarak işaretlenmiştir. Bu titreşim B3LYP/LANL2DZ yönteminde 1576 cm^{-1} ve HSEH1PBE/LANL2DZ yönteminde 1602 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. π -konjugeli stilbazolyum türevi benzer yapılarda olefinik C=C gerilme titreşimleri 1625-1559 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir [23, 158]. Deneysel spektrumdaki 1442 cm^{-1} ve 1415 cm^{-1} pikler etil grubundaki CH_2 bükülme titreşimleri olarak belirtilmiştir. Bu titreşim modu B3LYP/LANL2DZ ile 1491-1106 cm^{-1} aralığında, HSEH1PBE/LANL2DZ ile 1503-1120 cm^{-1} aralığında hesaplanmıştır. Deneysel spektrumda 1286 cm^{-1} 'daki titreşim band piridinyum halkasındaki C-N gerilme titreşimi olarak atanırken, B3LYP/LANL2DZ seviyesinde 1146 cm^{-1} ile 1124 cm^{-1} ve HSEH1PBE/LANL2DZ seviyesinde 1158 cm^{-1} ile 1138 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. FT-IR spektrumunda 1157 cm^{-1} 'de ortaya çıkan titreşim bandı metoksi grup oksijeni ile benzen halkasındaki karbon atomu arasındaki C-O gerilme titreşimi olarak işaretlendi. Bu titreşim B3LYP/LANL2DZ yöntemindeki hesaplamada 1224 cm^{-1} ve 1165 cm^{-1} olarak elde edilirken HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemindeki hesaplamalarda 1241 cm^{-1} ve 1182 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Metoksi grubunda $\text{H}_3\text{C-O}$ gerilme titreşimi deneysel olarak 1018 cm^{-1} 'de verilirken, B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle 997 cm^{-1} ve 974 cm^{-1} olarak ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle 1019 cm^{-1} ve 990 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Düzlem dışı C-H bükülme titreşimleri deneysel olarak 900-750 cm^{-1} aralığında gözlemlenirken, sırasıyla 954-766 cm^{-1} ve 968-770 cm^{-1} aralıklarında

B3LYP/LANL2DZ ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemlerindeki hesaplamalardan elde edilmiştir.

Düzlem içi halka titreşimleri B3LYP/LANL2DZ metoduyla 1331-1074 cm^{-1} aralığında ve HSEH1PBE/LANL2DZ metoduyla 1346-1087 cm^{-1} aralığında hesaplanmıştır. Bahsi geçen titreşim, deneysel FT-IR spektrumunda 1200-1100 cm^{-1} aralığında gözlemlenmiştir.

Tablo 5.5. DMPI molekülünün titreşim modları

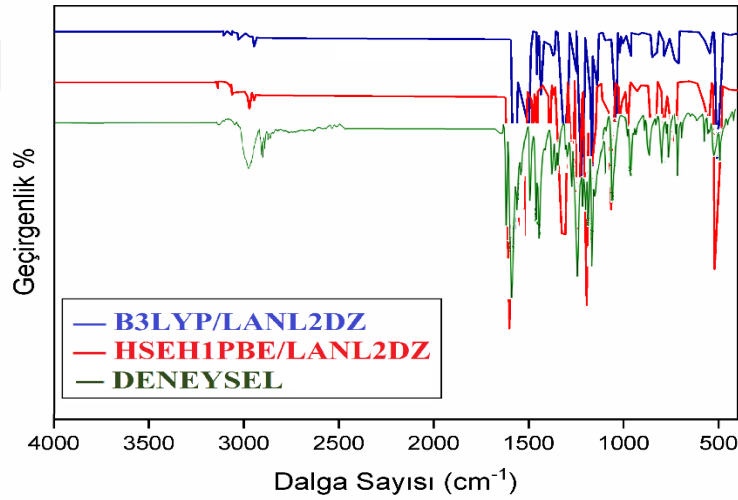
Titreşim (PED%)	Deneysel[4]	Teorik	
		B3LYP/ LANL2DZ	HSEH1PBE/ LANL2DZ
vCH(99%)	3020	3156	3168
vCH(95%)		3132	3161
vCH(99%)		3128	3148
vCH(98%)		3118	3146
vCH(99%)		3112	3141
vCH(93%)		3101	3131
vCH(89%)		3065	3096
vCH(87%)		3056	3086
vCH(99%)		3044	3070
vCH(98%)		3039	3057
vCH (96%)		3028	3049
vCH (90%)		3016	3046
vCH (100%)		3002	3030
vCH (100%)		2993	3021
vCH (99%)	2933-2331	2980	3001
vCH (98%)		2970	2960
vCH (99%)		2940	2957
vCH (100%)		2934	2938
vCH (99%)	1558	2916	2932
vCH (100%)		2909	2931
vCC (52%)+ β CNC (12%)		1604	1632
vCC (40%)+ β HCC (11%)		1595	1622
vCC (17%)+ β HCC (20%)		1576	1602
vCC (39%)+ β CCC (20%)		1535	1565
vCH (37%)+ vCN (11%)		1508	1536
vCC (10%)+ β HCH (41%)		1500	1513
β HCC (34%)+ β HCH (10%)		1491	1503
β HCC(28%)+ β HCH(15%)		1473	1484
β HCH(61%)+ τ HCCN(10%)		1467	1473
β HCH(66%)		1459	1468
β HCH(59%)+ τ HCOC(12%)		1457	1466
β HCH(57%)	1442	1455	1463
β HCH(47%)		1454	1463
β HCH(60%)+ τ HCCN(12%)		1452	1458
β HCH(53%)		1436	1447
β HCH(86%)	1415	1423	1430
β HCC(43%)		1416	1429
vCC(21%)+ β HCC(22%)		1397	1414
β HCH(79%)		1389	1405

Tablo 5.5.(Devamı) DMPI molekülünün titreşim modları

Titreşim (PED%)	DeneySEL[4]	Teorik	
		B3LYP/ LANL2DZ	HSEH1PBE/ LANL2DZ
vCC(24%)+βHCC(25%)		1386	1393
βHCC(37%)		1350	1367
βHCC(11%)+βHCH(14%)+τHCNC(49%)		1331	1346
vCC(18%)+βHCC(28%)		1323	1339
vCC(24%)	1200-1100	1320	1332
vCC(11%)+βHCC(47%)+βCNC(10%)		1306	1323
vCC(16%)+vCO(10%)+βHCC(41%)		1282	1297
βHCC(19%)		1255	1267
βHCC(22%)+τHCNC(33%)		1231	1248
vOC(15%)+βHCC(12%)	1157	1224	1241
vCC(22%)+βHCC(20%)		1200	1215
βHCC(58%)		1172	1186
vOC(15%)	1157	1165	1182
τHCOC(30%)		1149	1172
vCN(17%)	1286	1146	1158
βHCH(10%)+τHCOC(68%)		1140	1151
vCN(12%)	1286	1124	1138
βHCC(28%)		1106	1120
βHCH(20%)+τHCOC(55%)		1103	1115
vCC(20%)+τHCCN(42%)		1074	1087
vCC(11%)+βHCC(15%)+βCCN(12%)		1051	1064
τHCCC(62%)+τCCCC(12%)		1031	1038
vCC(39%)		1022	1035
τCCCC(70%)		1017	1020
vCC(12%)+vOC(41%)	1018	997	1019
τHCCC(75%)	975	985	1003
vOC(74%)	1018	974	990
τHCCC(83%)		954	968
vCC(61%)		948	960
τHCCC(69%)		898	912
vOC(30%)+βCCCC(13%)		891	906
τHCCC(85%)		888	894
τHCCC(67%)+γOCCC(16%)		849	856
βCCN(10%)+βCCCC(32%)	800	843	854
τHCCC(54%)+τCCCC(14%)	800	826	833
βCCCC(10%)	800	811	822
τHCNC(24%)+τHCCN(22%)		788	792
τHCCC(85%)		766	770
τHCCC(18%)+τHCNC(10%)+γCNCC(14%)	754	744	754
vCN(18%)+βCCCC(20%)		727	741

Tablo 5.5.(Devamı) DMPI molekülünün titreşim modları

Titreşim (PED%)	Deneyssel[4]	Teorik	
		B3LYP/ LANL2DZ	HSEH1PBE/ LANL2DZ
τ HCCC(16%)+ τ CCNC(11%)+ τ CCCC(11%)+ γ CC CC(10%)		717	725
ν CC(16%)+ β CCC(36%)		682	691
τ HCCC(19%)+ γ OCCC(64%)		625	633
β CCN(29%)		616	620
β CCC(19%)+ β OCC(23%)		569	575
β CCN(14%)		548	554
τ HCCC(11%)+ τ CCNC(11%)+ τ CCCC(14%)+ γ CN CC(30%)		527	532
ν OC(11%)+ β CCC(20%)		520	527
β CCC(10%)		496	503
τ CCCC(29%)+ γ OCCC(15%)		465	469
β CCC(11%)+ β CNC(26%)+ β COC(14%)		462	468
γ CCCN(15%)		452	458
β CNC(19%)+ β COC(23%)		419	424
ν :Gerilme titreşimleri, β : Düzlem içi bükülme titreşimleri, τ : Kıvrılma titreşimleri ve Düzlem dışı bükülme titreşimleri.			γ :

**Şekil 5.6.** 3ETSI molekülünün deneyssel [26] ve teorik IR spektrumu.

3ETSI molekülüne ait deneyssel ve teorik olarak B3LYP/LANL2DZ ve HSEH1PBE/LANL2DZ ile hesaplanan titreşim spektrumu Şekil 5.6’da verilmiştir. Şekil 5.6 incelendiğinde deneyssel ve teorik piklerin büyük ölçüde üst üste geldiği görülmektedir. Bu durum yapılan teorik hesaplamaların, deneyssel verilerle uyumlu olduğunu göstermektedir. 3ETSI molekülünün B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle elde edilen PED analizi yapılmış titreşim frekansları, deneyssel frekanslarla birlikte Tablo 5.6’da verilmiştir.

Tablo 5.6 incelendiğinde, Hidroksil grup O-H gerilme titreşimi deneysel spektrumda 3292 cm^{-1} 'de gözlemlenirken, B3LYP/LANL2DZ yönteminde 3493 cm^{-1} ve HSEH1PBE/LANL2DZ yönteminde 3527 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Deneysel aromatik C-H gerilme titreşimleri $3045\text{-}3020\text{ cm}^{-1}$ aralığında verilirken LANL2DZ temel setinde B3LYP yöntemi ile $3131\text{-}3062\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve HSEH1PBE yöntemi ile de $3157\text{-}3081\text{ cm}^{-1}$ aralığında bulunmuştur. Metil ve etil grup C-H gerilme titreşimleri ise deneysel olarak 2978 cm^{-1} değerinde işaretlenmiş, B3LYP/LANL2DZ metoduyla $3061\text{-}2915\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve HSEH1PBE/LANL2DZ metoduyla da $3070\text{-}2938\text{ cm}^{-1}$ aralığında elde edilmiştir. Vinil grup C-H gerilme titreşimleri B3LYP/LANL2DZ ile 3065 cm^{-1} ile 2992 cm^{-1} ve HSEH1PBE/LANL2DZ ile de 3092 cm^{-1} ile 2996 cm^{-1} olarak elde edilmiştir. Stilbazolyum türevi benzer moleküllerde de $3037\text{-}3013\text{ cm}^{-1}$ aralığında vinil grup C-H gerilme titreşimleri gözlenmiştir [23, 158].

Aromatik halka C=C ve C-C gerilme titreşimleri deneysel çalışmada $1585\text{-}1516\text{ cm}^{-1}$ aralığında elde edilirken B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle $1617\text{-}1490\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle de $1645\text{-}1507\text{ cm}^{-1}$ aralığında hesaplanmıştır. Olefinik C=C gerilme titreşimleri molekül içi yük transferinin olduğu sistemlerde elektron alıcı ve verici gruplar arasındaki yük transferinin derecesine olan duyarlılığı nedeniyle büyük ilgi gördüğü bilinmektedir [23]. Olefinik C=C gerilme titreşimi deneysel FT-IR spektrumunda 1641 cm^{-1} ile 1612 cm^{-1} değerinde ortaya çıkmış, B3LYP/LANL2DZ metodunda 1594 cm^{-1} ile 1574 cm^{-1} ve HSEH1PBE/LANL2DZ metodunda 1623 cm^{-1} ile 1603 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. π -konjugeli stilbazolyum türevi benzer yapılarda olefinik C=C gerilme titreşimleri $1625\text{-}1559\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir [23, 158].

Etil sallanma titreşimleri deneysel olarak $1481\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ aralığında verilirken, B3LYP/LANL2DZ yöntemi ile $1478\text{-}1111\text{ cm}^{-1}$ aralığında, HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemi ile de $1487\text{-}1119\text{ cm}^{-1}$ aralığında elde edilmiştir. Stilbazolyum türevleri ile yapılan diğer çalışmalarda da düzlem içi bükülme titreşimleri $1488\text{-}1054\text{ cm}^{-1}$ aralığında verilmektedir [23, 156]. Deneysel spektrumdaki Piridinyum C-N gerilme titreşimleri 1265 cm^{-1} ve 1220 cm^{-1} olarak işaretlenmiştir. Bu pikler B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle 1348 cm^{-1} ile 1166 cm^{-1} ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle de 1361 cm^{-1} ve 1187 cm^{-1} seviyesinde elde edilmiştir. Metoksi grubunun $\text{H}_3\text{C-O}$ gerilme titreşimleri B3LYP/LANL2DZ metodunda 1040 cm^{-1} ve 962 cm^{-1}

olarak ve HSEH1PBE/LANL2DZ metodunda 1068 cm^{-1} ve 979 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Hidroksil grup oksijeni ve benzen halkası C-O gerilme titreşimleri ise, DMPI molekülündeki metoksi grup ve benzen karbonları arasındaki gerilme titreşimine benzer şekilde, B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle 1165 cm^{-1} olarak ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle 1182 cm^{-1} olarak elde edilmiştir. FT-IR spektrumunda $1000\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler ile işaretlenen düzlem dışı C-H bükülme titreşimleri, sırasıyla $960\text{-}815\text{ cm}^{-1}$ ve $966\text{-}821\text{ cm}^{-1}$ aralıklarında B3LYP/LANL2DZ ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemlerindeki hesaplamalardan elde edilmiştir. Deneysel çalışmada elde edilen FT-IR spektrumunda $1200\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ aralığında işaretlenen düzlem içi halka titreşimleri B3LYP/LANL2DZ ile $1140\text{-}1031\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve HSEH1PBE/LANL2DZ ile de $1148\text{-}1044\text{ cm}^{-1}$ aralığında bulunmuştur.

Tablo 5.6. 3ETSI molekülünün titreşim modları.

Titreşim (PED%)	Deneysel [26]	Teorik	
		B3LYP LANL2DZ	HSEH1PBELANL2DZ
vOH(100%)	3292	3493	3527
vCH(94%)		3131	3157
vCH(93%)		3121	3146
vCH(97%)		3110	3138
vCH(96%)	3045-3020	3110	3137
vCH(95%)		3091	3118
vCH(93%)		3065	3092
vCH(97%)		3062	3081
vCH(100%)		3061	3070
vCH(100%)		3034	3067
vCH(95%)		3032	3065
vCH(99%)		3020	3056
vCH(96%)	2978	2992	2996
vCH(94%)		2970	2983
vCH(97%)		2955	2972
vCH(100%)		2947	2958
vCH(98%)		2933	2947
vCH(98%)		2915	2938
vCC(42%)	1585	1617	1645
vCC(28%)	1641	1594	1623
vCC(17%)+βHCC(10%)	1612	1574	1603
vCC(39%)+βCCC(11%)	1562-1516	1559	1589
vCN(13%)+vCC(27%)+βHCC(16%)		1500	1526
vCC(13%)+βHCC(26%)		1490	1507
βHCH(72%)	1481	1478	1487
βHCH(49%)+τHCCO(20%)		1464	1478
βHCH(54%)		1460	1471

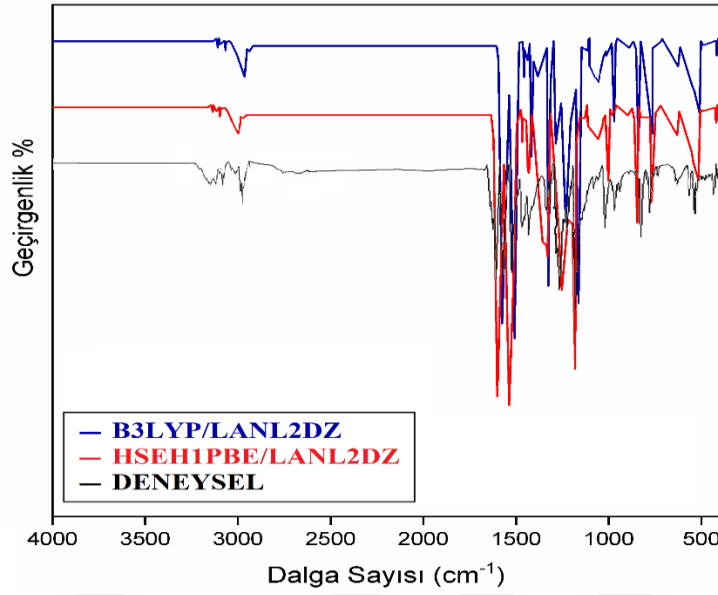
Tablo 5.6.(Devamı) 3ETSI molekülünün titreşim modları.

Titreşim (PED%)	Deneyisel [26]	Teorik	
		B3LYP LANL2DZ	HSEH1PBELANL2DZ
β HCC(13%)	1200- 1000	1458	1470
β HCH(37%)+ β HCH(38%)+ τ HCNC(18%)		1454	1465
β HCC(39%)		1449	1462
β HCH(76%)+ τ HCCO(15%)		1447	1460
β HCC(14%)		1438	1453
β HCC(11%)+ β HCH(47%)		1420	1427
β HCH(88%)		1388	1397
β HCC(22%)		1373	1393
β HOC(12%)+ τ HCOC(34%)	1200-	1364	1380
ν CC(10%)+ β HCC(11%)+ τ HCOC(13%)	1000	1359	1370
ν CN(27%)+ β HCC(11%)	1265	1348	1361
ν CC(17%)+ β HCC(29%)		1314	1326
ν CC(17%)+ β HCC(12%)		1291	1307
ν CC(21%)+ β HCC(23%)		1287	1296
β HCC(28%)	1200-	1251	1263
β HCC(62%)+ τ HCOC(23%)	1000	1249	1260
ν CC(12%)+ ν CO(12%)+ β HCC(15%)		1225	1244
ν CC(12%)+ β HCC(55%)		1206	1220
ν CC(10%)+ β HOC(15%)		1204	1215
β HOC(20%)+ β HCC(38%)		1176	1195
ν CN(20%)+ β HCC(12%)	1220	1166	1187
ν CO(14%)+ β HOC(14%)		1165	1182
β HCC(16%)+ τ HCNC(11%)		1140	1148
β HCC(21%)+ τ HCOC(37%)	1200-	1131	1141
β HCH(28%)+ τ HCNC(68%)	1100	1111	1119
ν CC(17%)+ β HCH(10%)+ β CCO(11%)+ τ HCCO(47%)		1100	1114
ν CC(51%)+ β HCC(18%)		1066	1081
ν CC(31%)+ ν CO(37%)		1040	1068
ν CN(19%)+ τ HCNC(34%)		1031	1044
τ HCCC(55%)		1022	1028
β CCN(41%)+ β NCC(25%)+ β CNC(16%)		1015	1027
τ HCCC(74%)		1005	1010
τ HCCC(70%)+ τ CCCC(14%)		988	993
ν CO(12%)+ ν CC(25%)		962	979
τ HCCC(77%)	1000-700	960	966
τ HCCC(55%)+ τ CCCC(10%)		923	930
τ HCCC(77%)		904	911
β CCCC(22%)		860	872

Tablo 5.6.(Devamı) 3ETSI molekülünün titreşim modları.

Titreşim (PED%)	Deneyisel[26]]	Teorik	
		B3LYP LANL2D Z	HSEH1PBELANL2D Z
τ HCCC(74%)		851	859
ν CO(13%)+ β CNC(11%)		840	855
τ HCCC(86%)		826	831
β HCC(12%)+ τ HCOC(33%)+ τ HCCO(26%)		815	821
ν CO(16%)+ β CCC(31%)		790	802
τ HCCC(40%)		789	796
ν CN(57%)	1220	759	773
τ HCCC(26%)+ γ OCCC(21%)		732	740
ν CC(16%)+ ν OC(11%)		712	725
τ CCNC(19%)+ τ NCCC(31%)+ τ CNCC(16 %)		707	717
β CCN(18%)+ β CCC(19%)+ β NCC(31%)		650	655
β OCC(18%)		605	612
τ CCCC(10%)+ γ OCCC(35%)+ γ CCCC(17 %)	534	573	579
β CCC(26%)+ β OCC(17%)		548	552
ν OC(10%)+ β CCC(23%)+ β CCO(11%)		533	538
τ CCCC(34%)+ γ OCCC(14%)		525	530
τ HOCC(94%)		509	523
τ CCCC(13%)+ τ NCCC(12%)+ τ CNCC(25 %)		479	484
β CCC(19%)+ β CNC(13%)		478	482
β CCC(35%)+ β CNC(13%)		441	444
v: Gerilme titreşimleri, β : Düzlem içi bükülme titreşimleri, τ : Kıvrılma titreşimleri ve γ : Düzlem dışı bükülme titreşimleri.			

4MESI molekülüne ait deneysel ve teorik olarak B3LYP/LANL2DZ ve HSEH1PBE/LANL2DZ ile hesaplanan titreşim spektrumu Şekil 5.7’de verilmiştir. Şekil 5.7 incelendiğinde deneysel ve teorik piklerin büyük ölçüde üst üste geldiği görülmektedir. Bu durum yapılan teorik hesaplamaların, deneysel verilerle uyumlu olduğunu göstermektedir.



Şekil 5. 7. 4MESI molekülünün deneysel [28] ve teorik IR spektrumu.

4MESI molekülünün B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle elde edilen PED analizi yapılmış titreşim frekansları, deneysel frekanslarla birlikte Tablo 5.7’de verilmiştir. Tablo 5.7 incelendiğinde, aromatik C-H gerilme titreşimleri deneysel olarak 3028 cm^{-1} değerinde gözlemlenirken, LANL2DZ temel setinde B3LYP yöntemi ile $3136\text{--}3045\text{ cm}^{-1}$ ve HSEH1PBE yöntemi ile $3165\text{--}3067\text{ cm}^{-1}$ aralığında bulunmuştur. Metil grubuna ait C-H gerilme titreşimleri deneysel spektrumda 2991 cm^{-1} olarak işaretlenmiş; B3LYP/LANL2DZ metodunda $3068\text{--}2920\text{ cm}^{-1}$, HSEH1PBE/LANL2DZ metodunda $3099\text{--}2927\text{ cm}^{-1}$ aralığında elde edilmiştir. Vinil grup C-H gerilme titreşimleri, B3LYP/LANL2DZ yöntemi ile $3096\text{--}2938\text{ cm}^{-1}$, HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemi ile ise $3116\text{--}2942\text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde, stilbazolyum türevi moleküllerde bu titreşimler $3037\text{--}3013\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir [23, 158].

Aromatik halka C=C ve C-C gerilme titreşimlerine ilişkin deneysel titreşimler $1560\text{--}1517\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenirken, B3LYP/LANL2DZ metoduyla $1605\text{--}1508\text{ cm}^{-1}$ ve HSEH1PBE/LANL2DZ metoduyla $1633\text{--}1537\text{ cm}^{-1}$ aralığında hesaplanmıştır. Olefinik C=C gerilme titreşimleri molekül içi yük transferinin olduğu sistemlerde elektron alıcı ve verici gruplar arasındaki yük transferinin derecesine olan duyarlılığı nedeniyle büyük ilgi gördüğü bilinmektedir [23]. Deneysel çalışmalarda FT-IR spektrumundaki 1597 cm^{-1} değerinde gözlenen pik, olefinik C=C gerilme

titreşim bandı olarak işaretlenmiştir. Bu titreşim, B3LYP/LANL2DZ metoduyla 1595 cm⁻¹ ve HSEH1PBE/LANL2DZ metoduyla 1622 cm⁻¹ olarak elde edilmiştir. π -konjugeli benzer yapılarda olefinik C=C gerilme titreşimleri 1625-1559 cm⁻¹ aralığında gözlenmiştir [23, 158].

Metil sallanma titreşimleri deneysel olarak 1456-1307 cm⁻¹ aralığında gözlemlenirken, B3LYP/LANL2DZ metoduyla 1461-1176 cm⁻¹ ve HSEH1PBE/LANL2DZ metoduyla 1467-1195 cm⁻¹ aralığında hesaplanmıştır. Düzlem içi halka titreşimleri deneysel FT-IR spektrumunda 823 cm⁻¹ değerinde gözlenirken, B3LYP/LANL2DZ metoduyla 1114-1013 cm⁻¹ ve HSEH1PBE/LANL2DZ metoduyla 1128-1019 cm⁻¹ aralığında hesaplanmıştır. Piridinyum C-N gerilme titreşimleri deneysel olarak 1307 cm⁻¹ değerinde gözlemlenirken, bu titreşim B3LYP/LANL2DZ metoduyla 1334-1176 cm⁻¹ ve HSEH1PBE/LANL2DZ metoduyla 1356-1195 cm⁻¹ aralığında hesaplanmıştır. Metoksi grubunun kendi içindeki C-O gerilme titreşimleri, DMPI molekülüne benzer bir şekilde B3LYP/LANL2DZ metoduyla 985 cm⁻¹ ve HSEH1PBE/LANL2DZ metoduyla 1002 cm⁻¹ olarak bulunmuştur. Metoksi grubu oksijeni ile benzen halkası arasındaki C-O gerilme titreşimleri ise DMPI molekülüne benzer olarak B3LYP/LANL2DZ metoduyla 1232 cm⁻¹ ve HSEH1PBE/LANL2DZ metoduyla 1254 cm⁻¹ değerinde elde edilmiştir. Deneysel olarak 900-750 cm⁻¹ aralığında işaretlenen düzlem dışı C-H bükülme titreşimleri, B3LYP/LANL2DZ metoduyla 954-712 cm⁻¹ ve HSEH1PBE/LANL2DZ metoduyla 959-720 cm⁻¹ aralığında bulunmuştur.

Tablo 5.7. 4MESI molekülünün titreşim modları.

Titreşim (PED%)	Deneysel[28]	Teorik	
		B3LYP LANL2DZ	HSEH1PBE LANL2DZ
ν CH(100%)		3136	3165
ν CH(100%)		3116	3145
ν CH(90%)		3109	3136
ν CH(98%)	3028	3106	3133
ν CH(96%)		3103	3133
ν CH(94%)		3096	3116
ν CH(85%)		3071	3099
ν CH(85%)		3068	3099
ν CH(97%)		3064	3093
ν CH(100%)	2991	3045	3067
ν CH(98%)		3037	3056
ν CH(100%)		3006	3035

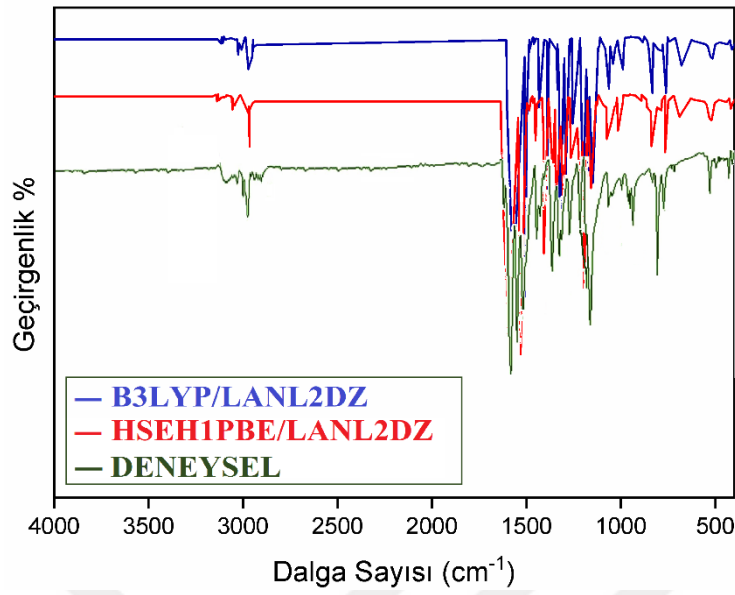
Tablo 5.7.(Devamı) 4MESI molekülünün titreşim modları.

Titreşim (PED %)	Deneyisel [28]	Teorik	
		B3LYP LANL2DZ	HSEH1PBELANL2DZ
ν CH(99%)		2963	2972
ν CH(99%)		2950	2953
ν CH(100%)		2938	2942
ν CH(99%)		2920	2927
ν CC(52%)	1560	1605	1633
ν CC(36%)	1597	1595	1622
ν CC(25%)+ β HCC(17%)		1575	1601
ν CC(41%)+ β CCC(13%)	1517	1536	1565
ν CC(50%)+ ν CN(15%)		1508	1537
β HCC(12%)		1493	1512
β HCC(10%)		1483	1496
β HCH(40%)		1466	1475
β HCH(76%)+ τ HCNC(16%)		1461	1467
β HCH(77%)+ τ HCOC(20%)	1456-	1457	1466
β HCH(76%)+ τ HCOC(16%)	1307	1455	1465
β HCC(28%)+ β HCH(26%)		1437	1446
ν CC(18%)+ β HCH(30%)		1426	1435
ν CC(13%)+ β HCC(12%)+ β HCH(47%)		1418	1431
β HCC(26%)+ β HCH(-22%)		1406	1417
ν CC(11%)+ β HCC(22%)		1384	1406
ν CN(16%)		1334	1356
β HCC(60%)		1325	1335
ν CC(13%)+ β HCC(20%)		1314	1331
ν CN(16%)+ ν CC(11%)		1298	1314
β HCC(60%)		1286	1300
ν CO(10%)+ β HCC(29%)		1257	1271
ν CO(30%)+ β HCC(26%)		1232	1254
ν CC(17%)+ β HCC(10%)		1205	1221
ν CN(32%)+ β HCC(10%)		1176	1195
β HCC(36%)		1169	1181
ν CN(12%)+ β HCC(61%)		1163	1177
β HCH(15%)+ τ HCOC(64%)		1146	1156
β HCC(13%)+ τ HCNC(22%)		1114	1128
β HCH(28%)+ τ HCNC(68%)		1111	1119
β HCH(28%)+ τ HCOC(70%)		1105	1117
β HCC(46%)		1104	1112
ν CC(41%)+ β HCC(17%)		1044	1056
τ HCCC(68%)+ τ CCCC(11%)	966	1029	1034
ν CC(24%)+ ν NC(13%)+ τ HCNC(20%)		1015	1028
τ HCCC(77%)		1013	1019
ν CC(11%)+ ν CO(65%)		985	1002

Tablo 5.7.(Devamı) 4MESI molekülünün titreşim modları.

Titreşim (PED%)	Deneysel[28]	Teorik	
		B3LYP LANL2DZ	HSEH1PBE LANL2DZ
βCCC(75%)	823	983	993
τHCCC(71%)		970	988
τHCCC(62%)+τCCCC(17%)		962	968
τHCCC(80%)+τHCCC(10%)		954	959
τHCCC(78%)		889	896
τHCCC(69%)		868	874
βCCC(46%)		852	862
τHCCC(62%)+γOCCC(14%)		840	846
υCC(10%)+βCCCC(31%)		828	839
τHCCC(89%)		820	826
υNC(16%)+βCCC(19%)		764	777
τHCCC(70%)		763	769
τCCNC(11%)+τCCCC(16%)		740	748
υOC(17%)+βCCCC(19%)		722	736
τCCNC(19%)+τCCCC(26%)+τCCCN(13%)		712	720
βCCC(37%)+βCCC(12%)		626	630
βCCN(27%)		615	619
βCCN(12%)+βCNC(11%)		547	553
τCNCC(11%)+τCCCC(10%)+γOCCC(14%)+γC CCC(10%)		540	544
βCCC(12%)+βNCC(18%)+βCOC(10%)		510	516
τCCCN(12%)+γOCCC(24%)		503	507
βCNC(24%)+βCCC(-12%)		489	493
βCNC(24%)+βOCC(10%)+βCOC(20%)		420	426
τCCNC(13%)+τCCCC(26%)+γCCCN(23%)		417	421
βOCC(13%)+βCNC(44%)		412	417
τHCCC(13%)+τCCCC(55%)		412	415
v:Gerilme titreşimleri, β: Düzlem içi bükülme titreşimleri, τ: Kıvrılma titreşimleri ve Düzlem dışı bükülme titreşimleri.			

DEASI molekülüne ait deneysel ve teorik olarak B3LYP/LANL2DZ ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemleri ile hesaplanan titreşim spektrumu Şekil 5.8’de verilmiştir. Şekil 5.8 incelendiğinde deneysel ve teorik piklerin büyük ölçüde üst üste geldiği görülmektedir. Bu durum yapılan teorik hesaplamaların, deneysel verilerle uyumlu olduğunu göstermektedir.



Şekil 5. 8. DEASI molekülünün deneysel [29] ve teorik IR spektrumu.

DEASI molekülünün B3LYP/LANL2DZ yöntemi ile elde edilen PED analizi yapılmış titreşim frekansları, deneysel frekanslarla birlikte Tablo 5.8’de verilmiştir. Tablo 5.8 incelendiğinde, aromatik C-H gerilme titreşimlerinin deneysel FT-IR spektrumunda 3061-3001 cm^{-1} aralığında elde edildiği, B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle 3134-3042 cm^{-1} ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle 3163-3060 cm^{-1} aralığında hesaplandığı görülmektedir. Metil grup C-H gerilme titreşimleri, B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle 3060-2923 cm^{-1} ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle 3089-2937 cm^{-1} aralığında bulunmuştur. Vinil grup C-H gerilme titreşimleri, B3LYP/LANL2DZ metodunda 3093-2972 cm^{-1} ve HSEH1PBE/LANL2DZ metodunda 3113-2970 cm^{-1} aralığında bulunmuştur. Stilbazolyum türevi benzer moleküllerde ise vinil grup C-H gerilme titreşimlerinin 3037-3013 cm^{-1} aralığında gözlemlendiği rapor edilmiştir [23, 158].

Aromatik halka C=C ve C-C gerilme titreşimleri, deneysel olarak 1591-1527 cm^{-1} belirlenirken, B3LYP/LANL2DZ yöntemi ile 1607-1507 cm^{-1} ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle 1635-1531 cm^{-1} aralığında hesaplanmıştır. Olefinik C=C gerilme titreşimleri, molekül içindeki yük transferi sistemlerine duyarlı olup, elektron alıcı ve verici gruplar arasındaki yük transferinin derecesiyle ilişkilidir [23]. Deneysel olarak 1630 cm^{-1} ’de gözlemlenen olefinik C=C gerilme titreşimi, B3LYP/LANL2DZ ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemleriyle sırasıyla 1602 cm^{-1} ve 1629 cm^{-1} olarak bulunmuştur. π -konjugeli benzer çalışmalarda olefinik C=C gerilme

titreşimlerinin 1625-1559 cm^{-1} aralığında gözlemlendiği bildirilmiştir [23, 158]. CH_2 sallanma titreşimleri, deneysel olarak 1456 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir ve B3LYP/LANL2DZ metodunda 1509-1483 cm^{-1} , HSEH1PBE/LANL2DZ metodunda 1536-1485 cm^{-1} aralığında hesaplanmıştır. CH_3 sallanma titreşimleri, deneysel olarak 1373 cm^{-1} 'de gözlemlenirken, B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle 1466-1378 cm^{-1} ve HSEH1PBE/LANL2DZ ile 1471-1383 cm^{-1} aralığında hesaplanmıştır. Deneysel FT-IR spektrumunda 1334 cm^{-1} 'deki pikler C-N gerilme titreşimleri olarak tespit edilmiştir. Piridinyum azotunun C-N gerilme titreşimleri, B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle 1507-1531 cm^{-1} ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle 1356-1176 cm^{-1} aralığında hesaplanırken, dietilamino grubundaki azotun C-N gerilme titreşimleri ise B3LYP/LANL2DZ ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemleri ile sırasıyla 1389-989 cm^{-1} ile 1407-1016 cm^{-1} aralığında belirlenmiştir.

Deneysel olarak 1200-1100 cm^{-1} aralığındaki pikler düzlem içi halka titreşimlerine atanmıştır. Bu pikler B3LYP/LANL2DZ metodu ile 1114-1017 cm^{-1} ve HSEH1PBE/LANL2DZ metodu ile 1127-1025 cm^{-1} aralığında hesaplanmıştır. Düzlem dışı halka titreşimleri, deneysel olarak 700-500 cm^{-1} aralığında gözlemlenmiş olup, B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle 743-551 cm^{-1} ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle 750-556 cm^{-1} aralığında hesaplanmıştır. Bu titreşim, benzer çalışmalarda 977-618 cm^{-1} aralığında raporlanmıştır [23, 156].

Tablo 5.8. DEASI molekülünün titreşim modları.

Titreşim (PED%)	Deneysel [29]	Teorik	
		B3LYP/ LANL2DZ	HSEH1PBE/ LANL2DZ
$\nu\text{CH}(95\%)$		3134	3163
$\nu\text{CH}(93\%)$		3116	3143
$\nu\text{CH}(100\%)$	3061	3114	3137
$\nu\text{CH}(87\%)$		3108	3132
$\nu\text{CH}(95\%)$		3102	3131
$\nu\text{CH}(95\%)$		3093	3113
$\nu\text{CH}(89\%)$	3001	3062	3090
$\nu\text{CH}(78\%)$		3060	3089
$\nu\text{CH}(98\%)$	3001	3042	3060
$\nu\text{CH}(100\%)$		3031	3055

Tablo 5.8.(Devamı) DEASI molekülünün titreşim modları.

Titreşim (PED%)	Deneyisel [29]	Teorik	
		B3LYP/ LANL2DZ	HSEH1PBE /LANL2DZ
vCH(74%)		3026	3053
vCH(76%)		3022	3052
vCH(94%)		3010	3043
vCH(86%)		3009	3042
vCH(72%)		2992	3018
vCH(79%)		2987	3013
vCH(98%)		2972	2970
vCH(97%)		2950	2968
vCH(98%)		2947	2965
vCH(95%)		2945	2965
vCH(88%)		2944	2947
vCH(99%)		2924	2946
vCH(100%)		2923	2937
vCC(48%)+βCNC(11%)	1591	1607	1635
vCC(39%)	1630	1602	1629
vCC(31%)+βHCC(21%)		1569	1595
vCC(10%)+βHCC(10%)	1527	1517	1544
vCC(21%)+βHCC(10%)+βHCH(20%)	1456	1509	1536
vCC(25%)+vCN(10%)	1527	1507	1531
βHCH(48%)		1496	1502
βHCH(32%)		1484	1496
βHCH(61%)	1456	1483	1485
βHCC(12%)+βHCH(36%)		1467	1477
βHCH(56%)		1466	1471
βHCH(51%)		1463	1468
βHCH(79%)+τHCNC(13%)		1460	1466
βHCH(60%)+τHCCN(12%)	1373	1453	1458
βHCH(61%)+τHCCN(12%)		1451	1457
βHCC(12%)+βHCH(42%)		1436	1452
vCC(43%)+βHCC(11%)		1435	1445
βHCC(36%)+βHCH(13%)		1407	1418
βHCC(28%)		1391	1410
vCN(14%)	1334	1389	1407
βHCH(80%)		1381	1386
βHCH(82%)	1373	1378	1383
βHCC(33%)		1340	1360
βHCC(23%)		1336	1348
τHCNC(36%)		1335	1345
vCC(22%)+βHCC(40%)		1326	1335
vCC(11%)+βHCC(20%)		1299	1318
vCN(22%)	1334	1293	1305

Tablo 5.8.(Devamı) DEASI molekülünün titreşim modları.

Titreşim (PED%)	Deneysel [29]	Teorik	
		B3LYP/ LANL2DZ	HSEH1PBE/LANL2DZ
β HCC(47%)		1271	1280
β HCC(23%)		1259	1269
β HCC(30%)		1254	1264
β HCC(11%)		1216	1230
β HCC(53%)		1200	1208
ν CN(31%)	1334	1182	1202
ν CN(24%)+ β HCC(44%)		1171	1194
ν CC(16%)+ ν CN(20%)+ β HCC(26%)		1166	1176
ν CC(20%)+ β HCC(16%)		1120	1132
ν CN(10%)+ β HCC(11%)+ τ HCNC(10%)	1334	1114	1127
β HCH(29%)+ τ HCNC(54%)		1111	1118
τ HCCN(30%)	1200- 1100	1083	1094
τ HCCN(50%)		1063	1075
ν CC(25%)		1056	1074
ν CC(25%)+ β HCC(16%)		1042	1054
τ HCCC(47%)+ τ HCCN(16%)+ τ CCCC(10%)	1200-	1029	1033
τ HCCC(49%)+ τ HCCN(16%)+ τ CCCC(10%)	1100	1017	1025
ν CC(31%)+ ν CN(13%)		1010	1020
ν CN(23%)+ ν CC(50%)		989	1016
τ HCCC(54%)	1200- 1100	984	989
β CCC(76%)		978	987
τ HCCC(40%)+ τ HCCN(30%)+ τ CCCC(10%)	957	953	959
τ HCCC(67%)		949	955
ν CC(61%)		904	923
τ HCCC(65%)+ τ HCCN(17%)		885	891
ν CC(20%)		876	890
τ HCCN(68%)+ τ HCCC(11%)		859	865
ν CC(19%)+ β CCC(35%)		853	862
τ HCCC(66%)		833	841
ν CC(22%)+ β CCC(20%)		829	839
τ HCCC(27%)+ τ HCCN(50%)		802	808
τ HCNC(27%)+ τ HCCN(22%)		781	785
τ HCNC(30%)+ τ HCCN(24%)		779	782
τ HCCC(85%)		761	766
ν CN(28%)+ β CCC(20%)		752	765
τ CCCC(13%)+ γ NCCC(20%)+ γ CCCC(14%)	500-700	743	750
τ CCCC(12%)+ τ CNCC(15%)+ γ CNCC(20%)		712	720
ν CN(23%)+ β CCC(23%)		678	690
β CCC(52%)		627	630
β CCN(28%)		611	616
β CCN(23%)+ γ NCCC(19%)	500-700	551	556
ν CN(10%)		540	545
γ CNCC(14%)		527	532
β CNC(11%)		514	519
γ NCCC(17%)		500	503
β CCC(17%)+ β CNC(11%)		477	480
β CNC(31%)		436	441
τ CCCC(29%)		422	425
τ CCCC(22%)+ γ CCCN(36%)	500-700	413	417
β CNC(15%)+ τ CCCC(11%)		404	409

ν : Gerilme titreşimleri, β : Düzlem içi bükülme titreşimleri, τ : Kıvrılma titreşimleri ve dışı bükülme titreşimleri.

γ : Düzlem

5.3. Nükleer (Çekirdek) Manyetik Rezonans

B3LYP/LANL2DZ ve HSEH1PBE/LANL2DZ metotlarıyla elde edilen ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri Tablo 5.9-5.16'da deneysel sonuçlar ile sunulmuştur.

Tablo 5.9. DMPI molekülüne ait ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri (ppm)

Atom numarası	Deneysel [4]	Teorik	
		B3LYP/LANL2DZ	HSEH1PBE/LANL2DZ
C13	163,1	170,78	168,68
C15	159,7	170,68	168,04
C5	152,3	159,54	156,82
C1	144,5	149,07	147,97
C3	144,1	145,09	144,84
C4	138,4	129,05	128,77
C9	131,1	151,32	150,95
C2	125,0	126,28	125,76
C8	124,7	120,75	119,86
C11	116,2	145,15	144,43
C10	114,4	121,83	120,07
C12	106,5	116,94	115,81
C14	98,36	102,73	101,10
C17	56,00	65,220	63,480
C16	55,66	65,150	63,430
C6	53,190	63,600	60,340
C7	15,120	19,030	17,750

Tablo 5.9, DMPI molekülünün deneysel ve teorik ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerlerini göstermektedir. Aromatik halka karbonlarının 150-100 ppm aralığında pik verdiği bilinmektedir. Ancak bazı aromatik karbonlar kimyasal çevresinde bulunan komşu elektronegatif atomların etkisinden dolayı daha düşük alanda rezonans göstermektedir [159]. Tablo 5.9 incelendiğinde, DMPI molekülünün yapısında bulunan benzen karbonlarına ait pikler deneysel olarak 163,15-98,36 ppm [4] aralığında verilmiştir. Aynı pikler LANL2DZ temel setinde B3LYP yöntemi ile 170,78-102,73 ppm aralığında ve HSEH1PBE yöntemi ile de 168,68-101,10 ppm aralığında hesaplanmıştır. Tablo 5.9'da C13 ve C15 numaralı benzen karbonlarının pikleri kendilerine bağlı olan oksijen atomunun elektronegatif etkisinden dolayı en yüksek kimyasal kayma değerine sahiptir. Aynı halkada bulunan C10 ve C11 atomları eksi yüklü iyot atomunun elektronegatif etkisinden dolayı C12 ve C14 atomlarından

daha yüksek kimyasal kayma değerine sahip olduğu Tablo 5.9 da görülmektedir. Aynı halkada bulunan diğer karbonlarla kıyaslandığında en düşük kimyasal kayma değerine 98,36 ppm değerindeki C14 atom olduğu görülmektedir. C14 atomunun kimyasal kayma değerleri B3LYP/LANL2DZ metodunda 102,73 ppm ve HSEH1PBE/LANL2DZ metodunda 101,10 ppm olarak hesaplanmıştır.

DMPI molekülünün bir diğer aromatik halka karbonlarından olan piridinyum karbonları ise deneysel olarak 152,34-125,01 ppm [4] aralığında verilirken, B3LYP/LANL2DZ ile 159,54-126,28 ppm aralığında ve HSEH1PBE/LANL2DZ ile 156,82-125,76 ppm aralığında hesaplanmıştır. Tablo 4.9'da C5 ve C1 piridinyum karbonlarının pikleri bağlı bulundukları elektronegatif N atomundan dolayı aşağı alan bölgesine kaydığı ve diğer halka karbonlarından daha yüksek 152,34 ve 144,59 ppm [4] deneysel kimyasal kayma değerine sahip olduğu görülmektedir. C3 ve C4 piridinyum karbonlarının kimyasal kayma değerleri sırasıyla 144,12 ve 138,48 ppm [4] olarak gözlenmiştir. Tablo 5.9'daki deneysel veriler dikkate alındığında piridinyum halkada bulunan karbon atomlarından en küçük kimyasal kayma değeri 125,01 ppm [4] ile C2 atomu olduğu görülmektedir.

Benzen halkasındaki oksijene bağlı karbonların, piridinyum halkasında azota bağlı karbonlardan daha düşük alanda piklerinin gözlenme sebebi, oksijen atomunun azot atomundan daha elektronegatif olmasıdır. Bilindiği üzere elektronegatif etki kimyasal kaymaların daha yüksek olmasına sebep olmaktadır [156]. Stilbazolyum yapının temel kısımlarından biri olan C9 ve C8 etenil karbonların kimyasal kayma değerleri deneysel olarak 131,18 ve 124,71 ppm [4] bulunurken sırasıyla B3LYP/LANL2DZ ile HSEH1PBE/LANL2DZ seviyelerinde 151,32 ve 120,75 ppm ile 150,95 ve 119,86 ppm olarak hesaplanmıştır.

Metil grubuna ait karbon sinyalleri doğası gereği diğer karbon sinyallerine göre daha yüksek alanda gözlenir [159, 160]. Deneysel çalışmada C17, C16 ve C7 metil grup karbon pikleri deneysel olarak 56,00, 55,66 ve 15,12 ppm [4] olarak verilmiştir. Dikkat edilirse bunlardan C16 ve C17 atomları elektronegatif oksijen atomlarına bağlı olduğundan kimyasal kayma değerleri C7 atomunkinden daha yüksek olmuştur. Bu kimyasal kayma değerleri sırasıyla B3LYP/LANL2DZ yönteminde 65,22, 65,15 ve 19,03 ppm olarak ve HSEH1PBE/LANL2DZ yönteminde ise 63,48, 63,43 ve

17,75 ppm olarak hesaplanmıştır. Etil grubundaki C6 karbonuna ait kimyasal kayma değeri deneysel olarak 53,19 ppm verilirken B3LYP/LANL2DZ metoduyla 63,60 ppm ve HSEH1PBE/LANL2DZ metoduyla 60,34 ppm olarak bulunmuştur. C6 karbon atomunun pik sinyalinin daha düşük alanda gözlenmesinin sebebi elektronegatif azot atomuna bağlı olmasıdır. Dolayısıyla C7 atomundan daha yüksek kimyasal kayma gösterir.

Tablo 5.10. DMPI molekülüne ait ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri (ppm)

Atom numarası	Deneysel [4]	Teorik	
		B3LYP/LANL2DZ	HSEH1PBE/LANL2DZ
H1	8,87	8,71	8,70
H3	8,43	8,73	8,79
H4	8,40	9,97	10,17
H9	7,90	9,29	9,57
H8	7,85	8,65	8,80
H2	7,81	8,09	8,14
H11	7,51	8,66	8,83
H12	6,66	7,43	7,45
H14	6,64	6,85	6,87
H6A	4,71	4,89	4,85
H6B	4,71	4,41	4,37
H16A	3,91	4,70	4,70
H16B	3,91	4,34	4,26
H16C	3,91	4,33	4,27
H17A	3,84	4,42	4,40
H17B	3,84	4,21	4,12
H17C	3,84	4,21	4,12
H7A	1,46	2,14	2,07
H7B	1,46	1,82	1,81
H7C	1,46	1,76	1,69

Tablo 5.10’da DMPI molekülünün teorik proton NMR kimyasal kayma değerlerini ve literatürde belirtilen deneysel verileri [4] karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır. Teorik hesaplamalar, B3LYP/LANL2DZ ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Piridinyum protonları olan H1, H3, H4 ve H2, hem deneysel olarak 8,87-7,81 ppm [4] aralığında hem de teorik olarak B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle 9,97-8,09 ppm ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle 10,17-8,14 ppm aralığında en yüksek kimyasal kayma değerlerine sahiptir. DMPI molekülünün yapısında bulunan olefinik proton pikleri, deneysel olarak 7,85 ppm [4] ve 7,90 ppm [4] değerlerinde gözlenmiştir. Bu pikler, teorik olarak LANL2DZ temel setinde

B3LYP yöntemiyle sırasıyla 9,29 ppm ve 8,65 ppm, HSEH1PBE yöntemiyle ise 9,57 ppm ve 8,80 ppm olarak hesaplanmıştır. Etil protonları (H6A, H6B), deneysel incelemelerde 4,71 ppm [4] değerinde kaydedilmiş olup, teorik olarak B3LYP/LANL2DZ ile 4,89 ppm ve 4,41 ppm, HSEH1PBE/LANL2DZ ile 4,85 ppm ve 4,37 ppm olarak hesaplanmıştır. Azot atomunun elektronegatif etkisi, bu protonların daha düşük alanda sinyal vermesine neden olmuştur. Benzer şekilde, H16A, H16B, H16C, H17A, H17B ve H17C metil protonlarının deneysel kimyasal kayma değerleri 3,91 ppm [4] ve 3,84 ppm [4] olarak kaydedilmiştir. Teorik hesaplamalarda ise bu değerler, B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle 4,70-4,33 ppm ve 4,42-4,21 ppm, HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle de 4,70-4,27 ppm ve 4,40-4,12 ppm aralığında hesaplanmıştır. Öte yandan, H7A, H7B ve H7C metil protonları, elektronegatif bir etkiye maruz kalmadıkları için deneysel olarak 1,46 ppm [4] değerinde gözlenmiştir. Teorik hesaplamalarda ise bu değerler, B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle 2,14-1,76 ppm ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle 2,07-1,69 ppm aralığında bulunmuştur. Tablo 5.11. 3ETSI molekülünün teorik ve deneysel ¹³C-NMR kimyasal kayma değerlerini göstermektedir. Ancak 3ETSI molekülünün deneysel ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri mevcut olmadığından, verilerin karşılaştırılabilmesi için benzer bir molekül olan DMPI molekülünün deneysel ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri [4] kullanılmıştır. Bu değerler, 3ETSI molekülünün deneysel çalışmasındaki [26] atom numaralandırmaları temel alınarak uyarlanmıştır.

Tablo 5.11. 3ETSI molekülüne ait ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri (ppm)

Atom numarası	Deneysel [4]	Teorik	
		B3LYP/LANL2DZ	HSEH1PBE/LANL2DZ
C3	-	157,1	152,3
C13	163,1	154,8	148,8
C14	159,7	153,7	147,6
C5	152,3	150,1	146,0
C1	144,5	148,9	144,8
C8	131,1	142,7	139,7
C4	138,4	133,3	129,2
C7	124,7	128,2	124,7
C11	-	126,6	122,3
C9	-	126,2	121,5
C10	-	125,3	121,4
C2	125,0	124,1	120,1
C12	116,2	118,7	114,4
C15	53,19	76,70	70,48
C6	-	54,63	49,31
C16	-	18,51	14,10

Tablo 5.11’de görüldüğü üzere, aromatik karbon pikleri deneysel olarak 161,1-116,2 ppm [4] aralığında gözlemlenirken, B3LYP/LANL2DZ metoduyla 157,1-118,7 ppm aralığında ve HSEH1PBE/LANL2DZ metoduyla 152,3-114,4 ppm aralığında bulunmuştur. C8 ve C7 etenil karbon sinyalleri, B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle 142,7 ppm ve 128,2 ppm, HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle ise 139,7 ppm ve 124,7 ppm olarak belirlenmiştir. Oksijen atomuna bağlı etil karbonu C15’in kimyasal kayma değeri B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle 76,70 ppm ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle ise 70,48 ppm olarak hesaplanmıştır. DMPI molekülünde azot atomuna bağlı etil grubunun kimyasal kayması deneysel olarak 53,19 ppm [4] olarak verilmiştir. Oksijen atomunun elektronegatifliğinin azot atomundan daha büyük olması sebebiyle, 3ETSI molekülü etil karbon sinyali DMPI molekülü etil karbon sinyalinden daha büyük olarak gözlenmiştir. Metil grup karbon sinyallerinin 14,35-22,12 ppm gibi yüksek alanda gözlemlendiği bilinmektedir [159, 160]. C6 numaralı metil atomunun C16 atomundan daha düşük alanda sinyal vermesi, bağlı bulunduğu oksijen atomunun elektronegatif etkisi ile açıklanmaktadır.

Tablo 5.12. 3ETSI molekülüne ait ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri (ppm)

Atom numarası	Deneysel [26]	Teorik	
		B3LYP/LANL2DZ	HSEH1PBE/LANL2DZ
H4	9,38	9,16	9,36
H8	8,85	9,06	9,19
H2	8,84	8,70	8,85
H5	8,25	8,55	8,66
H7	8,23	8,55	8,95
H1	8,14	8,32	8,44
H10	8,10	8,32	8,59
H11	7,53	7,70	7,67
H1A	7,49	7,39	7,35
H12	7,34	7,39	7,35
H6A	4,31	4,59	4,52
H6B	4,29	4,59	4,52
H15A	4,16	4,49	4,36
H15B	4,15	4,49	4,36
H6C	4,13	4,01	3,95
H16A	1,43	1,74	1,67
H16B	1,41	1,74	1,67
H16C	1,39	1,47	1,43

Tablo 5.12’de, 3ETSI molekülüne ait deneysel ve teorik proton NMR kimyasal kayma değerleri listelenmiştir. Tabloda, H1, H2, H4 ve H5 piridinyum protonlarının kimyasal kaymaları deneysel olarak 9,38-8,14 ppm [26] aralığında verilirken, B3LYP/LANL2DZ metoduyla 9,16-8,32 ppm ve HSEH1PBE/LANL2DZ metoduyla 9,36-8,44 ppm aralığında hesaplanmıştır. Benzer şekilde, H10, H11 ve H12 benzen protonlarının kimyasal kayma değerleri deneysel olarak 8,10-7,34 ppm [26] aralığında ölçülmüş olup, teorik hesaplamalarda B3LYP/LANL2DZ metoduyla 8,32-7,39 ppm ve HSEH1PBE/LANL2DZ metoduyla 8,39-7,35 ppm aralığında bulunmuştur. Olefinik karbonların sinyalleri deneysel olarak 8,85 ppm [26] ve 8,23 ppm [26] değerlerinde gözlenmiş olup, B3LYP/LANL2DZ metodunda 9,06 ppm ve 8,55 ppm, HSEH1PBE/LANL2DZ metodunda 9,19 ppm ve 8,95 ppm olarak hesaplanmıştır. Deneysel olarak 4,31-4,13 ppm [26] aralığındaki azot atomuna bağlı H6A, H6B ve H6C protonlarının kimyasal kayma değerleri, B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle 4,59-4,01 ppm ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle 4,52-3,95 ppm aralığında bulunmuştur. Deneysel olarak 1,43-1,39 ppm [26] aralığında gözlenen diğer metil grubu protonları (H16A, H16B ve H16C), B3LYP/LANL2DZ metoduyla 1,74-1,47 ppm ve HSEH1PBE/LANL2DZ metoduyla 1,67-1,43 ppm aralığında hesaplanmıştır. Etil protonları H15A ve H15B, deneysel olarak 4,16 ppm [26] ve 4,15 ppm [26], B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle 4,49 ppm ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle 4,36 ppm olarak bulunmuştur. Etil protonlarının sinyallerinin daha düşük alanda gözlenmesi, elektronegatif azot atomunun etkisiyle açıklanmaktadır.

Tablo 5.13. 4MESI molekülüne ait ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri (ppm)

Atom numarası	Deneysel [4]	Teorik	
		B3LYP/LANL2DZ	HSEH1PBE/LANL2DZ
C11	163,1	165,2	165,1
C5	159,7	153,2	153,1
C7	131,1	150,5	150,4
C1	144,5	145,2	145,1
C3	144,5	142,5	142,4
C9	138,4	140,9	140,8
C14	-	128,9	128,8
C8	-	127,6	127,5
C4	-	125,6	125,5
C2	125,0	123,2	123,1
C13	116,2	120,1	120,0
C6	124,7	113,2	113,1
C10	116,2	112,9	112,8
C15	56,00	60,69	60,59
C16	-	48,60	40,50

Tablo 5.13. 4MESI molekülünün teorik ve deneysel ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerlerini göstermektedir. Aromatik karbon pikleri deneysel olarak 163,1-116,2 ppm [4] aralığında sinyal verirken, B3LYP/LANL2DZ metoduyla 165,2-120,1 ppm aralığında ve HSEH1PBE/LANL2DZ metoduyla 165,1-120,0 ppm aralığında elde edilmiştir. Bilindiği üzere, aromatik karbonlarının 100-150 ppm aralığında sinyal vermesi beklenirken, elektronegatif atomların etkisiyle bu pikler daha düşük alana kaymaktadır [159, 160]. Oksijen atomuna bağlı C11 aromatik karbonunun ^{13}C -NMR kimyasal kayması, bu etki nedeniyle daha düşük alanda gözlenmiştir. C7 ve C6 olefinik karbon kimyasal kaymaları, B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle 150,5 ppm ve 113,2 ppm, HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle ise 150,4 ppm ve 113,1 ppm olarak hesaplanmıştır. Metil grup karbonlarının sinyallerinin 14,35-22,12 ppm [159] gibi yüksek alanda gözlenmesi gereken metil karbonlarının bağlı oldukları elektronegatif atom sebebiyle kimyasal kaymaları düşük alanda görülmüştür. C15 metil atomunun C16 atomundan daha düşük alanda sinyal vermesinin sebebi, bağlı bulunduğu oksijen atomunun elektronegatifliğinin, azot atomunun elektronegatifliğinden daha büyük olması ile açıklanmaktadır.

Tablo 5.14. 4MESI molekülüne ait ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri (ppm)

Atom numarası	Deneysel [28]	Teorik	
		B3LYP/LANL2DZ	HSEH1PBE/LANL2DZ
H4	8,90	10,0	10,2
H7	8,89	9,57	9,77
H3	8,54	8,84	8,91
H9	8,52	8,72	8,86
H1	8,49	8,66	8,63
H14	8,47	8,62	8,63
H2	8,45	8,15	8,17
H13	7,99	7,85	7,83
H6	7,95	7,61	7,65
H10	7,88	7,54	7,52
H16A	4,38	4,55	4,47
H16B	4,38	4,55	4,47
H16C	4,38	4,17	4,11
H15A	3,84	4,44	4,38
H15B	3,84	4,26	4,11
H15C	3,84	4,26	4,11

Tablo 5.14’te, 4MESI molekülüne ait deneysel ve teorik proton NMR kimyasal kayma değerleri listelenmiştir. Tabloda, H4, H3, H1 ve H2 piridinyum protonlarının kimyasal kaymaları deneysel olarak 8,90-8,45 ppm [28] aralığında gözlenirken, B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle 10,0-8,15 ppm ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle 10,2-8,91 ppm aralığında hesaplanmıştır. Benzen protonlarının (H9, H14, H13,H10) kimyasal kayma değerleri deneysel olarak 8,52-7,88 ppm [28] aralığında ölçülmüş, B3LYP/LANL2DZ metoduyla 8,72-7,54 ppm ve HSEH1PBE/LANL2DZ metoduyla 8,86-7,52 ppm aralığında bulunmuştur. Olefinik protonların kimyasal kaymaları deneysel olarak 8,89 ppm ve 7,95 ppm [28], B3LYP/LANL2DZ metoduyla 9,57 ppm ve 7,61 ppm, HSEH1PBE/LANL2DZ metoduyla ise 9,77 ppm ve 7,65 ppm olarak elde edilmiştir. Azot atomuna bağlı metil protonlarının (H16A, H16B, H16C) kimyasal kayma değerleri deneysel olarak 4,38 ppm [28], B3LYP/LANL2DZ metoduyla 4,55-4,17 ppm ve HSEH1PBE/LANL2DZ metoduyla 4,47-4,11 ppm aralığında bulunmuştur. Diğer metil proton (H15A, H15B,H15C) sinyalleri deneysel olarak 3,84 ppm [28] iken, B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle 4,44-4,26 ppm ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle ise 4,38-4,11 ppm aralığında hesaplanmıştır. Azot ve oksijen atomlarına bağlı metil proton sinyallerinin daha düşük alanda görülmesi, elektronegatif etki ile açıklanmaktadır [159, 160].

Tablo 5.15. DEASI molekülüne ait ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri (ppm)

Atom numarası	Deneysel [29]	Teorik	
		B3LYP/LANL2DZ	HSEH1PBE/LANL2DZ
C11	153,2	158,7	155,7
C5	149,7	154,6	152,5
C7	145,1	153,1	152,0
C9	144,1	148,3	147,1
C1	142,9	144,7	143,7
C13	142,9	144,1	143,5
C3	131,1	133,8	132,8
C4	123,4	128,0	127,4
C8	122,5	126,4	124,8
C2	121,5	124,0	123,2
C12	112,2	117,3	115,8
C10	111,2	116,0	114,5
C6	109,8	112,1	110,7
C18	43,85	52,94	50,70
C14	45,62	53,37	50,10
C16	45,62	53,26	50,00
C17	12,45	15,38	13,74
C15	12,45	15,10	13,48

Tablo 5.15, DEASI molekülünün deneysel ve teorik ^{13}C -NMR kimyasal kaymalarını göstermektedir. Benzen karbonlarının sinyalleri deneysel olarak 153,26-111,22 ppm [29] aralığında, B3LYP/LANL2DZ metoduyla 158,74-116,02 ppm ve HSEH1PBE/LANL2DZ metoduyla 155,77-114,52 ppm aralığında ortaya çıkmıştır. Deneysel olarak 149,70-121,56 ppm [29] aralığında gözlenen piridinyum karbon kimyasal kaymaları ise B3LYP/LANL2DZ yönteminde 154,68-124,07 ppm ve HSEH1PBE/LANL2DZ yönteminde 152,55-123,24 ppm aralığında hesaplanmıştır. Stilbazolyum katyonunda bulunan aromatik karbonlara oksijen gibi elektronegatifliği azottan daha büyük bir atoma sahip fonksiyonel grup bağlanmadığı için, DEASI molekülündeki aromatik karbon sinyallerinde DMPI, 3ETSI ve 4MESI moleküllerine kıyasla daha az düşük alana kayma gözlenmiştir.

C7 ve C6 olefinik karbon pikleri deneysel olarak 145,16 ppm [29] ve 109,82 ppm [29] değerinde gözlenmiş, B3LYP/LANL2DZ metoduyla 153,10 ppm ve 112,15 ppm, HSEH1PBE/LANL2DZ metoduyla ise 152,08 ppm ve 110,74 ppm olarak hesaplanmıştır. Metil grup karbonlarının sinyallerinin 14,35-22,12 ppm gibi yüksek alanda gözlendiği bilinmektedir [159]. Metil karbon (C18, C17, C15) ^{13}C -NMR kimyasal kaymaları deneysel olarak 43,85 ppm [29], 12,45 ppm [29] ve 12,45 ppm [29] ölçülmüş, B3LYP/LANL2DZ metodunda 52,94 ppm, 15,38 ppm ve 15,10 ppm, HSEH1PBE/LANL2DZ metodunda 50,70 ppm, 13,74 ppm ve 13,48 ppm bulunmuştur. C18 metil karbonunun C17 ve C15 karbonlarından daha düşük alanda sinyal vermesi, bağlı bulunduğu azot atomunun elektronegatif etkisiyle açıklanmaktadır. Elektronegatif azot atomuna bağlı C14 ve C16 etil karbon kimyasal kaymaları deneysel olarak 45,62 ppm [29] olarak gözlenmiş, B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle 53,37 ppm ve 53,26 ppm, HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle de 50,10 ppm ve 50,00 ppm olarak hesaplanmıştır.

Tablo 5.9-4.15'te yer alan ^{13}C -NMR verileri bir bütün olarak incelendiğinde, stilbazolyum türevi yapıların ortak kısımlarından olan olefinik karbonlarının kimyasal kaymalarının deneysel olarak 131-110 ppm aralığında bulunduğu, teorik hesaplamalarda ise B3LYP/LANL2DZ ve HSEH1PBE/LANL2DZ metotlarıyla 155-110 ppm aralığında elde edildiği gözlenmektedir.

Tablo 5.16. DEASI molekülüne ait ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri (ppm)

Atom numarası	Deneyssel [29]	Teorik	
		B3LYP/LANL2DZ	HSEH1PBE/LANL2DZ
H4	8,76	9,77	9,94
H7	8,74	9,22	9,46
H3	8,46	8,61	8,63
H1	8,44	8,47	8,61
H13	8,35	8,44	8,44
H9	8,32	8,42	8,43
H2	7,71	7,88	7,89
H12	7,21	7,47	7,46
H10	7,21	7,33	7,32
H6	7,17	7,24	7,27
H18A	4,29	4,38	4,30
H18B	4,29	4,37	4,29
H18C	3,47	4,04	3,99
H14A	3,43	3,80	3,71
H16B	3,43	3,80	3,71
H16A	3,42	3,51	3,42
H14B	3,42	3,51	3,42
H17A	1,36	1,70	1,58
H15A	1,36	1,68	1,57
H17B	1,36	1,48	1,39
H15B	1,36	1,46	1,37
H17C	1,13	1,26	1,21
H15C	1,12	1,26	1,20

Tablo 5.16’da, DEASI molekülüne ait deneyssel ve teorik proton NMR kimyasal kayma değerleri listelenmiştir. Tabloda, piridinyum protonlarının (H4, H3, H1, H2) kimyasal kaymaları deneyssel olarak 8,76-7,71 ppm [29] aralığında verilmiş, B3LYP/LANL2DZ metoduyla 9,77-7,88 ppm ve HSEH1PBE/LANL2DZ metoduyla 9,94-7,89 ppm aralığında hesaplanmıştır. Benzer şekilde, benzen proton (H9, H12, H13, H10) sinyalleri deneyssel olarak 8,35-7,21 ppm [29] aralığında, B3LYP/LANL2DZ yönteminde 8,44-7,33 ppm ve HSEH1PBE/LANL2DZ yönteminde 8,44-7,32 ppm aralığında gözlenmiştir. Deneyssel olarak 8,74 ppm [29] ve 7,17 ppm [29] olarak ölçülmüş olefinik proton pikleri, teorik hesaplamalarda B3LYP/LANL2DZ metoduyla 9,22 ppm ve 7,24 ppm, HSEH1PBE/LANL2DZ metoduyla ise 9,46 ppm ve 7,27 ppm olarak bulunmuştur.

Azot atomuna bağlı H18A, H18B ve H18C metil protonlarının kimyasal kayma değerleri deneyssel olarak 4,29-3,47 ppm [29] aralığında verilirken, B3LYP/LANL2DZ

yönteminde 4,38-4,04 ppm ve HSEH1PBE/LANL2DZ yönteminde 4,30-3,99 ppm aralığında elde edilmiştir. Benzer şekilde etil protonlarının deneysel ^1H -NMR sinyalleri 3,43-3,42 ppm [29] aralığında iken, B3LYP/LANL2DZ metoduyla 3,80-3,51 ppm ve HSEH1PBE/LANL2DZ metoduyla 3,71-3,42 ppm aralığında hesaplanmıştır. Deneysel olarak 1,36-1,12 ppm [29] aralığında gözlenen diğer metil grubu proton kimyasal kaymaları (H15A, H15B, H15C, H17A, H17B ve H17C), B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle 1,70-1,26 ppm ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle ise 1,58-1,20 ppm aralığında hesaplanmıştır. Tablo 5.10, Tablo 5.12, Tablo 5.14 ve Tablo 5.16 karşılaştırıldığında, elektronegatif atomlara bağlı metil ve etil protonlarının kimyasal kaymalarının birbiriyle ve deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu görülmektedir.

5.4. Doğal Bağ Orbital (NBO) Analizi

Moleküllerin teorik önemli NBO etkileşimleri Tablo 5.17-5.20’de verilmiştir.

Tablo 5.17. DMPI molekülüne ait teorik NBO değerleri.

Verici NBO(i)	Alıcı NBO(j)	B3LYP/LANL2DZ			HSEH1PBE/LANL2DZ		
		E ⁽²⁾ kcal/mol	E(j)-E(i) a.u.	F(i,j) a.u.	E ⁽²⁾ kcal/mol	E(j)-E(i) a.u.	F(i,j) a.u.
LP(1) N1	LP* (1) C5	97,65	0,16	0,126	98,20	0,16	0,127
π C8-C9	LP* (1) C5	65,79	0,11	0,094	66,37	0,11	0,094
π C3-C4	LP* (1) C5	60,22	0,13	0,092	59,63	0,12	0,091
LP(1) N1	π *C1-C2	35,41	0,30	0,098	35,10	0,30	0,097
LP(2) O1	π *C13-C14	30,86	0,32	0,096	31,17	0,18	0,090
π C11-C12	π *C13-C14	29,03	0,25	0,079	28,14	0,25	0,077
π C13-C14	π *C10-C15	26,21	0,29	0,08	25,43	0,29	0,079
LP(2) O2	π *C10-C15	23,99	0,35	0,089	24,31	0,35	0,090
π C10-C15	π *C11-C12	20,04	0,30	0,072	19,47	0,30	0,071
π C10-C15	π *C8-C9	19,59	0,29	0,071	19,33	0,29	0,070
π C3-C4	π *C1-C2	18,82	0,26	0,064	18,06	0,26	0,063
π C10-C15	π *C13-C14	17,40	0,26	0,061	16,39	0,26	0,059
π C1-C2	π *C3-C4	16,99	0,33	0,068	16,29	0,32	0,066
π C11-C12	π *C10-C15	16,37	0,26	0,061	15,52	0,26	0,059
π C8-C9	π *C10-C15	12,45	0,28	0,056	12,33	0,28	0,055
π C13-C14	π *C11-C12	12,34	0,32	0,057	11,67	0,32	0,055
LP(4) I1	σ *C4-H4	6,77	0,66	0,060	7,18	0,66	0,062
LP(4) I1	σ *C9-H9	3,70	0,66	0,044	4,25	0,65	0,047
LP(2) I1	σ *C11-H11	1,78	0,67	0,031	1,97	0,67	0,033
LP(2) I1	σ *C9-H9	0,90	0,63	0,021	0,98	0,63	0,022

DMPI molekülünün LANL2DZ temel setinde B3LYP ve HSEH1PBE metotlarıyla hesaplanan önemli NBO etkileşimleri Tablo 5.17’de verilmiştir. Tablo 5.17 incelendiğinde en yüksek stabilizasyon enerjisine sahip etkileşimlerin DMPI molekülündeki yalnız çift (LP ; Lone pair) orbitallerindeki elektronların etkileşimleri olduğu görülmektedir. LP(1)N1→LP*(1)C5 etkileşimi B3LYP/LANL2DZ yönteminde 97,65 kcal/mol ve HESEH1PBE yönteminde 98,2 kcal/mol olarak elde edilmiştir. Benzer şekilde LP(1)N1→ π^* C1-C2 etkileşimi ise B3LYP/LANL2DZ metoduyla 35,41 kcal/mol ve HSEH1PBE/LANL2DZ metoduyla 35,1 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. π C8-C9→LP*(1)C5 ve π C3-C4→LP*(1)C5 etkileşimleri ise B3LYP/LANL2DZ ile 65,79 kcal/mol ve 60,22 kcal/mol, HSEH1PBE/LANL2DZ ile 66,37 kcal/mol ve 59,63 kcal/mol olarak bulunmuştur.

Tablo 5.18. 3ETSI molekülüne ait teorik NBO değerleri.

Verici NBO(i)	Alıcı NBO(j)	B3LYP/LANL2DZ			HSEH1PBE/LANL2DZ		
		E ⁽²⁾ kcal/mol	E(j) -E(i) a.u.	F(i,j) a.u.	E ⁽²⁾ kcal/mol	E(j) -E(i) a.u.	F(i,j) a.u.
π C7-C8	LP* (1)C3	55,51	0,13	0,090	55,48	0,12	0,089
π C4-C5	LP* (1)C3	41,71	0,17	0,089	41,46	0,17	0,088
π C2-C1	LP* (1)C3	39,12	0,18	0,091	39,14	0,18	0,091
LP(1) N1	π^* C2-C1	35,68	0,30	0,099	35,36	0,30	0,099
LP(1) N1	π^* C4-C5	29,79	0,32	0,094	29,84	0,32	0,095
LP(2) O1	π^* C9-C14	25,16	0,35	0,091	25,68	0,35	0,092
LP(2) O2	π^* C13-C12	23,37	0,34	0,086	23,49	0,34	0,086
π C10-C11	π^* C13-C12	22,41	0,26	0,069	21,34	0,26	0,067
π C9-C14	π^* C13-C12	21,38	0,28	0,069	20,49	0,27	0,067
π C13-C12	π^* C9-C14	20,43	0,29	0,072	19,70	0,29	0,070
π C10-C11	π^* C9-C14	19,19	0,26	0,066	18,37	0,29	0,070
π C9-C14	π^* C7-C8	18,55	0,29	0,070	18,15	0,26	0,064
π C9-C14	π^* C10-C11	18,07	0,30	0,068	17,58	0,30	0,067
π C13-C12	π^* C10-C11	16,77	0,32	0,066	15,93	0,32	0,064
π C7-C8	π^* C9-C14	14,91	0,29	0,061	14,83	0,29	0,061
LP (3) I1	σ^* C4-H4	5,59	1,93	0,09	6,26	1,91	0,094
LP (4) I1	σ^* C7-H7	5,10	1,96	0,089	5,91	1,94	0,087
LP(2) I1	σ^* C10-H10	1,15	0,68	0,025	1,16	0,68	0,025

3ETSI molekülünün LANL2DZ temel setinde B3LYP ve HSEH1PBE HSEH1PBE metotlarıyla hesaplanan önemli NBO etkileşimleri Tablo 5.18 de verilmiştir. Tablo 5.18 incelendiğinde en yüksek stabilizasyon enerjisine sahip etkileşimlerin 3ETSI molekülündeki yalnız çift (LP ; Lone pair) orbitallerindeki elektronların etkileşimleri

olduğu görülmektedir. $\pi C7-C8 \rightarrow LP^*(1)C3$, $\pi C4-C5 \rightarrow LP^*(1)C3$ ve $\pi C2-C1 \rightarrow LP^*(1)C3$ etkileşimleri sırasıyla B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle 55,5, 41,71 ve 39,12 kcal/mol ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle 55,48, 41,46 ve 39,14 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. $LP(1)N1 \rightarrow \pi^* C2-C1$ ve $LP(1)N1 \rightarrow \pi^* C4-C5$ etkileşimi DMPI molekülüne benzer olarak B3LYP/LANL2DZ ile 35,68 ve 29,79 kcal/mol, HESEH1PBE ile 35,36 ve 29,84 kcal/mol olarak hesaplanmıştır.

Tablo 5.19. 4MESI molekülüne ait teorik NBO değerleri.

Verici NBO(i)	Alıcı NBO(j)	B3LYP/LANL2DZ			HSEH1PBE/LANL2DZ		
		E ⁽²⁾ kcal/mol	E(j)-E(i) a.u.	F(i,j) a.u.	E ⁽²⁾ kcal/mol	E(j)-E(i) a.u.	F(i,j) a.u.
LP(1)N1	LP* (1) C5	96,52	0,16	0,127	97,34	0,16	0,128
$\pi C6-C7$	LP* (1) C5	66,08	0,11	0,095	66,63	0,11	0,095
$\pi C3-C4$	LP* (1) C5	60,66	0,12	0,092	60,34	0,12	0,091
LP(1) N1	$\pi^* C1-C2$	35,02	0,30	0,098	34,71	0,30	0,097
LP(2) O1	$\pi^* C10-C11$	29,80	0,33	0,094	29,94	0,33	0,094
$\pi C8-C9$	$\pi^* C6-C7$	27,00	0,26	0,08	26,84	0,26	0,079
$\pi C10-C11$	$\pi^* C8-C9$	25,66	0,30	0,078	24,50	0,30	0,076
$\pi C8-C9$	$\pi^* C13-C14$	22,10	0,28	0,072	21,44	0,27	0,070
$\pi C13-C14$	$\pi^* C10-C11$	22,03	0,27	0,071	21,38	0,28	0,071
$\pi C3-C4$	$\pi^* C1-C2$	18,67	0,26	0,064	17,94	0,26	0,063
$\pi C8-C9$	$\pi^* C10-C11$	18,45	0,26	0,062	17,45	0,26	0,060
$\pi C1-C2$	$\pi^* C3-C4$	17,09	0,33	0,068	16,40	0,32	0,066
$\pi C13-C14$	$\pi^* C8-C9$	15,94	0,29	0,063	15,12	0,29	0,061
$\pi C10-C11$	$\pi^* C13-C14$	15,73	0,29	0,062	14,88	0,29	0,060
$\pi C6-C7$	$\pi^* C8-C9$	11,14	0,31	0,054	11,04	0,31	0,053
LP(4) I1	$\sigma^* C4-H4$	6,30	0,66	0,058	6,76	0,66	0,060
LP(4) I1	$\sigma^* C7-H7$	4,45	0,66	0,049	5,01	0,65	0,051
LP(2) I1	$\sigma^* C9-H9$	1,50	0,67	0,028	1,71	0,67	0,030

4MESI molekülünün LANL2DZ temel setinde B3LYP ve HSEH1PBE HSEH1PBE metodlarıyla hesaplanan önemli NBO etkileşimleri Tablo 5.19’da verilmiştir. Tablo 5.19 incelendiğinde en yüksek stabilizasyon enerjisine sahip etkileşimlerin 4MESI molekülündeki yalnız çift (LP ; Lone pair) orbitallerindeki elektronların etkileşimleri olduğu görülmektedir. $LP(1)N1 \rightarrow LP^*(1)C5$ etkileşimi B3LYP/LANL2DZ metodunda 96,52 kcal/mol ve HESEH1PBE/LANL2DZ metodunda 97,34 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. $\pi C6-C7 \rightarrow LP^*(1)C5$ ve $\pi C3-C4 \rightarrow LP^*(1)C5$ etkileşimleri sırasıyla B3LYP/LANL2DZ metodunda 66,08 ve 60,66 kcal/mol ve HSEH1PBE/LANL2DZ metodunda 66,63 ve 60,34 kcal/mol olarak elde edilmiştir.

LP(1)N1→ π^* C2-C1 etkileşimi DMPI ve 3ETSI molekülüne benzer olarak B3LYP/LANL2DZ ile 35,02 kcal/mol, HSEH1PBE ile de 34,71 kcal/mol olarak bulunmuştur.

Tablo 5.20. DEASI molekülüne ait teorik NBO değerleri.

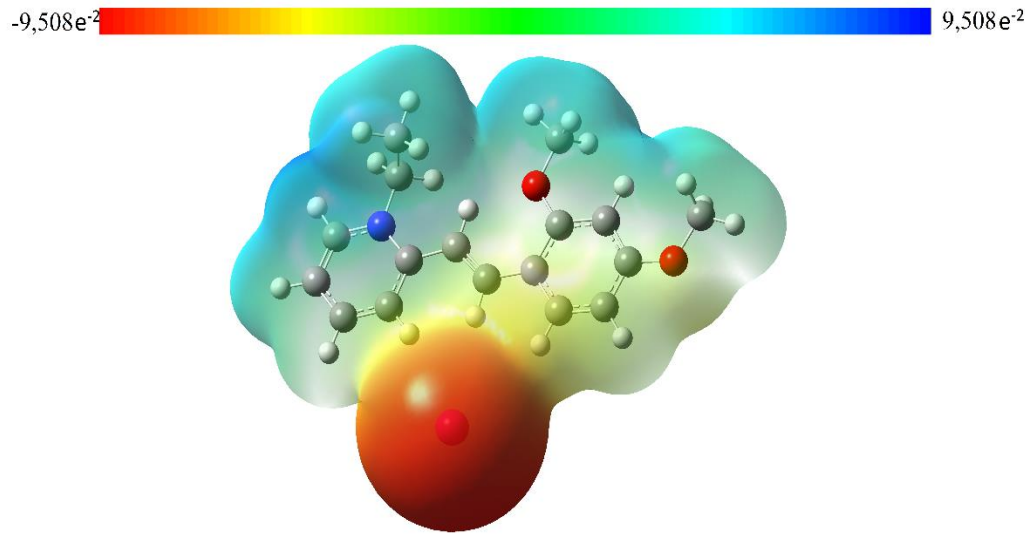
Verici NBO (i)	Alıcı NBO(j)	B3LYP/LANL2DZ			HSEH1PBE/LANL2DZ		
		E ⁽²⁾ kcal/mol	E(j)-E(i) a.u.	F(i,j) a.u.	E ⁽²⁾ kcal/mol	E(j)-E(i) a.u.	F(i,j) a.u.
LP(1)N1	LP* (1)C5	94,26	0,16	0,126	95,01	0,16	0,127
π C6-C7	LP* (1)C5	70,97	0,11	0,098	71,19	0,11	0,097
π C3-C4	LP* (1)C5	57,54	0,13	0,091	57,17	0,12	0,09
LP(1)N2	π^* C11-C10	47,56	0,27	0,104	47,43	0,27	0,104
LP(1)N1	π^* C1-C2	35,09	0,30	0,097	34,81	0,30	0,097
π C11-C10	π^* C8-C9	30,06	0,29	0,083	29,73	0,25	0,082
π C8-C9	π^* C6-C7	30,04	0,26	0,083	28,61	0,29	0,081
π C8-C9	π^* C13-C12	24,46	0,26	0,074	23,90	0,26	0,073
π C13-C12	π^* C11-C10	20,69	0,28	0,072	20,19	0,28	0,071
π C8-C9	π^* C11-C10	18,87	0,25	0,061	17,91	0,25	0,060
π C3-C4	π^* C1-C2	18,54	0,26	0,064	17,80	0,26	0,062
π C1-C2	π^* C3-C4	16,83	0,33	0,067	16,16	0,33	0,066
π C11-C10	π^* C13-C12	14,21	0,28	0,058	13,41	0,28	0,056
π C13-C12	π^* C8-C9	13,43	0,30	0,059	12,80	0,30	0,058
π C6-C7	π^* C8-C9	11,19	0,30	0,054	11,10	0,30	0,054
LP(2) I1	σ^* C4-H4	5,90	0,66	0,056	6,29	0,66	0,058
LP(4) I1	σ^* C7-H7	4,20	0,66	0,047	4,71	0,66	0,050
LP(4) I1	σ^* C9-H9	1,49	0,67	0,028	1,68	0,67	0,030

Tablo 5.17, DEASI molekülünün LANL2DZ temel setinde B3LYP ve HSEH1PBE metotlarıyla hesaplanan önemli NBO etkileşimleri Tablo 5.20’de verilmiştir. Tablo 5.20 incelendiğinde en yüksek stabilizasyon enerjisine sahip etkileşimlerin DEASI molekülündeki yalnız çift (LP ; Lone pair) orbitallerindeki elektronların etkileşimleri olduğu görülmektedir. LP(1)N1→LP*(1)C5, π C6-C7→LP*(1)C5 ve π C3-C4→LP*(1)C5 etkileşimleri sırasıyla B3LYP/LANL2DZ metodunda 94,26, 70,97 ve 57,54 kcal/mol ve HSEH1PBE/LANL2DZ metodunda 95,01, 71,19 ve 57,17 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. DMPI, 3ETSI ve 4MESI moleküllerine benzer şekilde LP(1)N1→ π^* C1-C2 etkileşimi ise B3LYP/LANL2DZ seviyesinde 35,09 kcal/mol ve HSEH1PBE/LANL2DZ seviyesinde 34,81 kcal/mol olarak elde edilmiştir. Dietilamino grup LP(1)N2→ π^* C11-C10 etkileşimi B3LYP/LANL2DZ ile 47,56 kcal/mol ve HSEH1PBE/LANL2DZ ile de 47,43 kcal/mol olarak bulunmuştur.

Tablo 5.18, Tablo 5.19 ve Tablo 5.20 beraber incelendiğinde DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin piridinyum halkasında gözlenen yalnız çift (LP) elektron etkileşimlerin $E^{(2)}$ kararlılık enerjisinin metoksi, hidroksi, etoksi ve dietilamino grupların eklendiği benzen halkasında gözlenen elektron alıcı-verici etkileşimlerinin kararlılık enerjisinden daha büyük olduğu görülmektedir.

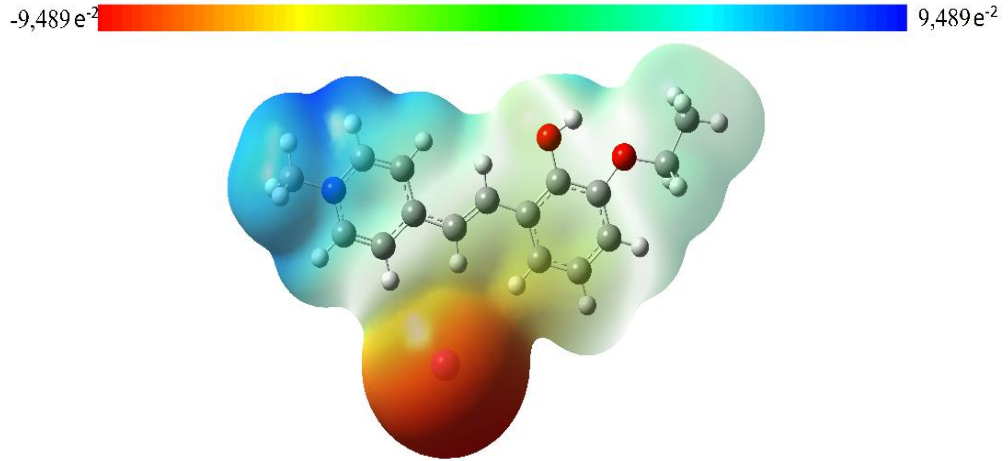
5.5. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Yüzeyleri

DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin B3LYP/LANL2DZ yöntemi ile elde edilen MEP yüzey görüntüleri Şekil 5.9-5.12’de sunulmuştur.



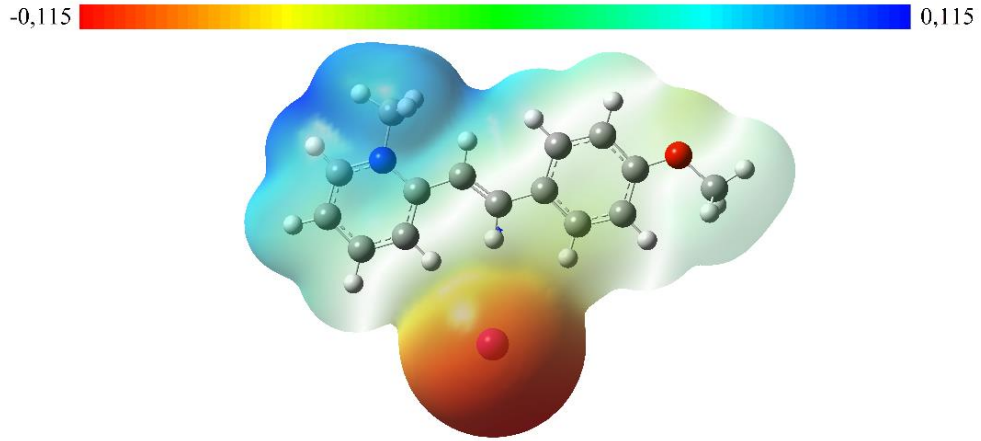
Şekil 5. 9. DMPI molekülüne ait B3LYP/LANL2DZ ile elde edilen teorik MEP yüzey görüntüsü.

DMPI molekülünün gaz fazında optimize kararlı haline ilişkin moleküler elektrostatik potansiyel yüzey görüntüsü Şekil 5.9’da verilmiştir. Moleküler elektrostatik potansiyel büyüklüğü B3LYP/LANL2DZ ile -0,07609 a.u. ile 0,07609 a.u. aralığında ve HSEH1PBE/LANL2DZ ile de -0,09508 a.u. ile 0,09508 a.u. aralığında hesaplanmıştır.



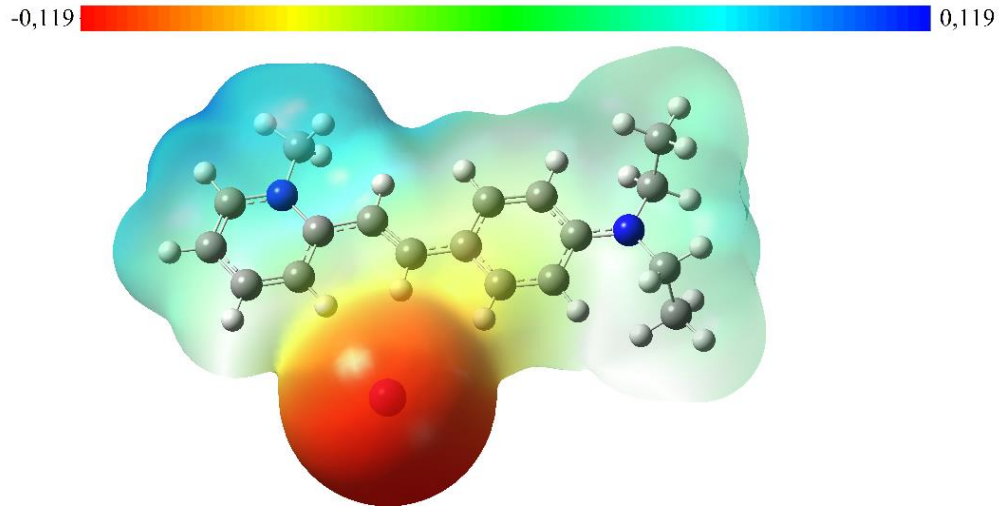
Şekil 5. 10. 3ETSI molekülüne ait B3LYP/LANL2DZ ile elde edilen teorik MEP yüzey görüntüsü.

Şekil 5.10'da 3ETSI molekülünün gaz fazında optimize kararlı haline ilişkin moleküler elektrostatik potansiyel yüzey görüntüsü sunulmuştur. Moleküler elektrostatik potansiyel büyüklüğü B3LYP/LANL2DZ ile -0,09516 a.u. ile 0,09516 a.u. aralığında ve HSEH1PBE/LANL2DZ ile de -0,09489 a.u. ile 0,09489 a.u. aralığında hesaplanmıştır.



Şekil 5. 11. 4MESI molekülüne ait B3LYP/LANL2DZ ile elde edilen teorik MEP yüzey görüntüsü.

4MESI molekülünün gaz fazında optimize kararlı haline ilişkin moleküler elektrostatik potansiyel yüzey görüntüsü Şekil 5.11'de verilmiştir. Moleküler elektrostatik potansiyel büyüklüğü B3LYP/LANL2DZ ile -0,08939 a.u. ile 0,08939 a.u. aralığında ve HSEH1PBE/LANL2DZ ile de -0,11500 a.u. ile 0,11500 a.u. aralığında hesaplanmıştır.



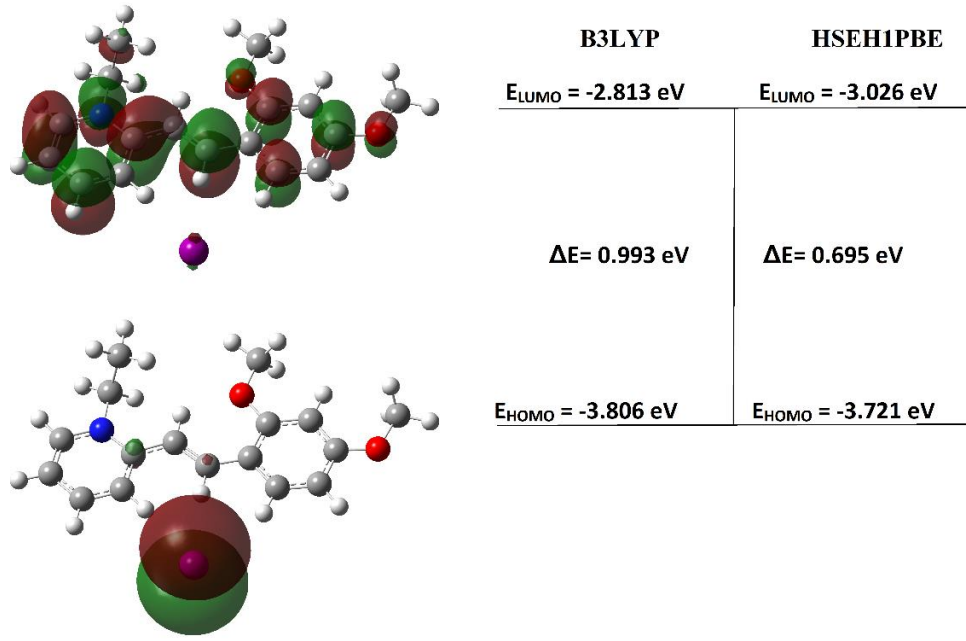
Şekil 5. 12. DEASI molekülüne ait B3LYP/LANL2DZ ile elde edilen teorik MEP yüzey görüntüsü.

DEASI molekülünün gaz fazında optimize kararlı haline ilişkin moleküler elektrostatik potansiyel yüzey görüntüsü Şekil 5.12’de verilmiştir. Moleküler elektrostatik potansiyel büyüklüğü B3LYP/LANL2DZ ile -0,07893 a.u. ile 0,07893 a.u. aralığında ve HSEH1PBE/LANL2DZ ile de -0,11900 a.u. ile 0,11900 a.u. aralığında hesaplanmıştır.

Şekil 5.9, Şekil 5.10, Şekil 5.11 ve Şekil 5.12’den DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinde pridinyum halkasındaki metil grubu hidrojenlerinin en pozitif (nükleofilik saldırıya yatkın), iyotun ise en negatif potansiyel (elektrofilik saldırıya yatkın) bölge olduğu görülmektedir.

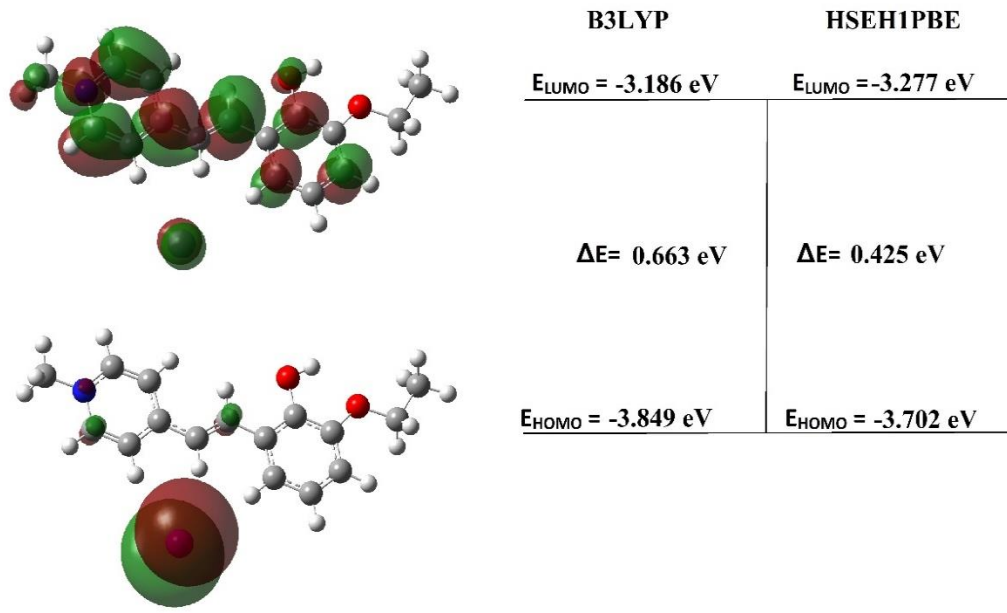
5.6. Moleküler Sınır Yörüngeleri (FMOs)

DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve band aralıkları Şekil 5.13-5.16’da sunulmuştur.



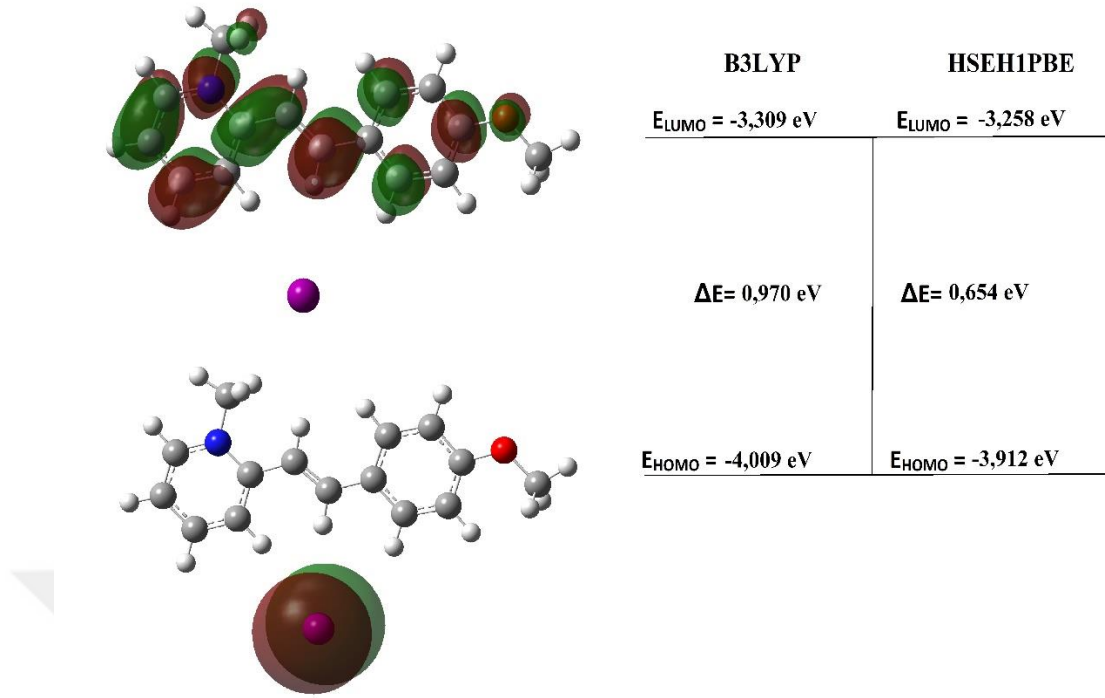
Şekil 5. 13. DMPI molekülüne ait B3LYP/LANL2DZ ile elde edilen HOMO-LUMO enerji değerleri ve enerji band aralığı.

Şekil 5.13, DMPI molekülünün HOMO-LUMO enerji seviyelerini ve bu enerji seviyeleri arasındaki band aralığını göstermektedir. DMPI molekülünün LUMO enerji seviyesi LANL2DZ temel setinde B3LYP yöntemiyle -2,813 eV ve HSEH1PBE yöntemiyle -3,026 eV olarak hesaplanmıştır. HOMO enerji seviyesi ise LANL2DZ temel setinde B3LYP metodunda -3,806 eV ve HSEH1PBE metodunda -3,721 eV olarak bulunmuştur. DMPI molekülü için teorik enerji band aralıkları B3LYP/LANL2DZ ile 0,993 eV ve HSEH1PBE/LANL2DZ ile 0,695 eV olarak hesaplanmıştır. DMPI molekülünün kimyasal sertliği B3LYP/LANL2DZ seviyesinde 0,497 eV ve HSEH1PBE/LANL2DZ seviyesinde 0,348 eV, kimyasal yumuşaklığı B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle $2,012 \text{ (eV)}^{-1}$ ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle $2,874 \text{ (eV)}^{-1}$, elektronegatifliği ise B3LYP/LANL2DZ ile 3,310 eV ve HSEH1PBE/LANL2DZ ile de 3,373 eV olarak elde edilmiştir.



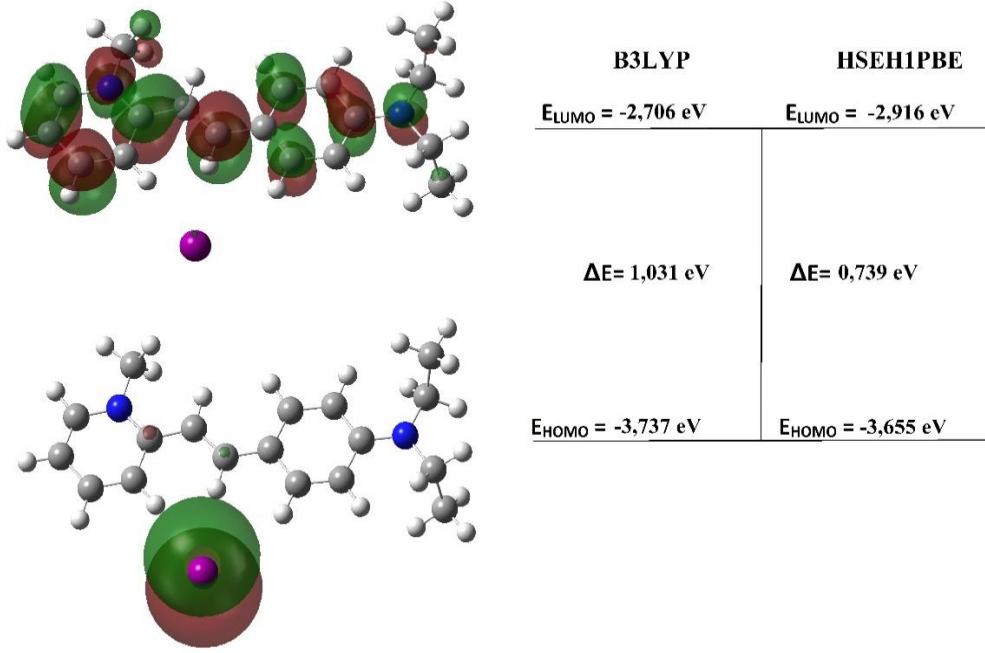
Şekil 5. 14. 3ETSI molekülüne ait B3LYP/LANL2DZ ile elde edilen HOMO-LUMO enerji değerleri ve enerji band aralığı.

Şekil 5.14, 3ETSI molekülünün HOMO-LUMO enerji seviyelerini ve bu enerji seviyeleri arasındaki band aralığını göstermektedir. 3ETSI LUMO enerji seviyesi LANL2DZ temel setinde B3LYP metodunda $-3,186 \text{ eV}$ ve HSEH1PBE metodunda $-3,277 \text{ eV}$ olarak elde edilmiştir. HOMO enerji seviyesi B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle $-3,849 \text{ eV}$ ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle $-3,702 \text{ eV}$ olarak hesaplanmıştır. 3ETSI molekülünün kimyasal sertliği B3LYP/LANL2DZ seviyesinde $0,332 \text{ eV}$ ve HSEH1PBE/LANL2DZ seviyesinde $0,213 \text{ eV}$, kimyasal yumuşaklığı B3LYP/LANL2DZ ile $3,012 \text{ (eV)}^{-1}$ ve HSEH1PBE/LANL2DZ ile $4,694 \text{ (eV)}^{-1}$, elektronegatifliği ise B3LYP/LANL2DZ metoduyla $3,518 \text{ eV}$ ve HSEH1PBE/LANL2DZ metoduyla $3,490 \text{ eV}$ olarak bulunmuştur.



Şekil 5. 15. 4MESI molekülüne ait B3LYP/LANL2DZ ile elde edilen HOMO-LUMO enerji değerleri ve enerji band aralığı.

Şekil 5.15, 4MESI molekülünün HOMO-LUMO enerji seviyelerini ve bu enerji seviyeleri arasındaki band aralığını göstermektedir. 4MESI molekülünün LUMO enerji seviyesi LANL2DZ temel setinde B3LYP yöntemiyle -3,309 eV ve HSEH1PBE yöntemiyle -3,258 eV olarak hesaplanmıştır. HOMO enerji seviyesi ise LANL2DZ temel setinde B3LYP metodunda -4,009 eV ve HSEH1PBE metodunda -3,912 eV olarak elde edilmiştir. 4MESI molekülü için teorik enerji band aralıkları B3LYP/LANL2DZ seviyesinde 0,970 eV ve HSEH1PBE/LANL2DZ seviyesinde 0,654 eV olarak bulunmuştur. 4MESI molekülünün kimyasal sertliği B3LYP/LANL2DZ ile 0,485 eV ve HSEH1PBE/LANL2DZ ile 0,327 eV, kimyasal yumuşaklığı B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle $2,061 \text{ (eV)}^{-1}$ ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle $3,058 \text{ (eV)}^{-1}$, elektronegatifliği ise B3LYP/LANL2DZ metodunda 3,524 eV ve HSEH1PBE/LANL2DZ metodunda 3,585 eV olarak elde edilmiştir.



Şekil 5. 16. DEASI molekülüne B3LYP/LANL2DZ ile elde edilen HOMO-LUMO enerji değerleri ve enerji band aralığı.

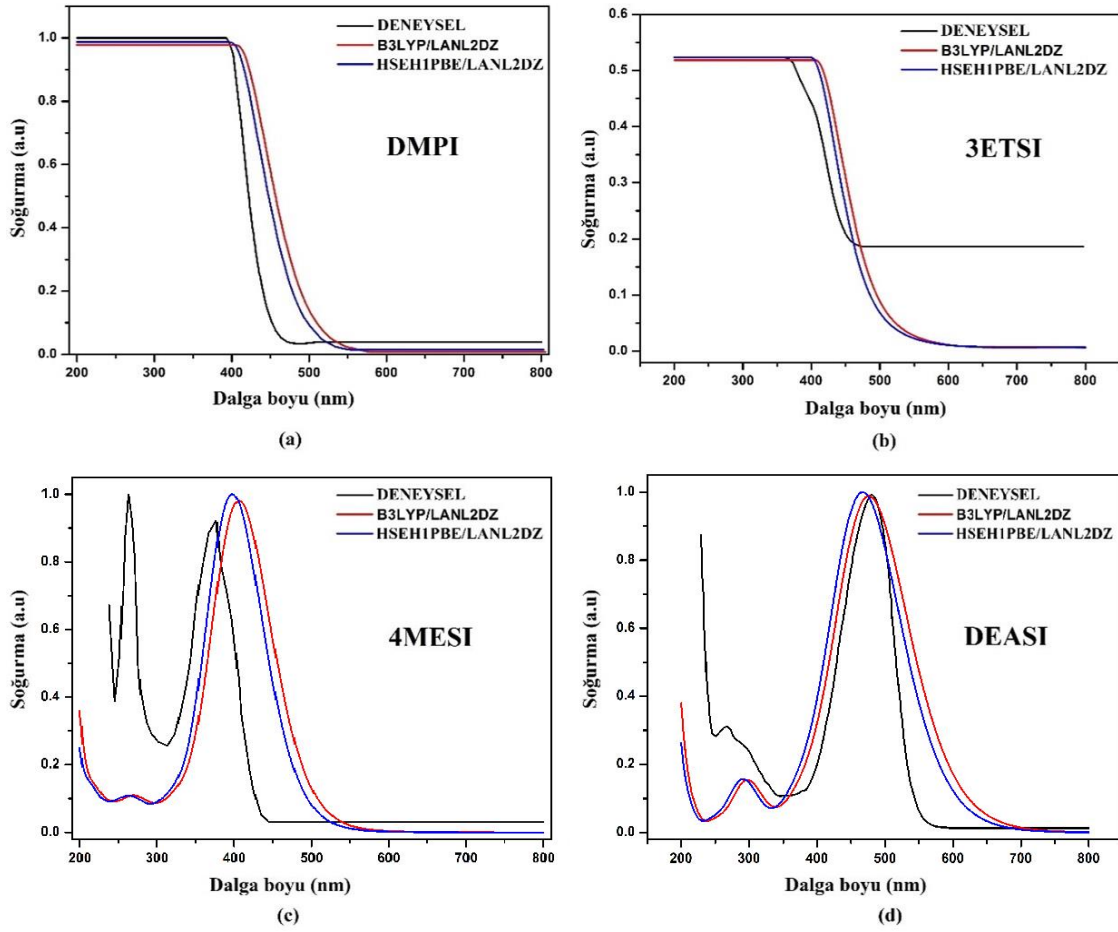
Şekil 5.16 DEASI molekülünün HOMO-LUMO enerji seviyelerini ve bu enerji seviyeleri arasındaki band aralığını göstermektedir. DEASI molekülünün LUMO enerji seviyesi LANL2DZ temel setinde B3LYP yöntemiyle -2,706 eV ve HSEH1PBE yöntemiyle -2,916 eV olarak hesaplanmıştır. HOMO enerji seviyesi ise LANL2DZ temel setinde B3LYP metodunda -3,737 eV ve HSEH1PBE metodunda -3,655 eV olarak bulunmuştur. DEASI molekülü için teorik enerji band aralıkları B3LYP/LANL2DZ seviyesinde 1,031 eV ve HSEH1PBE/LANL2DZ seviyesinde 0,739 eV olarak bulunmuştur. DEASI molekülünün kimyasal sertliği B3LYP/LANL2DZ ile 0,515 eV ve HSEH1PBE/LANL2DZ ile de 0,369 eV, kimyasal yumuşaklığı B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle $1,941 \text{ (eV)}^{-1}$ ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle $2,710 \text{ (eV)}^{-1}$, elektronegatifliği ise B3LYP/LANL2DZ metodunda 3,221 eV ve HSEH1PBE/LANL2DZ metodunda 3,286 eV olarak elde edilmiştir.

DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin düşük enerji band aralığına sahip olması polarize olmaya (kutuplanmaya) yatkın olduklarını göstermektedir. Kutuplanabilen moleküller oldukça yüksek kimyasal reaktiviteye ve düşük kinetik kararlılığa sahiptirler. Bu durum, DMPI 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin çeşitli uygulamalarda daha kullanılabilir olduğunu desteklemektedir.

Şekil 5.13-5.16'dan görüldüğü üzere, enerji band aralığı küçük olan DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI, molekül içi yük transferine sahiptir. Her iki yöntemle de elde edilen sonuçlar arasında fark olması, B3LYP/LANL2DZ ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemlerinin elektron korelasyonunda farklı yaklaşımları kullanması sebebiyledir. DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin her iki yöntemle de hesaplanan kimyasal sertliğin küçük olması, yük transferinin molekül içinde olduğunu göstermektedir. Sınır orbitalleri arasındaki enerji farkı, molekülün kimyasal reaksiyona girme eğilimi ve kimyasal kararlılığı ile ilgili bilgi sunmaktadır. Kimyasal yumuşaklığının yüksek olması da bu durumu desteklemektedir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, hesaplanan band aralığı enerji değerleri çoğunlukla 1 eV altında çıkmıştır. Bu durum moleküllerin daha reaktif ve kararsız olduğunu göstermektedir [161].

5.7. Optiksel ve Dielektriksel Özellikler

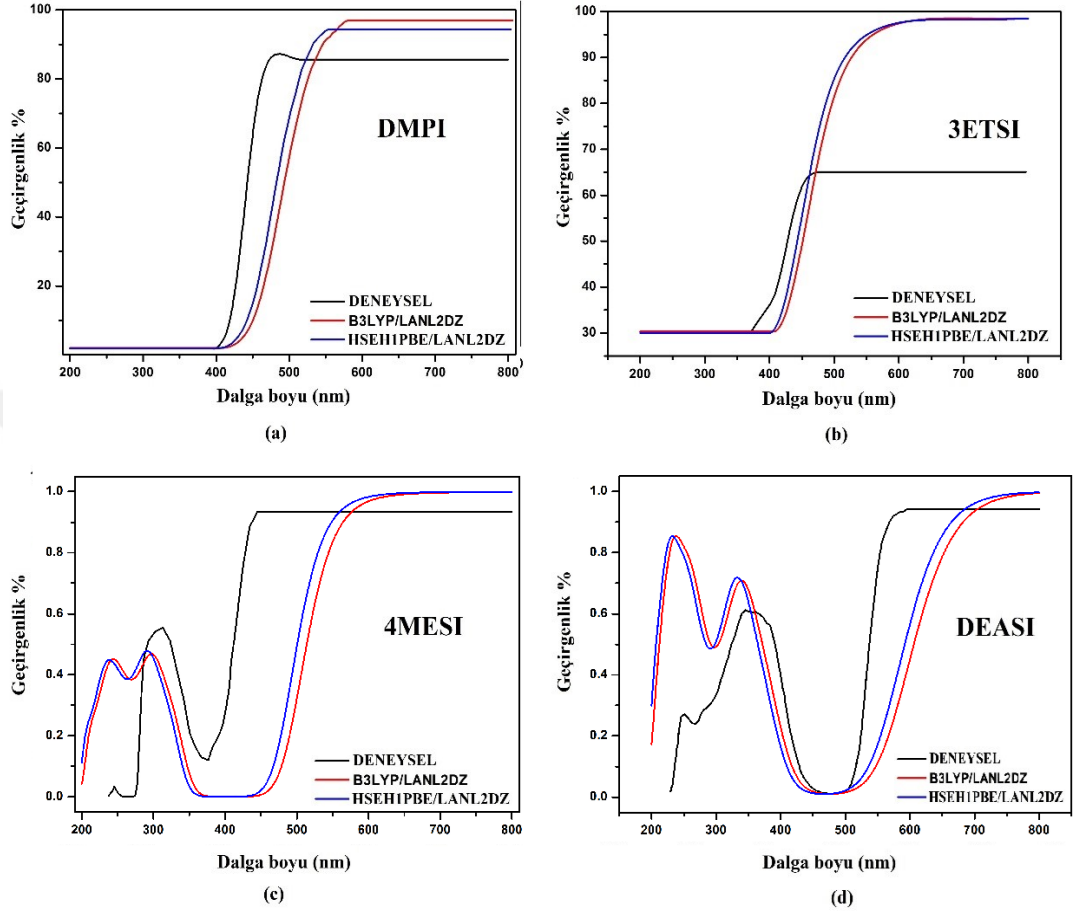
DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin teorik ve deneysel optiksel ve dielektriksel özellikleri karşılaştırmalı olarak Şekil 5.17- 4.34 arasında verilmiştir.



Şekil 5. 17. (a) DMPI molekülüne ait, (b) 3ETSI molekülüne ait, (c) 4MESI molekülüne ait ve (d) DEASI molekülüne ait teorik ve deneysel soğurma spektrumları.

Şekil 5.17 de DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin 200-800 nm aralığındaki (UV ve Görünür bölgede) deneysel ve teorik soğurma spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil 5.17 (a) incelendiğinde, DMPI molekülünün soğurma piki deneysel olarak 395 nm, TD-B3LYP/LANL2DZ metodunda 406 nm ve TD-HSEH1PBE/LANL2DZ metodunda 397 nm’de olduğu görülmektedir. 3ETSI molekülünün soğurma piki deneysel olarak 365 nm, TD-B3LYP/LANL2DZ ile 406 nm ve TD-HSEH1PBE/LANL2DZ ile 400 nm olduğu Şekil 5.17 (b)’den görülmektedir. Şekil 5.17 (c) incelendiğinde 4MESI molekülünün deneysel olarak 263 nm ile 375 nm, teorik olarak TD-B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle 270 nm ile 406 nm ve TD-HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle 264 nm ile 397 nm’de soğurma pikleri elde edilmiştir. 4MESI molekülü hem UV hem de görünür bölgede soğurma yapmaktadır. UV bölgesinde de düşük miktarda soğurma yapan DEASI molekülünün

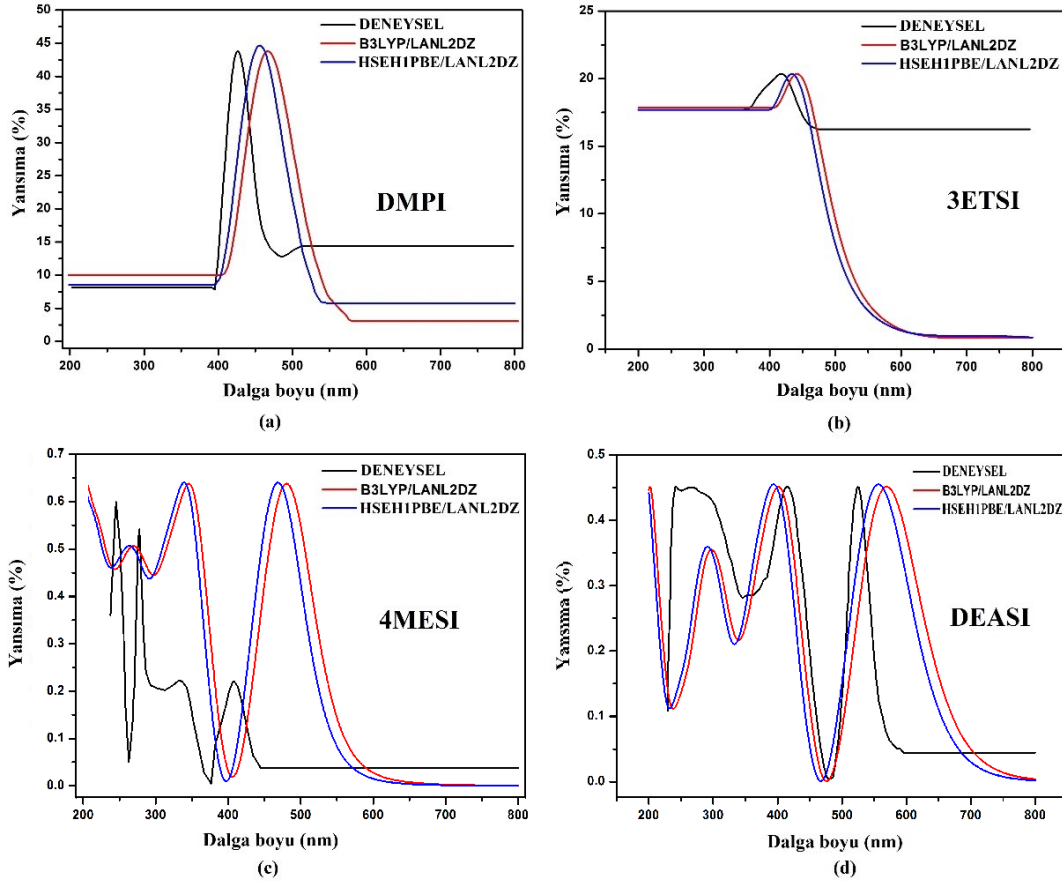
soğurma pikleri deneysel olarak 268 nm ile 478 nm, TD-B3LYP/LANL2DZ seviyesinde 298 nm ile 476 nm ve TD-HSEH1PBE/LANL2DZ seviyesinde 291 nm ile 467 nm olduğu Şekil 5.17 (d)'den görülmektedir.



Şekil 5. 18. (a) DMPI molekülüne ait, (b) 3ETSI molekülüne ait, (c) 4MESI molekülüne ait ve (d) DEASI molekülüne ait teorik ve deneysel yüzdelik geçirgenlik spektrumları.

Şekil 5.18'de DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin deneysel ve teorik geçirgenlik grafikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil 5.18 (a) incelendiğinde DMPI molekülü için 200-400 nm arasındaki deneysel ve teorik geçirgenliklerin benzer sabit eğrilere sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca, deneysel olarak 480 nm, TD-B3LYP/LANL2DZ ile 580 nm ve TD-HSEH1PBE/LANL2DZ ile de 550 nm de meydana gelen artıştan sonra 800 nm ye kadar yine sabit kalmaktadır. Şekil 5.18 (b)'den 3ETSI molekülü için 200-365 nm arasındaki deneysel ve teorik geçirgenlikler birbirine yakın sabit eğrilerle devam etmektedir. Deneysel olarak 365-450 nm arasında, TD-B3LYP/LANL2DZ ve TD-HSEH1PBE/LANL2DZ ile

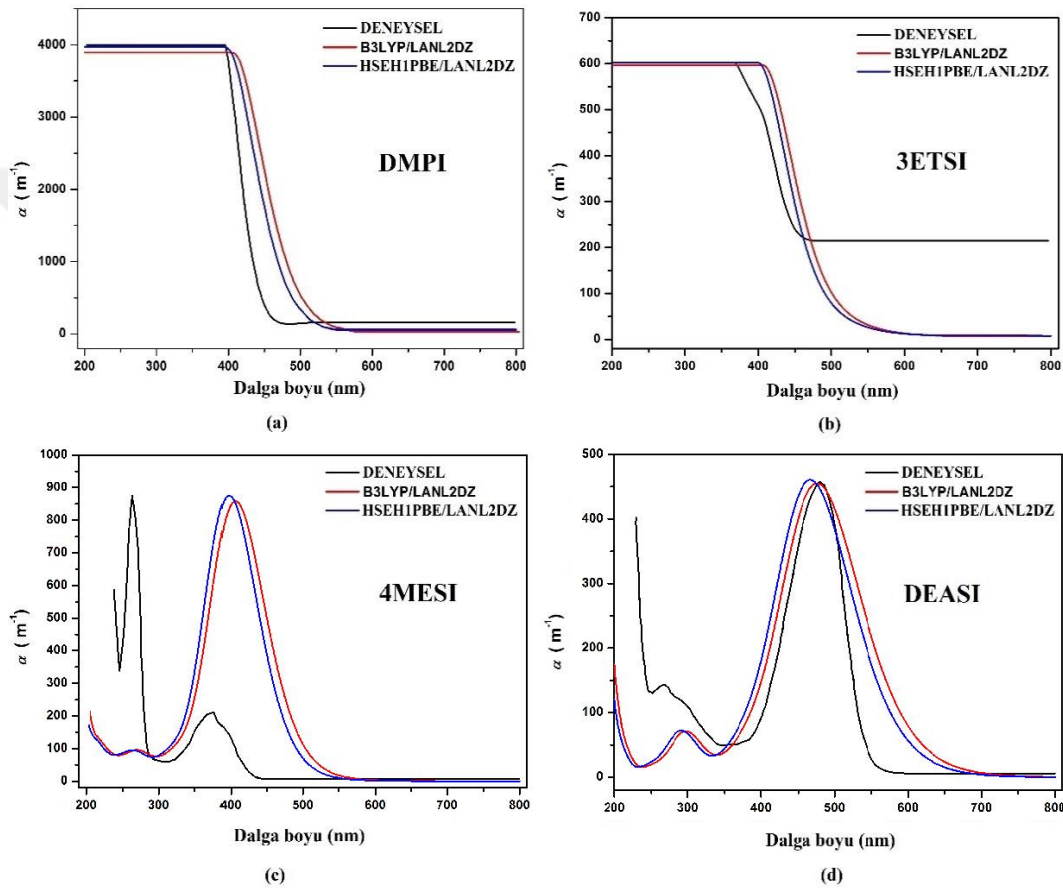
400-600 nm arasında meydana gelen artıştan sonra 800 nm ye kadar yine sabit biçimde devam etmektedir. 4MESI ve DEASI molekülleri ~600 nm'den sonra maksimum geçirgenliğe sahip olduğu Şekil 5.18 (c-d)'den görülmektedir.



Şekil 5. 19. (a) DMPI molekülüne ait, (b) 3ETSI molekülüne ait, (c) 4MESI molekülüne ait ve (d) DEASI molekülüne ait teorik ve deneysel yüzdelik yansım spektrumları.

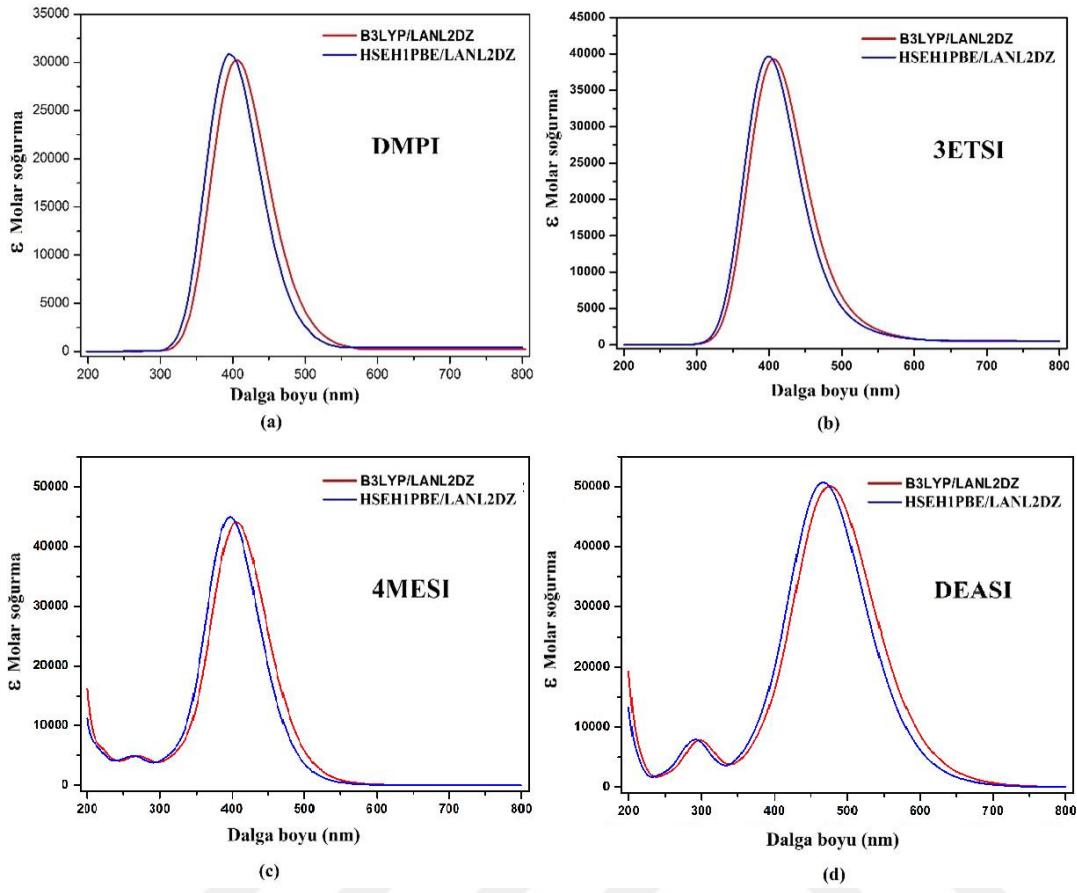
Şekil 5.19'da DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin deneysel ve normalize edilmiş yansım grafikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil 5.19 (a)'dan DMPI molekülünün deneysel olarak yaklaşık 440 nm maksimum değere sahip olan deneysel yüzdelik yansımalarının teorik olarak yaklaşık TD-B3LYP/LANL2DZ ile 465nm ve TD-HSEH1PBE/LANL2DZ ile 455 nm değerlerinde hesaplandığı görülmektedir. Şekil 5.19 (b)'den 3ETSI molekülünün deneysel olarak yaklaşık 440 nm maksimum değere sahip olan deneysel yüzdelik yansımalarının teorik olarak yaklaşık TD-B3LYP/LANL2DZ ile 465nm ve TD-HSEH1PBE/LANL2DZ ile 455 nm değerlerinde hesaplandığı görülmektedir. Şekil 5.19 (c)'den 4MESI molekülünün deneysel olarak 255, 295 ve 490 nm de görülen yansım pikleri teorik olarak yaklaşık

TD-B3LYP/LANL2DZ ile 270, 355 ve 480 nm ve TD-HSEH1PBE/LANL2DZ ile 270, 360 ve 500 nm olarak hesaplanmıştır. Şekil 5.19 (d)'de DEASI molekülünün deneysel olarak 250, 425 ve 540 nm de %45'lik, teorik olarak TD-B3LYP/LANL2DZ ile 310, 400 ve 550 nm ve TD-HSEH1PBE/LANL2DZ ile de 305, 410 ve 610 nm de %35-%45 bir yansımaya sahip olduğu görülmektedir. 4MESI ve DEASI molekülleri, DMPI ve 3ETSI molekülünden farklı olarak UV bölgesinde de dalga boyuna göre değişkenlik gösteren %35'lik bir yansımaya sahiptir.



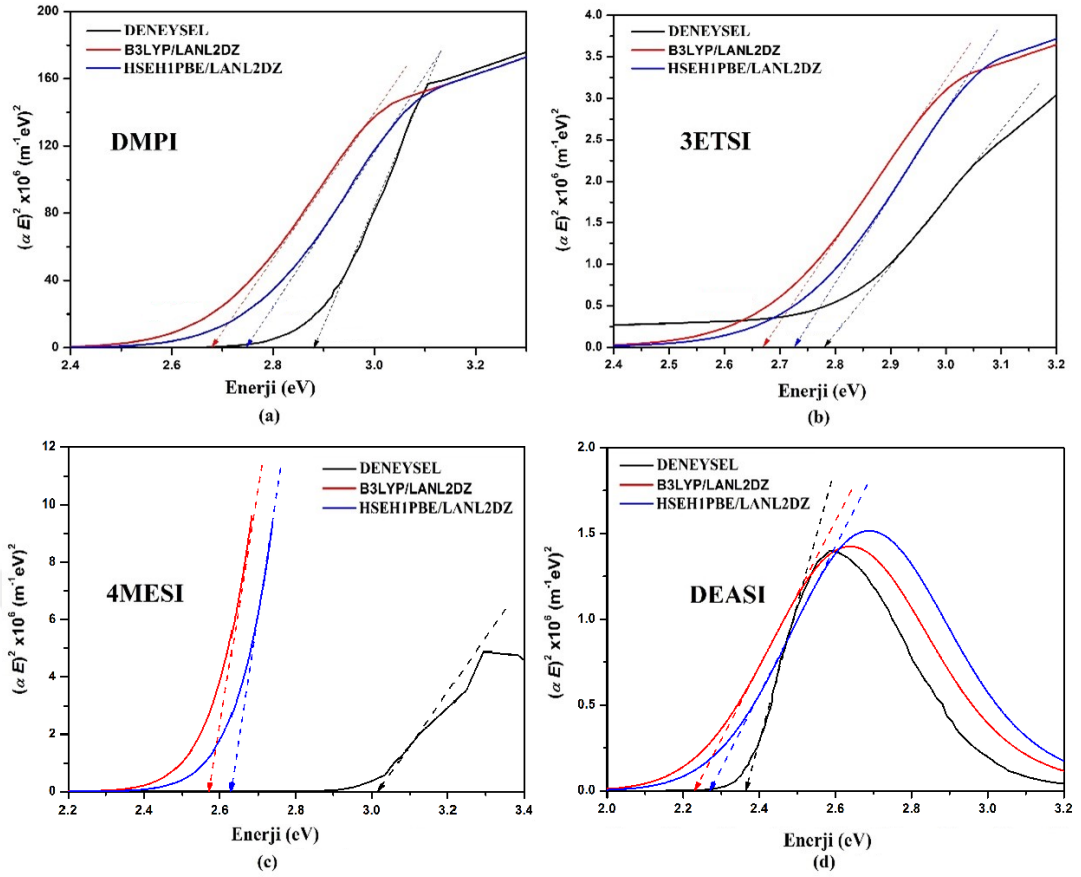
Şekil 5. 20. (a) DMPI molekülüne ait, (b) 3ETSI molekülüne ait, (c) 4MESI molekülüne ait ve (d) DEASI molekülüne ait teorik ve deneysel soğurma katsayıları.

Şekil 5.20'de DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin deneysel ve teorik soğurma katsayıları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Soğurma katsayılarının dağılımı, moleküllerin Şekil 5.17'de verilen teorik ve deneysel soğurma spektrumları ile uyumludur.



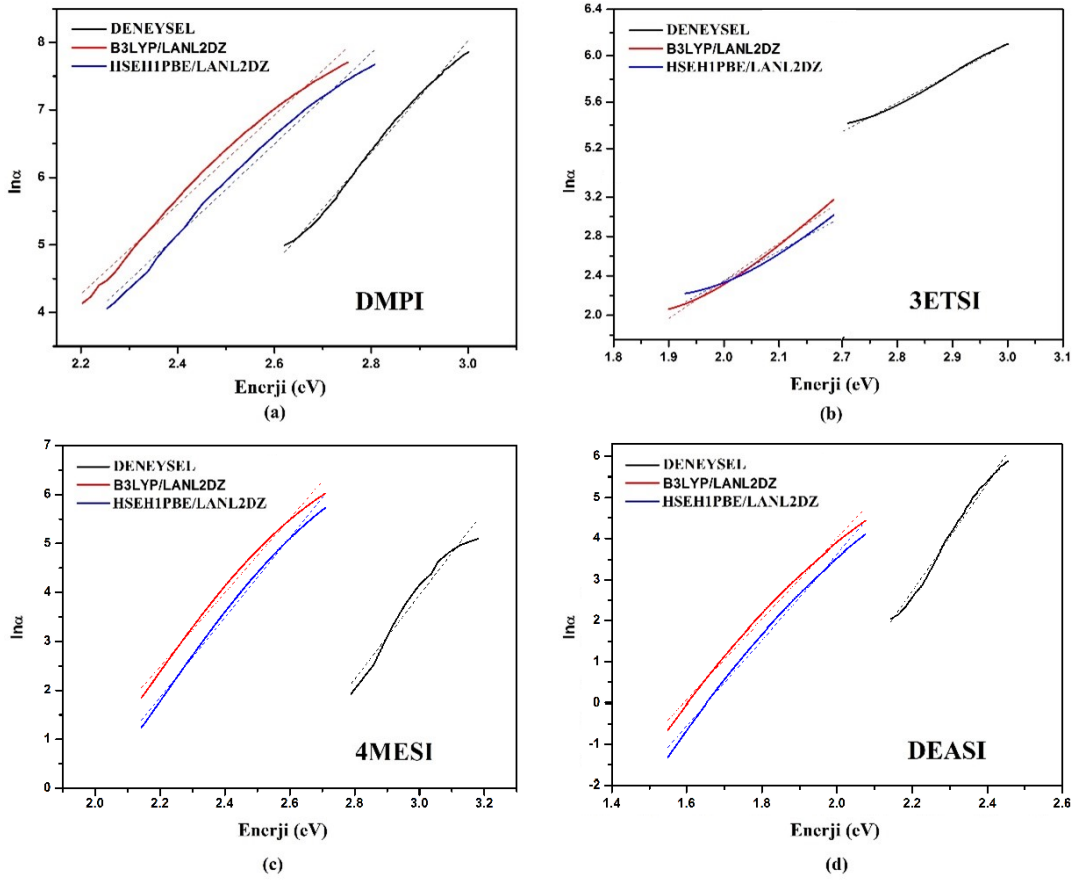
Şekil 5. 21. (a) DMPI molekülüne ait, (b) 3ETSI molekülüne ait, (c) 4MESI molekülüne ait ve (d) DEASI molekülüne ait teorik molar soğurmaları.

Şekil 5.21’de DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin Şekil 5.17’deki teorik soğurma spektrumlarının elde edilmesinde kullanılan molar soğurmaları karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 5. 22. (a) DMPI molekülüne ait, (b) 3ETSI molekülüne ait, (c) 4MESI molekülüne ait ve (d) DEASI molekülüne ait teorik ve deneysel $(\alpha E)^2$ -E eğrileri.

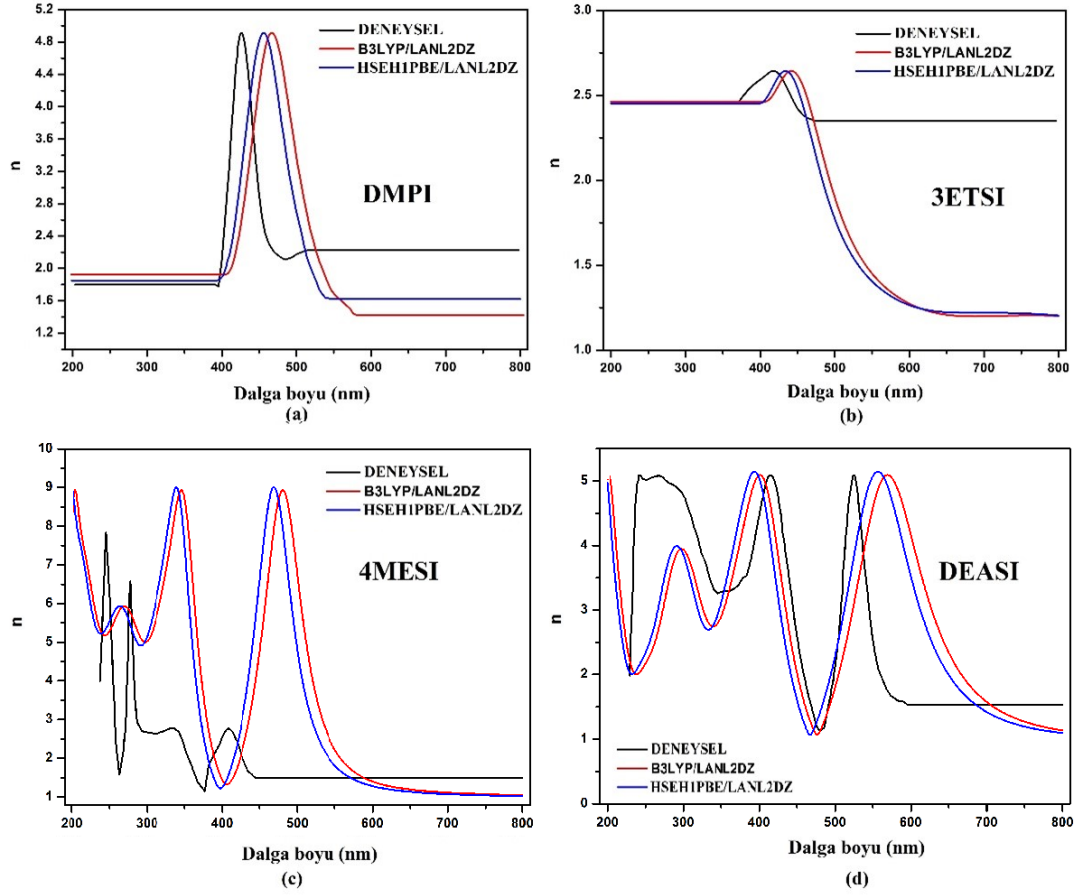
Tauc yaklaşımı kullanılarak DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin Şekil 5.22'deki grafiklerinden deneysel ve teorik optik enerji band aralıkları elde edilerek Tablo 5.21'de sunulmuştur. Tablo 5.21'de DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin deneysel doğrudan optik band aralığı enerjileri sırasıyla 2.88 [4], 2.77 [26], 3.01 [28], 2.36 [29] eV olduğu görülmektedir. Teorik optik band aralığı enerjileri sırasıyla TD-B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle 2.68, 2.67, 2.57, 2.23 eV ve TD-HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle 2.75, 2.73, 2.63, 2.27 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5. 23. (a) DMPI molekülüne ait, (b) 3ETSI molekülüne ait, (c) 4MESI molekülüne ait ve (d) DEASI molekülüne ait teorik ve deneysel $\ln \alpha$ -E grafikleri.

Şekil 5.23'te gösterilen grafikler kullanılarak DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin deneysel ve teorik Urbach enerjileri bulunmuş ve Tablo 5.21'de verilmiştir. DMPI molekülü Urbach enerjisi deneysel olarak 121 meV, teorik olarak TD-B3LYP/LANL2DZ ile 151 meV ve TD-HSEH1PBE/LANL2DZ ile 148 meV olarak hesaplanmıştır. 3ETSI molekülü Urbach enerjisi deneysel, TD-B3LYP/LANL2DZ ve TD-HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemlerine göre sırasıyla 389 meV, 273 meV ve 328 meV olarak bulunmuştur. 4MESI molekülüne ait Urbach enerjisi deneysel olarak 116 meV olarak elde edilirken, teorik olarak ise TD-B3LYP/LANL2DZ ve TD-HSEH1PBE/LANL2DZ seviyeleriyle 132 meV ve 127 meV olarak hesaplanmıştır. Urbach enerji değerleri teorik olarak TD-B3LYP/LANL2DZ ile 102 meV ve TD-HSEH1PBE/LANL2DZ ile 96 meV olarak hesaplanan DEASI molekülünün deneysel değeri 76 meV bulunmuştur. Urbach

enerjilerinin küçük olması, molekülün yapısındaki kusurun ve düzensizliğin düşük olduğunu göstermektedir.



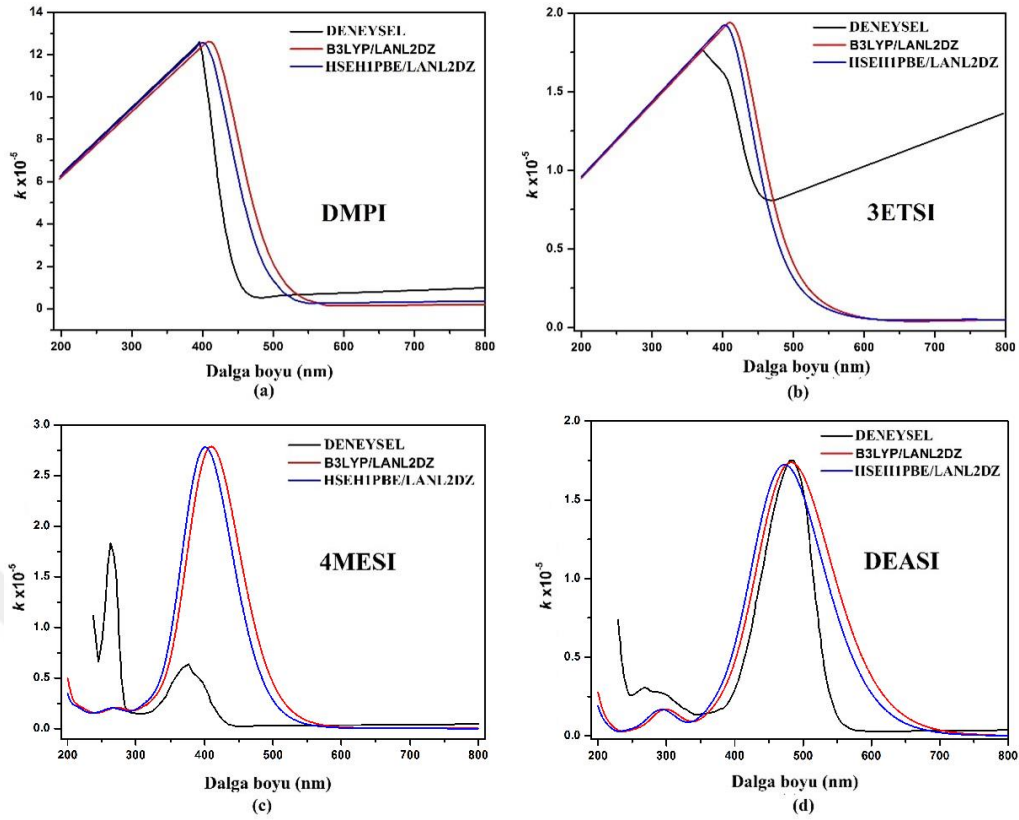
Şekil 5. 24. (a) DMPI molekülüne ait, (b) 3ETSI molekülüne ait, (c) 4MESI molekülüne ait ve (d) DEASI molekülüne ait teorik ve deneysel kırılma indisleri.

DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin deneysel ve teorik kırılma indisi eğrileri Şekil 5.24'te gösterilmektedir. DMPI molekülünün UV bölgesinde hem deneysel hem de teorik kırılma indisi spektrumlarının yaklaşık 1,8 değerinde sabit kaldığı ve görünür bölgede yaklaşık 4,8 maksimum değerine yükseldiği Şekil 5.24 (a)'da görülebilir. Bu zirveden sonra kırılma indisi deneysel olarak 2,2 değerinde sabit kalırken, teorik olarak görünür ışık bölgesinden 800 nm'ye kadar olan kısımda TD-B3LYP/LANL2DZ ile 1,5 değerinde ve TD-HSEH1PBE/LANL2DZ ile 1,6 değerinde sabit kalmaktadır. Şekil 5.24 (b) incelendiğinde, 3ETSI molekülünün UV bölgesinde hem deneysel hem de teorik kırılma indisi spektrumlarının yaklaşık 2,4 değerinde sabit kaldığı ve görünür bölgede yaklaşık 2,6 maksimum değerine

yükseldiği görülmektedir. Bu zirveden sonra kırılma indisi deneysel olarak 490-800 nm arasında 2,3 değerinde sabit kalırken, teorik olarak 650-800 nm'ye kadar olan kısımda TD-B3LYP/LANL2DZ ile 1,5 değerinde ve TD-HSEH1PBE/LANL2DZ ile 1,6 değerinde sabit kalmaktadır.

4MESI molekülünün kırılma indisi UV bölgesinde deneysel olarak 6,5 ve 7,8 maksimum değerlerine ulaşarak iki pik vermektedir. Görünür bölgede 408 nm'de 2,8'lik bir pik sonrası 1,5 değerine düşerek sabit kalmıştır. Teorik olarak TD-B3LYP/LANL2DZ yönteminde 5,9 ile 8,9 (UV bölgesi), ve TD-HSEH1PBE/LANL2DZ yönteminde 6,0 ile 9,0 (UV bölgesi) değerlerindeki maksimum pikler Şekil 5.24 (c)'de görülebilir. Ayrıca, TD-B3LYP/LANL2DZ ve TD-HSEH1PBE/LANL2DZ ile 475-500 nm aralığında kırılma indisinin 9'a ulaşan bir maksimum sonrası azalmıştır. DEASI molekülünün UV bölgesinde deneysel olarak kırılma indisi 5 (242 nm), TD-B3LYP/LANL2DZ metoduyla 3,9 (298 nm) ve TD-HSEH1PBE/LANL2DZ metoduyla 4 (391 nm) olduğu Şekil 5.24 (d)' den görülmektedir. Görünür bölgede ise deneysel olarak 415 nm ile 525 nm'de, TD-B3LYP/LANL2DZ seviyesinde 402 nm ile 570 nm'de ve TD-HSEH1PBE/LANL2DZ seviyesinde 394 nm ile 557 nm'de maksimum kırılma indisi yaklaşık 5 olarak bulunmuştur.

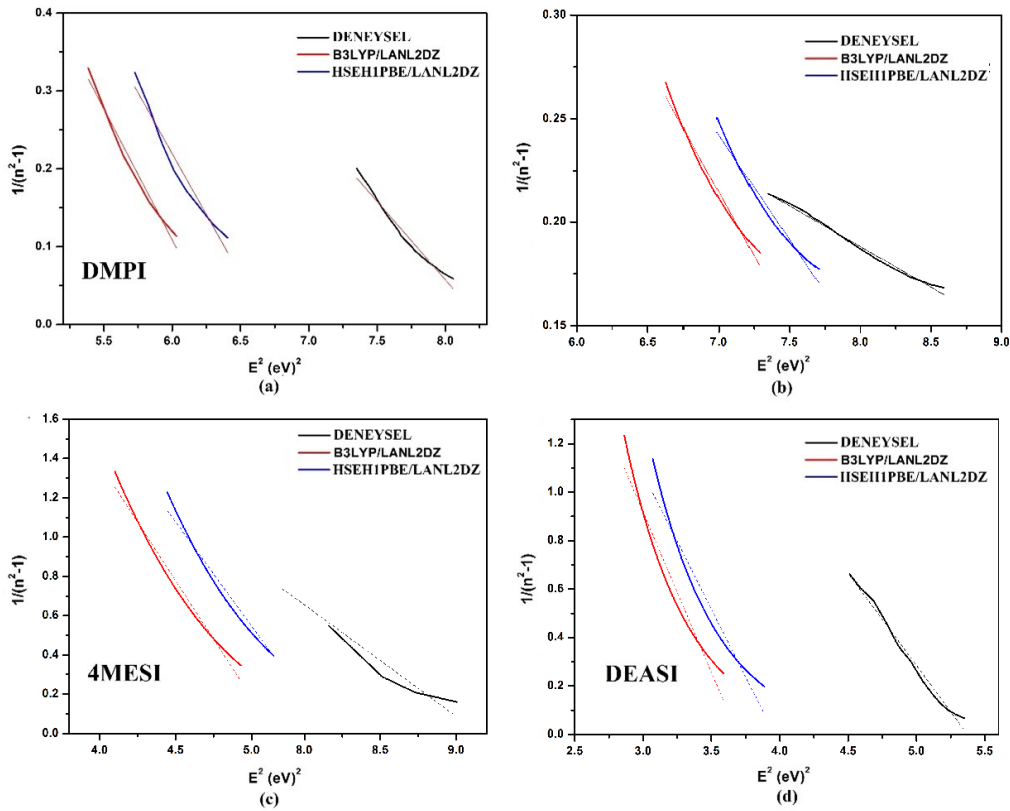
Kırılma indisi, ışığın malzemeyle nasıl etkileşime girdiğini belirler ve malzeme içindeki yayılma hızını, yansımaları ve kırılmasını etkiler. Kırılma indisi üzerinde yapılacak hassas kontroller, ışığın fazının manipüle edilmesini sağlar ve malzemenin gelişmiş optik cihazlarda kullanılabilirliğini artırır [162].



Şekil 5. 25. (a) DMPI molekülüne ait, (b) 3ETSI molekülüne ait, (c) 4MESI molekülüne ait ve (d) DEASI molekülüne ait teorik ve deneysel sönüm katsayısı eğrileri.

DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin deneysel ve teorik sönüm katsayısı grafikleri Şekil 5.25'te verilmiştir. Şekil 5.25 (a) incelendiğinde DMPI molekülünün deneysel sönüm katsayısının (k) 200 nm'den doğrusal bir artışla başlayarak yaklaşık 400 nm'de $12,5 \times 10^{-5}$ maksimum değerine yükseldiği görülmektedir. 478 nm'de $0,5 \times 10^{-5}$ değerine düşerek 800 nm'ye kadar sabit kalmıştır. Teorik olarak elde edilen sönüm katsayılarının dalga boyuna göre değişimi, deneysel olanlara benzerdir. Şekil 5.25 (b)'de 3ETSI molekülünün k sönüm katsayısının deneysel olarak 200-380 nm aralığında doğrusal artış ($k_{max}=1,8 \times 10^{-5}$) ve sonrasında yaklaşık 460 nm'ye doğru düşüşe geçerek ($k_{min}=0,8 \times 10^{-5}$) tekrar doğrusal bir artış göstermektedir. Teorik olarak ise her iki metotla hesaplanan eğriler 460 nm'ye kadar deneysel eğrilerle benzer davranış gösterirken, sonrasında sıfıra yakın bir değere doğru azalmıştır. 4MESI molekülünün Şekil 5.25 (c)'de verilen deneysel k sönüm katsayısı 264 nm'de $1,8 \times 10^{-5}$ ve 377 nm'de $0,6 \times 10^{-5}$ değerlerinde maksimum iken, 450 nm'den sonra azalarak sabit kalmaktadır. TD-B3LYP/LANL2DZ ve

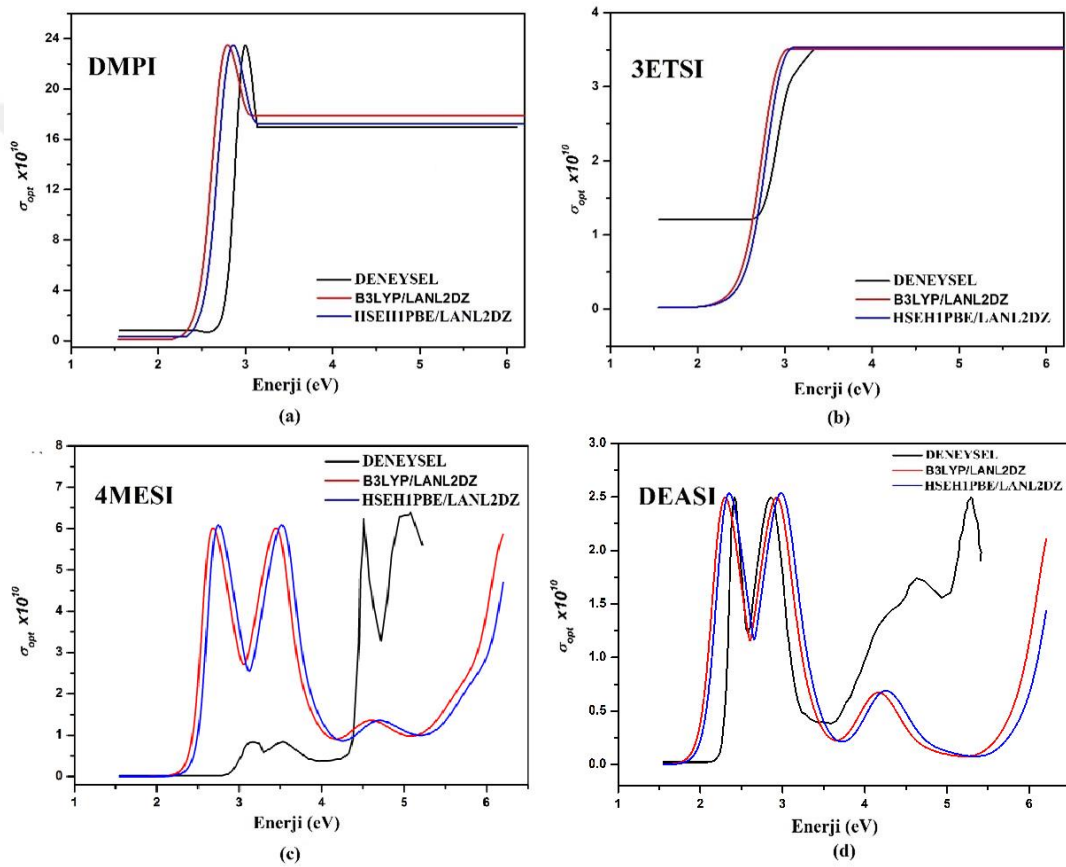
TD-HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemleriyle elde edilen sönüm katsayısı eğrileri birbirine çok yakındır. Yaklaşık olarak 263 nm'de $0,2 \times 10^{-5}$ ve 405 nm civarında $2,8 \times 10^{-5}$ maksimum piklere sahiptir. Şekil 5.25 (d)'den DEASI molekülünün k sönüm katsayısı pikleri deneysel olarak 268 nm'de $0,3 \times 10^{-5}$ ve 484 nm'de $1,8 \times 10^{-5}$ değerindedir. Her iki teorik yöntemle elde edilen sönüm katsayısı değişimleri deneysel eğriye benzerdir. DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin sönüm katsayılarının kırılma indislerinin yanında ihmal edilebilecek kadar küçük olduğu Şekil 5.25'ten görülmektedir. Bu durum, malzemelere gönderilen elektromanyetik dalgaların herhangi bir bozulma veya zayıflama olmadan malzeme boyunca geçmesine izin verildiğini ve malzemenin homojenliğinin iyi olduğunu göstermektedir [163].



Şekil 5. 26. (a) DMPI molekülüne ait, (b) 3ETSI molekülüne ait, (c) 4MESI molekülüne ait ve (d) DEASI molekülüne ait teorik ve deneysel $1/(n^2-1)-E^2$ grafiği.

Şekil 5.26 ve Tablo 5.21 DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin WDD kırılma indisi dispersiyon eğrilerini göstermektedir. Şekil 5.26 ve Tablo 5.21 incelendiğinde DMPI, 4MESI ve DEASI moleküllerin her birinin kendilerine ait deneysel E_0 değerlerinin E_g değerlerine çok yakın olması, doğrudan band geçişine

sahip olduklarını doğrulamaktadır ve malzemedeki temel optik geçişlerin büyük ölçüde bant aralığından kaynaklandığını göstermektedir. DMPI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin deneysel dispersiyon enerjileri (E_d) osilatör enerjilerinden (E_0) beklendiği gibi osilatör enerjilerinden daha küçüktür ($E_0 > E_d$). 3ETSI molekülünde ise tersi bir durum ($E_0 < E_d$) ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte, tüm moleküllerin teorik dispersiyon enerjileri (E_d) osilatör enerjilerinden (E_0) küçüktür ($E_0 > E_d$). Ayrıca, teorik olarak HSEH1PBE/LANL2DZ seviyesinde hesaplanan sonuçların deneysel sonuçlara B3LYP/LANL2DZ seviyesinde elde edilen değerlerden daha yakındır.



Şekil 5. 27. (a) DMPI molekülüne ait, (b) 3ETSI molekülüne ait, (c) 4MESI molekülüne ait ve (d) DEASI molekülüne ait teorik ve deneysel optik iletkenlikler.

DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin deneysel ve teorik optik iletkenlik spektrumu Şekil 5.27’de verilmiştir. DMPI molekülü için deneysel olarak 3,0 eV (413 nm) enerjisinde optik iletkenlik maksimum $23,4 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ değerinde pik verip UV bölgesinde $17,0 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ değerinde sabit kalmaktadır. Teorik olarak hesaplanan eğrilerin benzer davranış sergilediği Şekil 5.27(a)’dan gözlenmektedir. 3ETSI

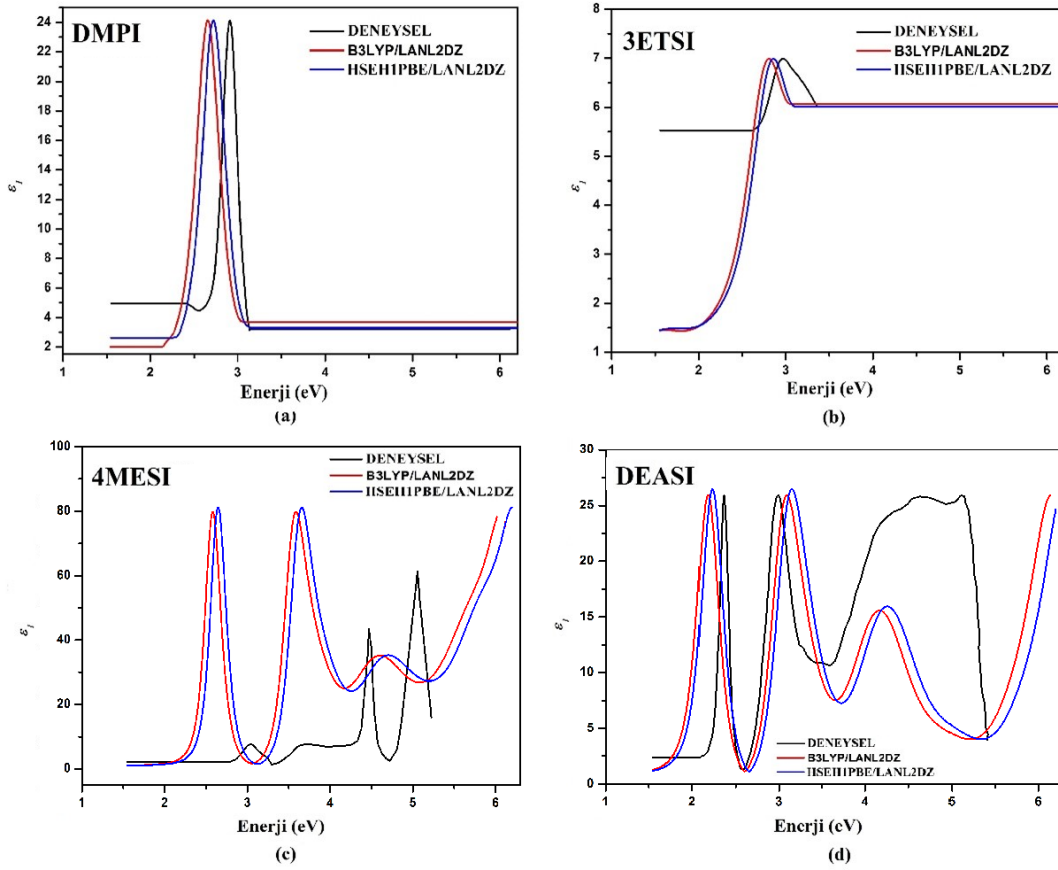
molekölü optik iletkenlikleri hem teorik hem de deneysel olarak yaklaşık 3,2 eV (388 nm) enerjisinde maksimum $3,5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ değerine ulaşarak sabit devam etmektedir. 4MESI molekülünün deneysel maksimum optik iletkenlikleri $0,8 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ (3,2 eV ve 3,5 eV) ve $6,3 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ (4,5 eV ve 5,0 eV) değerlerindedir. Her iki metotla yapılan teorik hesaplamalarda bu pikler sırasıyla $6 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ($\sim 2,7 \text{ eV}$ ve $\sim 3,5 \text{ eV}$) ve $1,3 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ($\sim 4,7 \text{ eV}$) değerlerinde hesaplanmıştır. Şekil 5.27 (d)'den DEASI molekülünün optik iletkenliklerinin deneysel ve teorik olarak maksimum $2,5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ($\sim 2,4 \text{ eV}$ ve $\sim 2,9 \text{ eV}$) olduğu görülmektedir. UV bölgesinde ise deneysel pikler $1,7 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, ($\sim 4,6 \text{ eV}$) ve $2,5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ($\sim 5,3 \text{ eV}$) iken teorik olarak her iki seviyede $0,7 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ($\sim 4,2 \text{ eV}$) olarak elde edilmiştir.



Tablo 5.21. DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerine ait optik parametreler.

Parametre	DMPI			3ETSI			4MESI			DEASI		
	Deneyssel	TD-B3LYP	TD-HSEH1PBE	Deneyssel	TD-B3LYP	TD-HSEH1PBE	Deneyssel	TD-B3LYP	TD-HSEH1PBE	Deneyssel	TD-B3LYP	TD-HSEH1PBE
E_g (eV)	2,88 [4]	2,68	2,75	2,77 [26]	2,67	2,73	3,01	2,57	2,63	2,36	2,23	2,27
E_u (meV)	121*	151	148	389*	273	328	116*	132	122	76*	102	96
E_o (eV)	2,878**	2,514	2,589	3,579**	2,956	3,065	3,026**	2,270	2,348	2,318**	1,922	1,991
E_d (eV)	1,724**	1,182	1,234	7,142**	2,745	3,226	0,582**	0,370	0,401	0,567**	0,393	0,449
n_0	1,264**	1,212	1,216	1,731**	1,389	1,433	1,092**	1,078	1,082	1,116**	1,098	1,107
M_{-1}	0,599**	0,470	0,477	1,995**	0,928	1,053	0,192**	0,163	0,171	0,244**	0,205	0,226
M_{-3} (eV) ⁻³	0,072**	0,074	0,071	0,156**	0,106	0,112	0,021**	0,033	0,030	0,045**	0,055	0,057

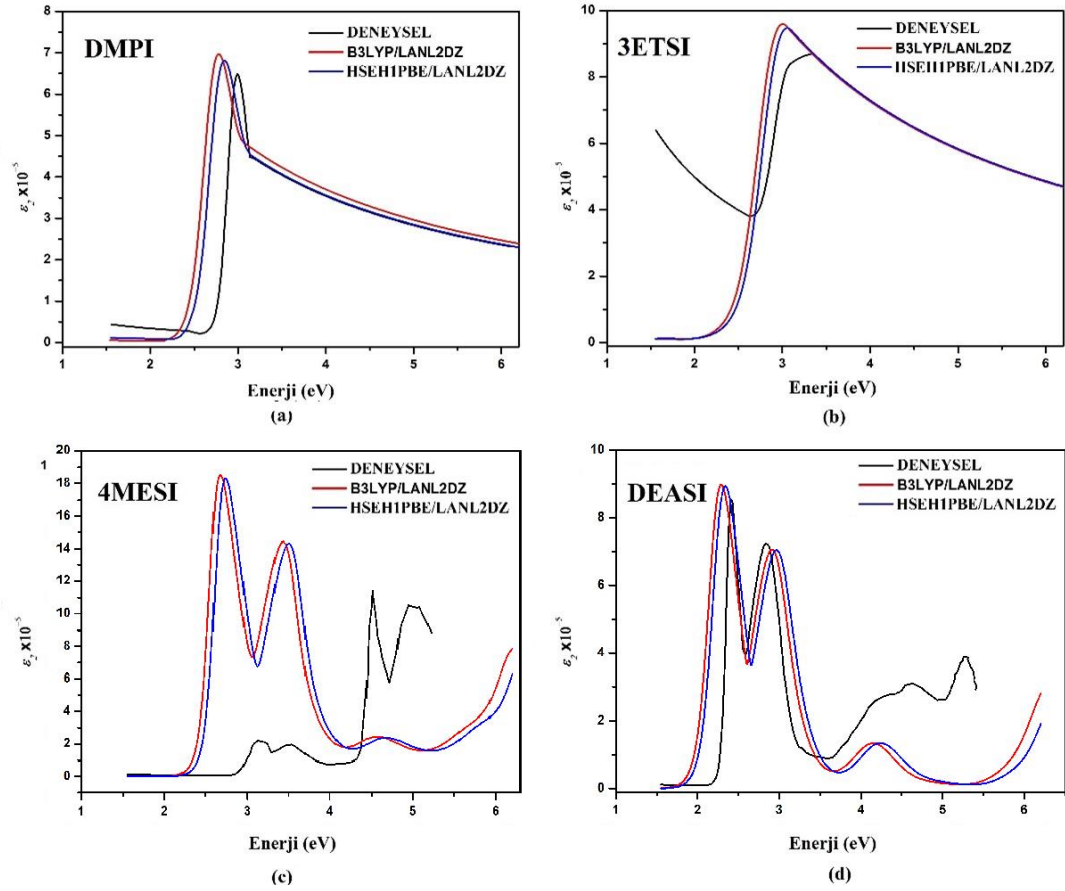
*: Şekil 5.23'teki deneyssel grafiklerden elde edilen veriyi, **: Şekil 5.26'daki deneyssel grafiklerden elde edilen veriyi ifade etmektedir.



Şekil 5. 28. (a) DMPI molekülüne ait, (b) 3ETSI molekülüne ait, (c) 4MESI molekülüne ait ve (d) DEASI molekülüne ait teorik ve deneysel gerçek dielektrik sabitleri.

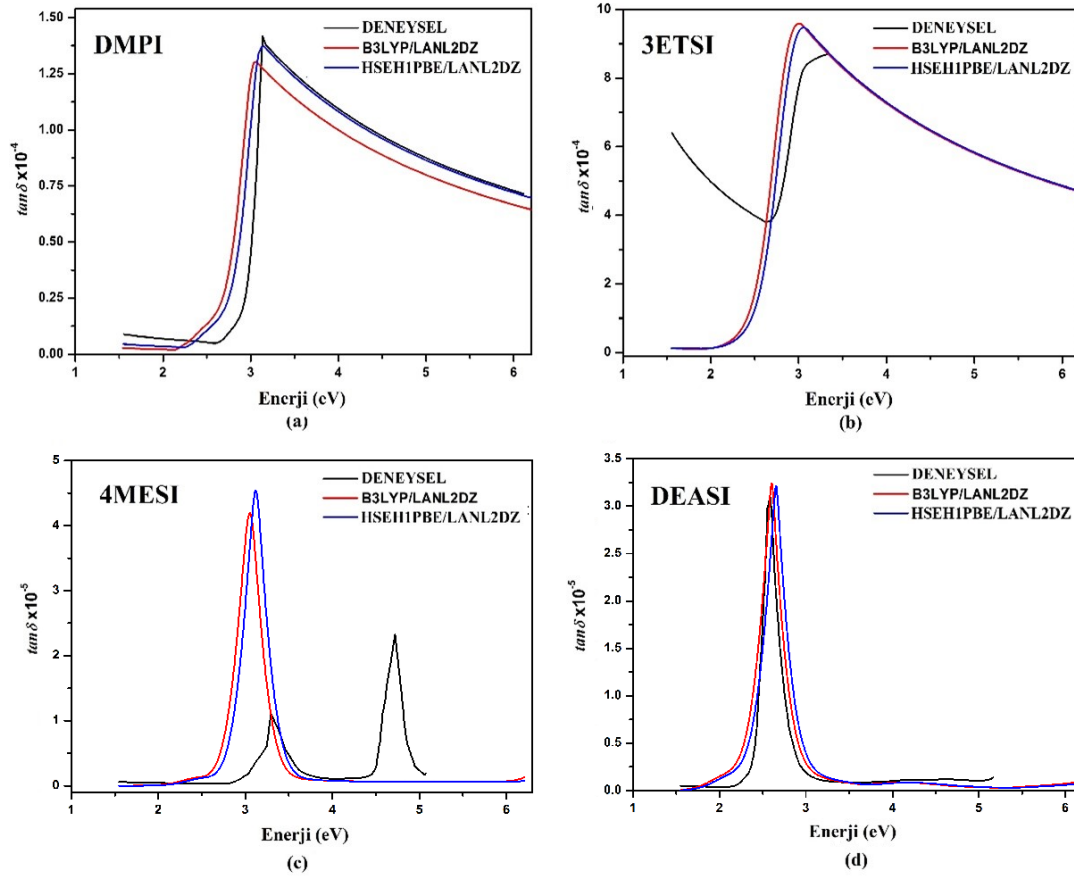
DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin deneysel ve teorik gerçek dielektrik sabiti karşılaştırmalı olarak Şekil 5.28’de sunulmuştur. Şekil 5.28 (a) incelendiğinde DMPI molekülünün maksimum teorik ($\sim 2,7$ eV) ve deneysel (2,9 eV) gerçek dielektrik sabiti görünür bölgede 24,1 değerindedir. UV bölgesinde ise hem teorik hem de deneysel olarak 3,1 değerinde sabit kalmaktadır. 3ETSI molekülünün deneysel (2,9 eV) ve teorik (2,8 eV) gerçek dielektrik sabitin görünür bölgede maksimum 7,0 değerine ulaştıktan sonra UV bölgesinde 6,1 değerinde sabit kaldığı Şekil 5.28(b)’den görülmektedir. 4MESI molekülünün gerçek dielektrik sabiti deneysel maksimum pikleri 7,2 (3,1 eV), 42,2 (4,5 eV) ve 61,3 (5,1 eV) değerlerinde elde edilirken, teorik olarak 80 (2,6 eV ve 3,6 eV) ve 35 (4,7 eV) olarak bulunmuştur. Görünür bölgede DEASI molekülüne ait gerçek dielektrik sabitleri deneysel olarak 26 (2,4 eV ve 3 eV), her iki teorik yöntemle 26 (2,2 eV ve 3,1 eV) değerlerinde elde edilmiştir. UV

bölgesinde deneysel ve teorik maksimum değerler sırasıyla 26 (4,7 eV) ve 15,7 (4,2 eV) olarak elde edilmiştir.

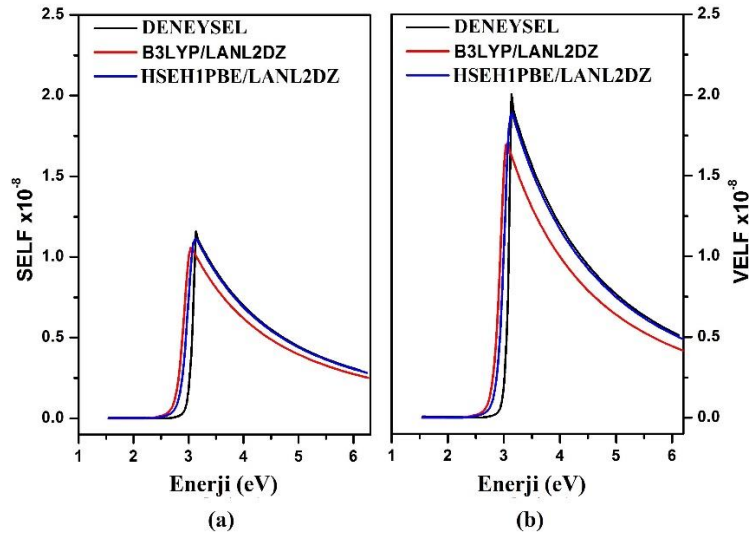


Şekil 5. 29. (a) DMPI molekülüne ait, (b) 3ETSI molekülüne ait, (c) 4MESI molekülüne ait ve (d) DEASI molekülüne ait teorik ve deneysel sanal dielektrik sabitleri.

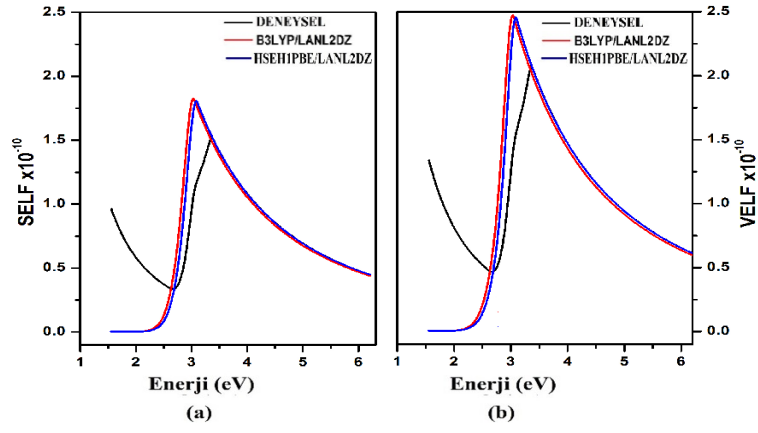
DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin deneysel ve teorik sanal dielektrik sabiti eğrileri Şekil 5.29’da verilmiştir. Sanal dielektrik sabitleri sönüm katsayıları gibi 10^{-5} mertebesinde. Moleküllerin sanal dielektrik sabitlerinin gerçek dielektrik sabitlerinden ihmal edilebilir derecede küçük olması, sönüm katsayılarının kırılma indislerinden çok küçük olmasından kaynaklanmaktadır. Dielektrik sabitinin foton enerjisine göre değişim sergilemesi foton ve elektron arasındaki etkileşimlerin göstergesidir. Malzemenin türüne bağlı olarak, bu etkileşimler dielektrik malzemelerin spektrumlarında piklerin ortaya çıkması olarak gözlemlenmektedir [164].



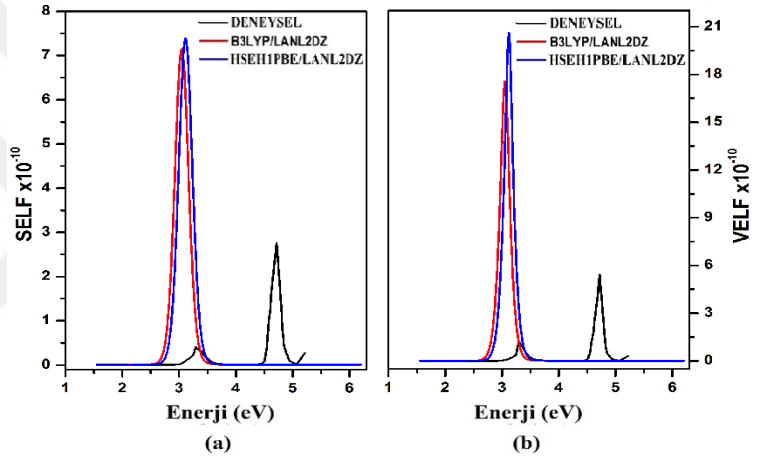
Şekil 5. 30. (a) DMPI molekülüne ait, (b) 3ETSI molekülüne ait, (c) 4MESI molekülüne ait ve (d) DEASI molekülüne ait teorik ve deneysel dielektrik kayıp faktörleri.



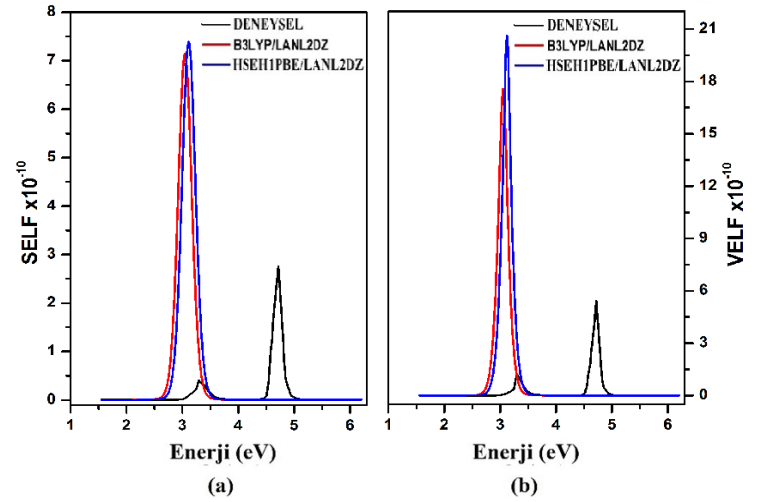
Şekil 5. 31. DMPI molekülüne ait teorik ve deneysel (a) Yüzeysel enerji kaybı, (b) hacimsel enerji kaybı.



Şekil 5. 32. 3ETSI molekülüne ait teorik ve deneysel (a) Yüzeysel enerji kaybı, (b) hacimsel enerji kaybı.



Şekil 5. 33. 4MESI molekülüne ait teorik ve deneysel (a) Yüzeysel enerji kaybı, (b) hacimsel enerji kaybı.



Şekil 5. 34. DEASI molekülüne ait teorik ve deneysel (a) Yüzeysel enerji kaybı, (b) hacimsel enerji kaybı.

DMPI ve 3ETSI molekülleri için UV bölge sınırında (~ 3 eV) ve DEASI molekülü için görünür bölgede (2,6 eV) teorik ve deneysel $\tan\delta$ eğrilerinin tek pik verdikten sonra artan enerjiye karşılık azalma eğiliminde olduğu Şekil 5.30'da gözlenmektedir. 4MESI molekülünün $\tan\delta$ eğrisi deneysel olarak UV bölgesinde iki pik (3,3 eV ve 4,7 eV) vermiştir. Deneysel kayıp faktöründen daha büyük olan teorik $\tan\delta$ ise UV bölge sınırında (3,1 eV) tek pik olarak bulunmuştur. Moleküllerin Şekil 5.31-5.34'te verilen 10^{-8} - 10^{-10} mertebesindeki yüzeysel enerji kaybı (SELF) ve hacimsel enerji kaybı (VELF) grafikleri incelendiğinde, her bir molekülün kendisine ait $\tan\delta$ eğrisi ile benzer yönelim sergilediği ve 10^{-4} - 10^{-5} mertebesindeki $\tan\delta$ değerlerinden daha küçük olduğu gözlenmektedir.

5.8. Kutuplanabilirlik ve Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Özellikler

Moleküllerin doğrusal olmayan optik özelliklerinin karşılaştırılmasında, literatürde referans malzeme olarak sıkça kullanılan paranitroanilin (pNA) [147] ve potasyum dihidrojen fosfat (KDP) [148] moleküllerinin doğrusal olmayan optik parametreleri kullanılmaktadır. DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin doğrusal olmayan optik özellikleri Tablo 5.22 ve Tablo 5.23'te pNA ve KDP moleküllerinin doğrusal olmayan optik özellikleriyle birlikte listelenmiştir.

Tablo 5.22'de, DMPI molekülünün dipol moment (D) B3LYP/LANL2DZ metoduyla 20,26 Debye ve HSEH1PBE/LANL2DZ metoduyla 20,15 Debye olarak hesaplanmıştır. 3ETSI molekülünün dipol moment (D) B3LYP/LANL2DZ yönteminde 16,2 Debye ve HSEH1PBE/LANL2DZ yönteminde 16,3 Debye olarak elde edilmiştir. Tablo 5.23'te 4MESI molekülünün dipol moment (D) B3LYP/LANL2DZ metodunda 15,2 Debye ve HSEH1PBE/LANL2DZ metodunda 15,1 Debye olarak hesaplanmıştır. DEASI molekülünün dipol moment (D) B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle 17 Debye ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle 16,9 Debye olarak bulunmuştur. Moleküllerin teorik dipol momentlerinin, pNA (6,2 Debye) ile kıyaslandığında daha yüksek olduğu görülmektedir. Teorik hesaplama sonuçlarına göre pNA'dan yaklaşık 3,3 kat daha büyük olan DMPI molekülü en yüksek dipol moment değerine sahiptir.

Tablo 5.22'de DMPI molekülünün literatürdeki deneysel çalışmasında Penn ve Clausius-Mossotti bağıntılarına göre kutuplanabilirlikleri sırasıyla $77,6 \times 10^{-24}$ cm³ ve

79,3x10⁻²⁴ cm³ olarak verilmiştir [4]. Bu çalışmada ise DMPI molekülünün 633 nm'de kırılma indisi n=2,224 olarak alındığında, Lorentz-Lorenz denklemine göre deneysel kutuplanabilirlik 56,0x10⁻²⁴ cm³ olarak elde edilmiştir. Bununla birlikte DMPI molekülünün gaz fazındaki teorik kutuplanabilirlikleri ise B3LYP/LANL2DZ metoduyla 43,30x10⁻²⁴ esu ve HSEH1PBE/LANL2DZ metoduyla 41,40x10⁻²⁴ esu olarak hesaplanmıştır. 3ETSI molekülü için 633 nm'de kırılma indisi n=2,351 olarak alındığında, deneysel $\alpha_p(LL)$ kutuplanabilirliği 56,7x10⁻²⁴ cm³ olarak elde edilmiştir. 3ETSI molekülünün gaz fazında teorik kutuplanabilirliği ise deneysel sonuçla uyumlu bir şekilde LANL2DZ temel setinde B3LYP yöntemiyle 47,18x10⁻²⁴ esu ve HSEH1PBE yöntemiyle 44,88x10⁻²⁴ esu olarak bulunmuştur. Tablo 5.23 te 4MESI molekülünün Penn ve Clausius-Mossotti bağıntılarına göre deneysel kutuplanabilirlikleri dielektrik sabiti $\epsilon_\infty=20$ [28] alınarak sırasıyla 77,29 x10⁻²⁴ cm³ ve 77,22 x10⁻²⁴ cm³ olarak elde edilmiştir. Buna ek olarak, 633 nm'de kırılma indisi n=1,486 olarak alındığında, deneysel kutuplanabilirliği Lorentz-Lorenz bağıntısına göre 25,98x10⁻²⁴ cm³ olarak hesaplanmıştır. 4MESI molekülünün gaz fazındaki teorik kutuplanabilirliği ise B3LYP/LANL2DZ metodunda 40,40x10⁻²⁴ esu ve HSEH1PBE/LANL2DZ metodunda 38,48x10⁻²⁴ esu olarak hesaplanmıştır. DEASI molekülünün deneysel kutuplanabilirlikleri Penn ve Clausius-Mossotti denklemleri yardımıyla $\epsilon_\infty=25$ [29] alınarak 92,45 x10⁻²⁴ cm³ ve 93,28 x10⁻²⁴ cm³ olarak elde edilmiştir. Ayrıca, 633 nm'de kırılma indisi n=1,540 olarak alındığında, Lorentz-Lorenz denklemine göre deneysel kutuplanabilirliği 32,92x10⁻²⁴ cm³ olarak bulunmuştur. Teorik olarak gaz fazındaki kutuplanabilirliği ise B3LYP/LANL2DZ yönteminde 50,04x10⁻²⁴ esu ve HSEH1PBE/LANL2DZ yönteminde 48,24x10⁻²⁴ esu olarak hesaplanmıştır. Tablo 5.22 ve Tablo 5.23 incelendiğinde, moleküllerin farklı yöntemlerle hesaplanan deneysel ve teorik kutuplanabilirliklerinin referans materyal olan KDP ve pNA dan oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Teorik sonuçlar deneysel sonuçlarla uyumludur.

Moleküllerin deneysel birinci mertebeden yüksek kutuplanabilirlikleri (β) mevcut olmadığından B3LYP/LANL2DZ ve HSEH1PBE/LANL2DZ metotlarıyla hesaplanan teorik β değerleri Tablo 5.22 ve Tablo 5.23'te pNA ile verilmiştir. Tablo 5.22'de DMPI ve 3ETSI molekülünün β değerleri sırasıyla B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle 266,8x10⁻³⁰ esu ve 168,5x10⁻³⁰ esu, HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle

$171,2 \times 10^{-30}$ esu ve $321,0 \times 10^{-30}$ esu olarak elde edilmiştir. 4MESI ve DEASI moleküllerinin verilen birinci mertebeden yüksek kutuplanabilirlikleri (β) sırasıyla B3LYP/LANL2DZ yönteminde $202,3 \times 10^{-30}$ esu ve $226,5 \times 10^{-30}$ esu, HSEH1PBE/LANL2DZ yönteminde $178,3 \times 10^{-30}$ esu ve $175,1 \times 10^{-30}$ esu olduğu Tablo 5.23'ten görülmektedir. Tablo 5.22 ve Tablo 5.23 incelendiğinde, DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin birinci mertebeden yüksek kutuplanabilirliklerinin pNA dan 18 ile 34 kat arasında değişen büyüklükte olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar tüm moleküllerin iyi birer NLO materyal olduğunu göstermektedir.

Tablo 5.22'de DMPI ve 3ETSI moleküllerinin ikinci mertebeden yüksek kutuplanabilirlikleri (γ) deneysel değerleri sırasıyla 1170×10^{-36} esu [4] ve 2580×10^{-36} esu [26] olarak verilmiştir. DMPI için teorik değerler B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle $252,9 \times 10^{-36}$ esu ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle $606,1 \times 10^{-36}$ esu hesaplanmıştır. 3ETSI molekülünde B3LYP/LANL2DZ seviyesinde $-1168,9 \times 10^{-36}$ esu ve HSEH1PBE/LANL2DZ seviyesinde $-1170,9 \times 10^{-36}$ esu olarak bulunmuştur. Kuantum optikte γ değerinin işareti de önemlidir ve çoğu organik NLO materyalde genellikle pozitifdir. Pozitif γ değeri malzemeye gönderilen ışığın kendi kendine odaklanma (self-focusing) etkisine neden olurken, negatif γ değeri gelen ışının kendi kendine odaklanmama (self-defocusing) etkisine neden olmaktadır [165]. Başka bir deyişle, negatif γ değeri sistemin doğrusal olmayan optik tepkisinin yönünün ters olduğunu ifade etmektedir. 4MESI ve DEASI moleküllerinin literatürdeki deneysel çalışmaları incelendiğinde Z-tarama tekniği gerçekleştirilmediği ve dolayısıyla γ değerlerinin belirlenmediği görülmektedir. Tablo 5.23'te 4MESI ve DEASI moleküllerinin teorik γ değerleri sırasıyla B3LYP/LANL2DZ metodunda $-165,32 \times 10^{-36}$ esu ve $273,15 \times 10^{-36}$ esu, HSEH1PBE/LANL2DZ metodunda $336,70 \times 10^{-36}$ esu ve $517,13 \times 10^{-36}$ esu olarak hesaplanmıştır. Yapılan teorik hesaplamalarda HSEH1PBE/LANL2DZ seviyesinde elde edilen sonuçların B3LYP/LANL2DZ seviyesinden daha büyük olduğu gözlenmiştir. İkinci mertebeden yüksek kutuplanabilirlik (γ) için yapılan hesaplamalarda pozitif ve negatif işaretli farklı değerler elde edilmiştir. Bu durum molekülün simetri yapısı, bağ yapısı, elektronik yapısı ve seçilen hesaplama yöntemi gibi birçok faktörden kaynaklanabilir.

Tablo 5.22 ve Tablo 23'te moleküllerin birinci mertebeden doğrusal duyarlılığı $\chi^{(1)}$, $\alpha_p(LL)$ değerleri kullanılarak elde edilmiştir. Tablo 5.22'de DMPI molekülünün birinci mertebeden doğrusal duyarlılığı $\chi^{(1)}$ deneysel olarak 0,31134 elde edilmiş, teorik olarak B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle 0,1415 ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle 0,1557 hesaplanmıştır. 3ETSI molekülünün birinci mertebeden doğrusal duyarlılığı $\chi^{(1)}$ deneysel olarak 0,36055 elde edilmiş, teorik olarak B3LYP/LANL2DZ metodunda 0,13908 ve HSEH1PBE/LANL2DZ metodunda 0,13323 hesaplanmıştır. Tablo 5.23'te 4MESI birinci mertebeden doğrusal duyarlılığı $\chi^{(1)}$ deneysel olarak 0,0961 elde edilmiş, B3LYP/LANL2DZ metodunda 0,1257 ve HSEH1PBE/LANL2DZ metodunda 0,1138 olarak bulunmuştur. DEASI birinci mertebeden doğrusal duyarlılığı $\chi^{(1)}$ deneysel olarak 0,1092 elde edilmiş, teorik olarak B3LYP/LANL2DZ yöntemi ile 0,37785 ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemi ile 0,27705 hesaplanmıştır.

Tablo 5.22 ve Tablo 5.23'te moleküllerin teorik üçüncü mertebeden doğrusal olmayan duyarlılıkları $\chi^{(3)}$, teorik γ değerleri kullanılarak elde edilmiştir. Tablo 5.22'de görüldüğü gibi DMPI molekülünün üçüncü mertebeden doğrusal olmayan duyarlılığı $\chi^{(3)}$ deneysel çalışmada $7,23 \times 10^{-5}$ esu [4] olarak elde edilirken, bu çalışmada teorik olarak B3LYP/LANL2DZ metodunda $2,03 \times 10^{-12}$ esu ve HSEH1PBE/LANL2DZ metodunda $8,53 \times 10^{-12}$ esu değerinde hesaplanmıştır. Benzer şekilde 3ETSI molekülünün $\chi^{(3)}$ değeri deneysel çalışmada $3,84 \times 10^{-7}$ esu [26] bulunurken, bu çalışmada B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle $-5,41 \times 10^{-12}$ esu ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle $-5,58 \times 10^{-12}$ esu olarak elde edilmiştir. 4MESI ve DEASI moleküllerinin deneysel $\chi^{(3)}$ değerleri mevcut olmadığından, B3LYP/LANL2DZ seviyesinde hesaplanan $-0,84 \times 10^{-12}$ esu ve $75,4 \times 10^{-12}$ esu, HSEH1PBE/LANL2DZ seviyesinde hesaplanan $-1,40 \times 10^{-12}$ esu ve $47,7 \times 10^{-12}$ esu teorik $\chi^{(3)}$ değerleri Tablo 5.23'te verilmiştir. DMPI ve 3ETSI moleküllerinin teorik $\chi^{(3)}$ değerleri deneysel sonuçlardan küçük olmakla birlikte KDP molekülünün $\chi^{(3)}$ değerlerinden daha büyük olması iyi bir NLO malzeme olduklarını göstermektedir. 4MESI ve DEASI moleküllerinin teorik $\chi^{(3)}$ değerlerinin DMPI ve 3ETSI molekülleri gibi 10^{-12} mertebesinde olmasından, bu moleküllerin de iyi bir NLO materyal olduğu sonucuna varılabilir.

Moleküllerin $\chi^{(3)}$ değerlerine bağlı olarak elde edilen doğrusal olmayan kırılma indisleri (n_2) Tablo 5.22 ve Tablo 5.23'te verilmiştir. Tablo 5.22'de DMPI molekülünün doğrusal olmayan kırılma indisi (n_2) deneysel çalışmada $1,94 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{W}$ [4] olarak belirlenmiş, teorik olarak B3LYP/LANL2DZ metodunda $3,90 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$ ve HSEH1PBE/LANL2DZ metodunda $12,65 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$ olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde 3ETSI molekülünün doğrusal olmayan kırılma indisi (n_2) deneysel olarak $3,08 \times 10^{-7}$ [26] verilmiş, B3LYP/LANL2DZ yöntemiyle $-14,344 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$ ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle $-14,537 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$ olarak bulunmuştur. Tablo 5.23'ten 4MESI ve DEASI moleküllerinin doğrusal olmayan kırılma indisi (n_2) sırasıyla, B3LYP/LANL2DZ metoduyla $-2,162 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$ ile $37,31 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$ ve HSEH1PBE/LANL2DZ metoduyla da $4,058 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$ ile $33,75 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$ olarak hesaplandığı görülmektedir. Tablo 5.22 ve Tablo 5.23 bir bütün olarak incelendiğinde moleküllerin n_2 değerleri, γ ve $\chi^{(3)}$ parametrelerinde elde edilen sonuçları desteklemektedir.

Tablo 5.22. DMPI, 3ETSI, pNA ve KDP moleküllerine ait doğrusal olmayan optik özellikleri.

Özellik	pNA[147]	KDP[148]	DMPI			3ETSI		
			Deneyssel	LANL2DZ		Deneyssel	LANL2DZ	
				B3LYP	HSEH1PBE		B3LYP	HSEH1PBE
μ (Debye)	6,20	-	-	20,26	20,15	-	16,2	16,3
α_p (Penn) $10^{-24}(\text{cm}^3)$	-	21,40	77,6 [4]	-	-	-	-	-
α_p (C-M) $10^{-24}(\text{cm}^3)$	-	21,80	79,3 [4]	-	-	-	-	-
α_p (LL) $10^{-24}(\text{cm}^3)$	-	-	56,0 ^a	-	-	56,7 ^b	-	-
α $10^{-24}(\text{esu}^*)$	17	-	-	43,30	41,40	-	47,18	44,88
$\Delta\alpha$ $10^{-24}(\text{esu}^*)$	-	-	-	46,20	44,50	-	51,03	50,07
β $10^{-30}(\text{esu})$	9,2	-	-	266,8	171,2	-	168,5	321,0
γ $10^{-36}(\text{esu})$	15	-	1170 [4]	252,9	606,1	2580 [26]	-1168,98	-1170,96
$\chi^{(1)}$	-	-	0,31134 ^a	0,1415	0,1557	0,36055 ^b	0,13908	0,13323
$\chi^{(3)}$ (esu)	-	$2,04 \times 10^{-14}$	$7,23 \times 10^{-5}$ [4]	$2,03 \times 10^{-12}$	$8,53 \times 10^{-12}$	$3,84 \times 10^{-7}$ [26]	$-5,418 \times 10^{-12}$	$-5,581 \times 10^{-12}$
n_2 (cm^2/W)	-	$3,48 \times 10^{-16}$	$1,94 \times 10^{-7}$ [4]	$3,90 \times 10^{-14}$	$12,65 \times 10^{-14}$	$3,08 \times 10^{-7}$ [26]	$-14,344 \times 10^{-14}$	$-14,537 \times 10^{-14}$

^a: Şekil 5.24 (a)'da verilen deneyssel kırılma indisi spektrumunda 633 nm dalga boyundaki kırılma indisi $n=2,224$ alınarak elde edilmiştir.

^b: Şekil 5.24 (b)'de verilen deneyssel kırılma indisi spektrumunda 633 nm dalga boyundaki kırılma indisi $n=2,351$ alınarak elde edilmiştir.

*: $\text{esu}=\text{cm}^3$ olarak alınmıştır.

Tablo 5.23. 4MESI, DEASI, pNA ve KDP moleküllerine ait doğrusal olmayan optik özellikleri.

Özellik	pNA [147]	KDP [148]	4MESI			DEASI		
			Deneyssel	LANL2DZ		Deneyssel	LANL2DZ	
				B3LYP	HSEH1PBE		B3LYP	HSEH1PBE
μ (Debye)	6,20	-	-	15,2	15,1	-	17,0	16,9
α_p (Penn) $10^{-24}(\text{cm}^3)$	-	21,40	77,29**	-	-	92,45***	-	-
α_p (C-M) $10^{-24}(\text{cm}^3)$	-	21,80	78,22**	-	-	93,28***	-	-
α_p (LL) $10^{-24}(\text{cm}^3)$	-	-	25,98 ^c	-	-	32,92 ^d	-	-
α $10^{-24}(\text{esu}^*)$	17	-	-	40,40	38,48	-	50,04	48,24
$\Delta\alpha$ $10^{-24}(\text{esu}^*)$	-	-	-	48,23	46,92	-	41,64	40,36
β $10^{-30}(\text{esu})$	9,2	-	-	202,3	178,3	-	226,5	175,1
γ $10^{-36}(\text{esu})$	15	-	-	-165,32	336,70	-	273,15	517,13
$\chi^{(1)}$	-	-	0,0961 ^c	0,1257	0,1138	0,1092 ^d	0,37785	0,27705
$\chi^{(3)}$ (esu)	-	$2,04 \times 10^{-14}$	-	$-0,84 \times 10^{-12}$	$1,40 \times 10^{-12}$	-	$75,30 \times 10^{-12}$	$47,71 \times 10^{-12}$
n_2 $10^{-16}(\text{cm}^2/\text{W})$	-	$3,48 \times 10^{-16}$	-	$-2,162 \times 10^{-14}$	$4,058 \times 10^{-14}$	-	$37,31 \times 10^{-14}$	$33,75 \times 10^{-14}$

*: esu= cm^3 olarak alınmıştır.**: Deneyssel çalışmadaki Şekil 12’de dielektrik sabiti $\epsilon_\infty=20$ alınarak hesaplanmıştır [28].***:Deneyssel çalışmadaki Şekil 13’te dielektrik sabiti $\epsilon_\infty=25$ alınarak hesaplanmıştır [29].^c: Şekil 5.24 (c) de verilen deneyssel kırılma indisi spektrumunda 633 nm dalga boyundaki kırılma indisi $n=1,486$ alınarak elde edilmiştir.^d: Şekil 5.24 (d) de verilen deneyssel kırılma indisi spektrumunda 633 nm dalga boyundaki kırılma indisi $n=1,540$ alınarak elde edilmiştir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada daha önce sentezlenmiş, bazı spektroskopik ve optik özellikleri deneysel olarak incelenen 2- [2- (2,4-dimetoksi-fenil) -vinil] -1-etil-piridinyum iyodür (DMPI) [4], (E) -4- (3-etoksi-2-hidroksistiril) -1-metil piridinyum iyodür (3ETSI), 2-[2-(4-metoksi-fenil)-vinil]-1-metilstilbazolyum iyodür (4MESI) ve 2-[2-(4-Dietilamino-fenil)-vinil]-1-metil-piridinyum iyodür (DEASI) moleküllerinin yapısal, spektroskopik, elektriksel, doğrusal ve doğrusal olmayan optik özellikleri incelenmiştir.

Tüm moleküllerin taban enerji durumundaki kararlı yapıları B3LYP/LANL2DZ ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemleri ile elde edilmiştir. Kararlı molekül yapıları incelendiğinde DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin, etenil köprüsü ile birbirine bağlı piridinyum ve benzen halkası içeren stilbazolyum katyonu ile iyot anyonundan oluşmaktadır. Moleküllerinin yapıları arasında benzen ve piridinyum halkasına eklenen fonksiyonel grup farkı bulunmaktadır. DMPI için piridinyum halkasına eklenen etil grubu ve benzen halkasına eklenen 2 metoksi grubu, 3ETSI için piridinyum halkasına eklenen metil grubu ve benzen halkasına eklenen hidroksi grubu ile etoksi grubu, 4MESI için piridinyum halkasındaki metil grubu ve benzen halkasındaki metoksi grubu, DEASI için piridinyum halkasındaki metil grubu ve benzen halkasına eklenen dietilamino grupları stilbazolyum katyonu fonksiyonel gruplarıdır.

Moleküllerin yapısal parametreleri incelendiğinde, vinil karbon bağları deneysel olarak 1,350-1,326 Å aralığında verilirken, B3LYP/LANL2DZ yöntemi ile 1,387-1,378 Å aralığında ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemi ile de 1,381-1,373 Å aralığında hesaplanmıştır. Olefinik köprüye bağlanan piridinyum ve benzen karbon atomlarının bağ uzunlukları deneysel olarak 1,464 –1,445 Å aralığında verilirken, B3LYP/LANL2DZ metoduyla 1,454-1,436 Å aralığında ve HSEH1PBE/LANL2DZ metoduyla 1,447-1,437 Å aralığında hesaplanmıştır. Moleküllerin en büyük bağ uzunlukları deneysel olarak 1,516-1,497 Å aralığındaki etil grup karbonlarının kendi aralarındaki bağlarıdır. 4MESI molekülünde etil grup bulunmadığı için deneysel

olarak 1,479 Å bağ uzunluğuna sahip azot-metil grup karbon bağı en büyük bağ uzunluğu değeridir. DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin en büyük bağ uzunlukları LANL2DZ temel setinde B3LYP metodu ile 1,545-1,484 Å aralığında ve HSEH1PBE metodu ile de 1,535-1,474 Å aralığında bulunmuştur. DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin etenil gruba göre deneysel olarak 179,9° ile -177,25° arasında, teorik olarak B3LYP/LANL2DZ ve HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemleri ile ortalama 179,9°'lik bir trans konfigürasyonu göstermektedir. DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin hesaplanan yapısal parametrelerinin hem deneysel verilerle hem de stilbazolyum türevi benzer moleküllere ait yapılan diğer çalışmalarla uyumlu olduğu görülmektedir.

Moleküllerin diğer önemli incelemesi IR spektrumundaki titreşim türlerinin analizidir. DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin gaz fazında elde edilen IR spektrumlarındaki titreşim türleri deneysel titreşim pikleri ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. C-H gerilme titreşimlerinin 3100-3000 cm⁻¹ aralığında karakteristik olarak pik verdiği bilinmektedir [158]. Benzer çalışmalarda aromatik C-H gerilme titreşimleri 3160-2977 cm⁻¹ aralığında bulunmuştur. Moleküllerin titreşim pikleri, stilbazolyum türevlerinin incelendiği benzer çalışmalardaki titreşim pikleri ile uyumludur. π -konjugeli stilbazolyum türevi benzer yapılarda olefinik C=C gerilme titreşimleri 1625-1559 cm⁻¹, π -konjuge olmayan sistemlerde C=C gerilme titreşimleri 1700-1900 cm⁻¹ aralığında bulunmuştur. Bu durum, vinil grubun konjugasyona etkin bir şekilde dahil olduğunu ortaya koymaktadır. DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin hesaplanan vinil C=C gerilme titreşimlerinin 1629-1576 cm⁻¹ aralığında olması moleküllerin π -konjuge yapıda olduğunu desteklemektedir.

DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI molekülleri DMSO çözücüsü etkisindeki elde edilen optimize yapıları üzerine ¹³C-NMR ve ¹H-NMR hesaplamaları yapılmıştır. Teorik ve deneysel kimyasal kaymaları birlikte verilmiştir. DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin stilbazolyum katyonlarına eklenen fonksiyonel gruplarda Azot (N), Oksijen (O) gibi elektronegatif atomların bulunmasının, bu gruplara bağlı ya da molekül içi etkileşim halinde bulunan ¹³C ve ¹H atomlarının perdeleme etkisinden ötürü kimyasal kayma değerlerinin düşük alana doğru kayması ile sonuçlandığı görülmektedir. Bununla birlikte, moleküle eklenen elektronegatif atomun sayısının artırılmasının düşük alana kayma miktarını arttırdığı görülmektedir. Moleküllerin ¹³C-NMR ve ¹H-NMR değerleri incelendiğinde; deneysel olarak büyükten küçüğe

sıralanan kimyasal kaymalar ile teorik olarak büyükten küçüğe sıralanan kimyasal kaymalarla karşılıklı eşleşmektedir.

DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin NBO analizlerinde, azot üzerindeki yalnız çift (LP) elektronun piridinyum halkasındaki yalnız çift (LP) karbon elektronu ile etkileşimi 98,2-34,26 kcal/mol aralığında hesaplanarak, DMPI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin en yüksek ikinci dereceden pertürbasyon stabilizasyon enerjisine $E^{(2)}$ sahip olduğu görülmüştür. Moleküllerin yapısındaki piridinyum ve benzen halka içi alıcı grup-verici grup etkileşim stabilizasyon enerjilerinin 29,03-11,67 kcal/mol aralığında olduğu gözlenmiştir. Moleküllere eklenen fonksiyonel gruplarda oksijen sayısının azaltılmasının ya da azot atomunun olmasının halka karbonlarının kendi içlerinde yaptığı etkileşimlerin stabilizasyon enerjisini arttırdığı tespit edilmiştir. DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin piridinyum halkasında gözlenen yalnız çift elektron etkileşimlerin kararlılık enerjisinin metoksi, hidroksi, etoksi ve dietilamino grupların eklendiği benzen halkasında gözlenen elektron alıcı-verici etkileşimlerinin kararlılık enerjisinden daha büyük olduğu görülmektedir. Ayrıca, benzen halkasına eklenen metoksi grupların hidroksi ve etoksi gruplarla değiştirilmesi benzen halkasındaki etkileşimlerin stabilizasyon enerjisini arttırdığı da NBO analizlerinde gözlenmektedir. 3ETSI molekülünde yalnız çift elektronların karşılıklı etkileşimi bulunmadığından, 3ETSI molekülündeki etkileşimlerin stabilizasyon enerjilerinin DMPI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin etkileşim stabilizasyon enerjilerinden daha düşük olduğu görülmektedir.

DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin gaz fazında hesaplanan kararlı yapılarından MEP yüzey görüntüleri elde edilmiştir. DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI MEP yüzey görüntülerinde pozitif yükün, azota bağlı metil grubu pozitif yük merkezi olmak üzere stilbazolyum katodu üzerinde dağılım sergilediği ve negatif yük merkezinin de iyot anotta olduğu görülmektedir. DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin, stilbazolyum katyon ve iyot anyon kısımları arasındaki kuvvet Coulomb etkileşimleridir ve bu etkileşim moleküllerin NLO tepkisini indüklemektedir. DMPI ve 3ETSI moleküllerinin MEP yüzey haritaları incelendiğinde, en yüksek pozitif ve negatif potansiyel yaklaşık -0,09 a.u. ile 0,09 a.u. aralığındayken, 4MESI ve DEASI moleküllerinde yaklaşık -0,11 a.u. ile 0,11 a.u. aralığında hesaplanmıştır. Stilbazolyum katyonuna eklenen elektronegatif atom içeren fonksiyonel grup değişmesi durumunda moleküllerin potansiyelleri de değişmektedir.

Başka bir deyişle, 4MESI ve DEASI molekülleri DMPI ve 3ETSI moleküllerinden daha yüksek kimyasal aktiviteye (daha güçlü etkileşime) sahiptir.

DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin gaz fazındaki kararlı yapılarından teorik HOMO ve LUMO enerji seviyeleri elde edilmiştir. Ayrıca bu enerji seviyeleri kullanılarak her bir molekül için kimyasal sistemde bulunan elektron bulutunun dağılmasına gösterilen direnci ifade eden kimyasal sertlik (η), molekülün kutuplanabilirliğinin (polarize olabilmesinin) ölçüsünü ifade eden kimyasal yumuşaklık (σ) ve temel haldeki sistemin elektronegatifliği (χ) teorik olarak hesaplanmıştır. Stilbazolyum türevi yapılarda enerji band aralığının ve kimyasal sertliğin düşük olması molekül içi yük transferinin göstergesidir. Stilbazolyum katyonuna eklenen fonksiyonel gruplarda azot yerine oksijenin varlığı molekülün reaktivitesini arttırıcı bir etken olduğu görülmektedir. Bunun aksine stilbazolyum katyonuna etil grupların eklenmesinin, molekülün kimyasal sertliğini arttırdığı için molekül reaktivitesinde azaltıcı bir etkide bulunduğu söylenebilir.

Literatürdeki deneysel UV-vis ölçümlerinde DMPI ve 3ETSI moleküllerinin görünür bölgede, 4MESI ve DEASI moleküllerinin hem UV hem de görünür bölgede elektronik soğurmaya sahip olduğu görülmektedir. Bu çalışmada gerçekleştirilen teorik hesaplamalarda da deneysel sonuçlarla yakın dalga boylarında soğurma pikleri elde edilmiştir. DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin doğrudan geçişler için deneysel optik band aralığı enerjileri sırasıyla 2,88, 2,77, 3,01 ve 2,36 eV olarak bulunmuştur. Teorik optik band aralığı enerjileri ise her bir molekül için sırasıyla TD-B3LYP/LANL2DZ yöntemi ile 2,68, 2,67, 2,57 ve 2,23 eV ve TD-HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemi ile de 2,75, 2,73, 2,63 ve 2,27 eV olarak elde edilmiştir. Moleküllerin Urbach enerjileri meV mertebesinde olduğundan, moleküllerin yapısındaki kusurun ve düzensizliğin çok düşük olduğu söylenebilir. Moleküllerin $\sim 10^{-5}$ mertebesindeki sönüm katsayıları, elde edilen kırılma indislerine göre ihmal edilebilecek kadar küçük olduğu için gönderilen elektromanyetik dalgaların herhangi bir bozulma veya zayıflama olmadan malzeme boyunca ilerlemesine izin verildiğini göstermektedir. Moleküllerin elde edilen osilatör enerjilerinin (E_0) optik band aralık enerjilerine (E_g) yakın olması, doğrudan band geçişine sahip olduklarını ve temel optik geçişlerin genellikle bant aralığından kaynaklandığını göstermektedir. Ayrıca optik özellik parametrelerinin teorik sonuçları incelendiğinde, TD-HSEH1PBE/LANL2DZ yöntemiyle elde edilenler deneysel

sonuçlara daha yakın bulunmuştur. Stilbazolyum türevi incelenen yapılarda dielektrik kayıp faktörü oldukça düşüktür. Bu durum DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin dielektrik malzeme olarak kullanıma elverişli olduğunu göstermektedir. Moleküllerin SELF değerlerinin VELF değerinden daha küçük olduğu bulunmuştur.

Moleküllerin farklı yöntemlerle hesaplanan deneysel ve teorik kutuplanabilirliklerinin (α_p) KDP ve pNA dan oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Molekül içi yük transferinin olduğu π konjuge yapılarda elektron alıcı ve verici grup arasındaki etkileşim arttıkça malzemenin birinci mertebeden yüksek kutuplanabilirliği (β)'de artırmaktadır. π konjuge köprülerin karşı tarafında bulunan fonksiyonel gruplar moleküldeki asimetrik yük dağılımını arttırmaktadır. Artan asimetrik yük dağılımı birinci mertebeden yüksek kutuplanabilirliğe sahip malzemenin NLO özelliklerini geliştirmektedir. DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI tuzları molekül içi yük transferine sahip π konjuge stilbazolyum türevi yapılardır. Moleküllerin birinci mertebeden yüksek kutuplanabilirlikleri (β) arasındaki ilişki, NBO analizlerindeki stabilizasyon enerjilerindeki ilişki ile benzerdir. Moleküllerin NBO analizinde de görüldüğü üzere, fonksiyonel grupların yük transferine etkisi bulunmaktadır. Yük transferi etkileşimi molekülün birinci mertebeden yüksek kutuplanabilirliği (β) ile doğru orantılıdır. DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin birinci mertebeden yüksek kutuplanabilirlikleri tipik NLO malzeme olarak bilinen pNA dan büyüktür. Bu durum fotonik, elektro-optik uygulamalarda NLO materyal olarak kullanımlarında avantaj sağlamaktadır. Moleküllerin ikinci mertebeden yüksek kutuplanabilirlikleri (γ) ile ilişkili 10^{-12} mertebesindeki teorik üçüncü mertebeden doğrusal olmayan duyarlılıkları $\chi^{(3)}$ ve 10^{-14} mertebesindeki teorik doğrusal olmayan kırılma indislerinin KDP den daha büyük olması iyi birer NLO materyal olabileceklerini desteklemektedir.

DMPI, 3ETSI, 4MESI ve DEASI moleküllerinin hesaplanan yapısal, spektroskopik ve elektriksel parametrelerinin hem deneysel verilerle hem de stilbazolyum türevi benzer moleküllere ait yapılan diğer çalışmalarla uyumlu olduğu görülmektedir. Organik stilbazolyum tuzları anyon ve katyon grupları arasındaki güçlü Coulomb etkileşimleri, yerleşmemiş π elektronlarından oluşan dipol-dipol etkileşimleri ve molekül içi yük transferi geçişi sebebiyle daha yüksek NLO verimliliğine sahiptir. Ayrıca kimyasal yumuşaklıklarının yüksek olması, UV ve görünür bölgede sergiledikleri optik özellikleri stilbazolyum tuzlarının kullanım alanını arttırmaktadır. Bu çalışmada elde

edilen veriler yardımıyla, lazer ve optoelektronik teknolojisi gibi önemli alanlarda kullanılabilecek NLO özellikleri daha da geliştirilmiş benzer stilbazolyum malzemeler üretilir. Ayrıca, iyot içeren stilbazolyum türevi moleküllerin yapısal, spektroskopik, elektriksel, doğrusal ve doğrusal olmayan optik özellik incelemelerinde HSEH1PBE/LANL2DZ yönteminin deneysel verilere daha yakın sonuçlar ortaya koyduğu görülmektedir. Böylece yapılan bu çalışma, benzer moleküllerin incelenmesinde literatüre katkı sağlayarak iyot içeren stilbazolyum yapılarda HSEH1PBE/LANL2DZ metodu ile yapılacak moleküler modellemelerin, yeni oluşturulacak stilbazolyum türevlerinin ön çalışmalarında daha verimli olacağını ortaya koymaktadır.



KAYNAKLAR

- [1] Kerr J (1875) XL. A new relation between electricity and light: Dielectrified media birefringent . The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science 50,337–348
- [2] Prasad PN, Williams DJ (1991) Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers. Wiley
- [3] Liu J, You F, Hu C, Ma Y, Teng F, Wang T, Tang J, Cao L, Teng B (2019) Growth and characterization of organic 4-chlorobenzaldehyde-N- methyl 4-stilbazolium tosylate crystal: A promising material for nonlinear optical device applications. Optik (Stuttg) 178,999–1009
- [4] Nivetha K, Kalainathan S, Yamada M, Kondo Y, Hamada F (2017) Synthesis, growth, and characterization of new stilbazolium derivative single crystal: 2-[2-(2,4-dimethoxy-phenyl)-vinyl]-1-ethyl-pyridinium iodide for third-order NLO applications. Journal of Materials Science, Materials in Electronics 28,5180–5191
- [5] Ahlheim M, Barzoukas M, Bedworth P V., et al (1996) Chromophores with Strong Heterocyclic Acceptors: A Poled Polymer with a Large Electro-Optic Coefficient. Science (1979) 271,335–337
- [6] Bosshard C, Spreiter R, Degiorgi L, Günter P (2002) Infrared and Raman spectroscopy of the organic crystal DAST: Polarization dependence and contribution of molecular vibrations to the linear electro-optic effect. Phys Rev B 66,205107
- [7] Kumar TK, Janarthanan S, Raj MVA, Pandi S, Sagayaraj P, Anand DP (2008) Photoconductivity, dielectric and thermal investigations of pure, benzophenone- and iodine-doped benzoyl glycine NLO single crystals. Journal of Physics and Chemistry of Solids 69,2634–2638
- [8] Yadav H, Sinha N, Tyagi N, Kumar B (2015) Enhancement of optical, piezoelectric, and mechanical properties in crystal violet dye-doped benzophenone crystals grown by Czochralski technique. Cryst Growth Des 15,4908–4917
- [9] Thukral K, Vijayan N, Singh B, Bdikin I, Haranath D, Maurya KK, Philip J, Soumya H, Sreekanth P, Bhagavannarayana G (2014) Growth, structural and mechanical analysis of a single crystal of L-prolinium tartrate: a promising material for nonlinear optical applications. CrystEngComm 16,9245–9254
- [10] Bloembergen N (1996) Nonlinear Optics. <https://doi.org/10.1142/3046>
- [11] Senge MO, Fazekas M, Notaras EGA, Blau WJ, Zawadzka M, Locos OB, Ni Mhuircheartaigh EM (2007) Nonlinear Optical Properties of Porphyrins. Advanced Materials 19,2737–2774

- [12] Marudhu G, Krishnan S, Palanichamy M (2016) Growth, structural, optical, thermal and mechanical studies on 4-Aminopyridinium monophthalate: A novel nonlinear optical crystal. *J Mol Struct* 1108,631–636
- [13] Devi TU, Lawrence N, Babu RR, Ramamurthi K (2008) Growth and characterization of glycine picrate single crystal. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 71,340–343
- [14] Cao L, Teng B, Zhong D, Hao L, Sun Q (2016) Growth and characterization of DAST crystal with large-thickness. *J Cryst Growth* 451,188–193
- [15] Dalton LR, Sullivan PA, Bale DH (2010) Electric field poled organic electro-optic materials: State of the art and future prospects. *Chem Rev* 110,25–55
- [16] Thakur M, Xu J, Bhowmik A, Zhou L (1999) Single-pass thin-film electro-optic modulator based on an organic molecular salt. *Appl Phys Lett* 74,635–637
- [17] Neis M, Ruiz B, Günter P, Schneider A, Stillhart M, Khan RUA (2006) Generation of terahertz pulses through optical rectification in organic DAST crystals: theory and experiment. *JOSA B*, Vol 23, Issue 9, pp 1822-1835
- [18] Wu W, Tang R, Li Q, Li Z (2015) Functional hyperbranched polymers with advanced optical, electrical and magnetic properties. *Chem Soc Rev* 44,3997–4022
- [19] Yin J, Li L, Yang Z, Jazbinsek M, Tao X, Günter P, Yang H (2012) A new stilbazolium salt with perfectly aligned chromophores for second-order nonlinear optics: 4-N,N-Dimethylamino-4'-N'-methyl-stilbazolium 3-carboxy-4-hydroxybenzenesulfonate. *Dyes and Pigments* 94,120–126
- [20] Li Z, Li Q, Qin J (2011) Some new design strategies for second-order nonlinear optical polymers and dendrimers. *Polym Chem* 2,2723–2740
- [21] Maharani NY, Cyrc Peter A, Gopinath S, Tamilselvan S, Vimalan M, Vetha Potheher I (2016) Growth and characterization of amino based organic nonlinear optical l-Lysine-l-Aspartate (LLA) single crystal for electro-optic applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 27,5006–5015
- [22] GÜMÜŞ HP, ATALAY Y (2017) 3-hidroksi-4-hidroksimiinometil-5-hidroksimetil-1,2-dimetilpiridinyum iyodid molekülünün geometrik yapısının incelenmesi. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 21,564–571
- [23] Tamer Ö, Şimşek M, Avcı D, Atalay Y (2023) Static/dynamic first and second order hyperpolarizabilities, optimized structures, IR, UV–Vis, ¹H and ¹³C NMR spectra for effective charge transfer compounds: A DFT study. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 286,122005
- [24] Muthu K, Meenakshisundaram SP (2012) Synthesis, growth, structure and characterization of a new semiorganic crystal: Tetrakis(thiourea)zinc(II) picrate. *Mater Lett* 84,56–58

- [25] Nivetha K, Kalainathan S, Yamada M, Kondo Y, Hamada F (2016) Investigation on the growth, structural, HOMO–LUMO and optical studies of 1-ethyl-2-[2-(4-hydroxy-phenyl)-vinyl]-pyridinium iodide (HSPI) – a new stilbazolium derivative for third-order NLO applications. *RSC Adv* 6,35977–35990
- [26] Nivetha K, Madhuri W, Kalainathan S (2017) Synthesis, growth, crystal structure and characterization of new stilbazolium derivative single crystal: (E)-4-(3-ethoxy-2-hydroxystyryl)-1-methyl pyridinium iodide (3ETSI). *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2017 28,12 28,8937–8949
- [27] Senthil K, Kalainathan S, RubanKumar A, Ramkumar V, Podder J (2013) 2-[(E)-2-(4-Methoxyphenyl)ethenyl]-1-methylpyridinium iodide. *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online* 69,o1848–o1848
- [28] Senthil K, Kalainathan S, Ruban Kumar A (2014) Bulk size crystal growth, spectral, optical, luminescence, thermal, mechanical, and dielectric properties of organic single crystal. *J Therm Anal Calorim* 118,323–331
- [29] Senthil K, Kalainathan S, Ruban Kumar A (2014) Growth and characterization of an organic single crystal: 2-[2-(4-Diethylamino-phenyl)-vinyl]-1-methylpyridinium iodide. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 125,335–344
- [30] Mutter L, Brunner FD, Yang Z, Jazbinšek M, Günter P (2007) Linear and nonlinear optical properties of the organic crystal DSTMS. *Journal of the Optical Society of America B* 24,2556
- [31] Okada S, Nogi K, Tsuji K, Duan X-M, Oikawa H, Matsuda H, Nakanishi H (2003) Ethyl-Substituted Stilbazolium Derivatives for Second-Order Nonlinear Optics. *Jpn J Appl Phys* 42,668–671
- [32] Marder SR, Perry JW, Schaefer WP (1989) Synthesis of Organic Salts with Large Second-Order Optical Nonlinearities. *Science* (1979) 245,626–628
- [33] Zhang X-C, Jin Y, Ma XF (1992) Coherent measurement of THz optical rectification from electro-optic crystals. *Appl Phys Lett* 61,2764–2766
- [34] Meier U, Bosch M, Bosshard C, Gunter P (1998) Parametric-Interactions in the Organic Salt 4-N,N-dimethylamino-4'-N'-methyl-stilbazolium Tosylate at Telecommunication Wavelengths. *CLEO/Europe Conference on Lasers and Electro-Optics* 291
- [35] Okada S, Masaki A, Matsuda H, Nakanishi H, Kato M, Muramatsu R, Otsuka M (1990) Synthesis and Crystal Structure of a Novel Organic Ion-Complex Crystal for Second-Order Nonlinear Optics. *Jpn J Appl Phys* 29,1112
- [36] Okada S, Masaki A, Matsuda H, Nakanishi H, Sakai K, Ohmi T, Koike T, Anzai E, Umegaki S (1992) Crystals of stilbazolium p-toluenesulfonate for second-order nonlinear optics. *Nonlinear Optics* 237–242
- [37] Rathnakumari M, Rajeevgandhi J, Mariappan L, Manohar M, K S, Kumar S (2015) Study on Growth and Solubility of 4-Dimethylamino-N- methyl-4-stilbazolium tosylate (DAST) in Mixed Solvents. 9,973–4589
- [38] Poornima L, Babu RS, Kalainathan S (2023) A new stilbazolium family crystal of 1-methyl-2-[2-(3-nitro-phenyl)-vinyl]-pyridinium iodide (MNPI): Investigation of the growth, structural, optical, surface and third order nonlinear optical properties. *J Mol Struct* 1280,134976

- [39] Poornima L, Shanker Babu R (2024) A methodical investigation on stilbazolium derivative substituted with 2,4-Dichlorobenzaldehyde as a donor: An effective crystal for optical device fabrication. *Inorg Chem Commun* 170,113512
- [40] Sivaraj G, Jayamani N, Siva V, Kannan S (2024) Structural, Spectroscopic, Mechanical, and Nonlinear Optical Properties of 4-Dimethylaminopyridinium Picrate Single Crystal for Optoelectronic Applications. *Polycycl Aromat Compd* 44,2312–2331
- [41] Poornima L, Babu RS (2024) Novel third order nonlinear optical stilbazolium crystal replaced with 3-methoxy benzaldehyde as donor for optical device applications. *J Mol Struct* 1311,138396
- [42] Anand S, Usha Rani M (2024) Experimental and theoretical exploration of the new stilbazolium-family single crystal grown by the integration of a novel anion for optical limiting and optoelectronic applications††Electronic supplementary information (ESI) available. CCDC 2233751. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: <https://doi.org/10.1039/d3ma00988b>. *Mater Adv* 5,2582–2596
- [43] Krishnan N, Sivaperuman K (2025) Material synthesis, crystal structure, Hirshfeld surface and physicochemical characteristics Novel Stilbazolium crystal of 4-(2-(3-ethoxy-4-hydroxy-phenyl)-vinyl)-1-methyl pyridinium iodide (MEMPI) single crystal for NLO activity. *J Mol Struct* 1319,139634
- [44] Pérez-Gutiérrez E, El Bakri Y, Saravanan K, Cerón M, Venkatesan P, Al-Salahi R, Thamotharan S, Percino MJ (2025) Positional isomers and non-covalent interactions of acrylonitrile-methylpyridinium iodide salts: Combined experimental and quantum chemical calculations investigations. *J Mol Struct* 1322,140559
- [45] Ingle, Jr J, Crouch SR (1988) *Spectrochemical analysis*. New Jersey
- [46] Chang R (1971) *Basic Principles of Spectroscopy*. Mc Graw-Hill, New York
- [47] Silverstein RM, Webster FX, Kiemle DJ (2005) *Spectrometric identification of organic compounds*.
- [48] Skoog DA, Crouch SR, Holler FJ (2016) *Principles of Instrumental Analysis*, 7th ed. Cengage Learning , Boston
- [49] Balcı M (2005) *Basic ¹H- and ¹³C-NMR Spectroscopy*, 1st ed. Basic ¹H- and ¹³C-NMR Spectroscopy. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-51811-8.X5000-1>
- [50] Cramer CJ (2004) *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, 2nd Edition. John Wiley & Sons, Ltd
- [51] Friesner RA (2005) Ab initio quantum chemistry: Methodology and applications. *Proc Natl Acad Sci U S A* 102,6648–6653
- [52] Schulte FK (1976) A theory of thin metal films: electron density, potentials and work function. *Surf Sci* 55,427–444
- [53] Kurban M (2016) ZnCdTe üçlü alaşım nanoyapılarının yapıları ve elektronik özelliklerinin incelenmesi. Doktora, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Doktora Tezi

- [54] Orio M, Pantazis DA, Neese F (2009) Density functional theory. *Photosynth Res* 102,443–453
- [55] Parr RG, Yang W (1989) *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York
- [56] Labanowski JK, Andzelm JW (1991) *Density Functional Methods in Chemistry. Density Functional Methods in Chemistry*. <https://doi.org/10.1007/978-1-4612-3136-3>
- [57] Born M, Oppenheimer R (1927) Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann Phys* 20,457–484
- [58] Hohenberg P, Kohn W (1964) Inhomogeneous electron gas. *Physical Review* 136,B864–B871
- [59] Kohn W, Sham LJ (1965) Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review* 140,A1133
- [60] Dreizler RM, Gross EKV (1990) *Density Functional Theory. Density Functional Theory*. https://doi.org/10.1007/978-3-642-86105-5_6
- [61] Sousa SF, Fernandes PA, Ramos MJ (2007) General Performance of Density Functionals. *J Phys Chem A* 111,10439–10452
- [62] Parr RG, Yang W (1989) *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York
- [63] Yin Z (2009) *Microscopic Mechanisms of Magnetism and Superconductivity Studied from First Principle Calculations*. University of California Davis, Ph.D. Thesis
- [64] Radoń M (2019) Toward accurate spin-state energetics of transition metal complexes. In: *Adv Inorg Chem*. Academic Press Inc., pp 221–264
- [65] Perdew JP, Ernzerhof M, Burke K (1996) Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *Journal of Chemical Physics* 105,9982–9985
- [66] Kim K, Jordan KD (1994) Comparison of density functional and MP2 calculations on the water monomer and dimer. *Journal of Physical Chemistry* 98,10089–10094
- [67] Stephens PJ, Devlin FJ, Chabalowski CF, Frisch MJ (1994) Ab Initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *Journal of Physical Chemistry®* 98,11623–11627
- [68] Becke AD (1993) Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J Chem Phys* 98,5648–5652
- [69] Becke AD (1988) Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys Rev A (Coll Park)* 38,3098–3100
- [70] Cramer CJ, Truhlar DG (2009) *Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry*. *Physical Chemistry Chemical Physics* 11,10757–10816

- [71] Siegbahn PEM (2006) The performance of hybrid DFT for mechanisms involving transition metal complexes in enzymes. *Journal of Biological Inorganic Chemistry* 11,695–701
- [72] Heyd J, Scuseria GE, Ernzerhof M (2003) Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *J Chem Phys* 118,8207–8215
- [73] Heyd J, Scuseria GE, Ernzerhof M (2006) Erratum: Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential (*Journal of Chemical Physics* (2003) 118 (8207)). *Journal of Chemical Physics* 124,219906
- [74] Paier J, Marsman M, Hummer K, Kresse G, Gerber IC, Angyán JG (2006) Erratum: Screened hybrid density functionals applied to solids (*Journal of Chemical Physics* (2006) 124 (154709)). *Journal of Chemical Physics* 125,249901
- [75] Aydoğdu İ (2010) Çeşitli fulleren molekülleri (C60, C70, C76, vb.) ve tek katmanlı karbon nanotüpler (SWCNTS) içerisine hidrojen depolanma kapasitesinin yarı-ampirik, ab initio elektronik yapı yöntemleri ve yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) metotlarıyla hesapsal olarak . Yüksek Lisans, Ege Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi
- [76] Boys SF (1950) Electronic wave functions - I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system. *Proc R Soc Lond A Math Phys Sci* 200,542–554
- [77] Hoggan PE, Ruiz MB (2009) Molecular Integrals over Slater-type Orbitals . From pioneers to recent progress.
- [78] Hinchliffe Alan (1987) Ab initio determination of molecular properties . Hilger, Bristol
- [79] Hoggan PE, Ruiz MB, Özdoğan T (2011) Molecular integrals over slater-type orbitals. From pioneers to recent progress. In: *Quantum Frontiers of Atoms and Molecules in Physics, Chemistry, and Biology*. Nova Science Publishers, pp 63–90
- [80] Jensen F (2007) *Introduction to Computational Chemistry*, 2nd ed. John Wiley & Sons, Ltd, London
- [81] Hay PJ, Wadt WR (1985) Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitale. *J Chem Phys* 82,299–310
- [82] Wadt WR, Hay PJ (1985) Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi. *J Chem Phys* 82,284–298
- [83] Hay PJ, Wadt WR (1985) Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *J Chem Phys* 82,270–283
- [84] Chiodo S, Russo N, Sicilia E (2006) LANL2DZ basis sets recontracted in the framework of density functional theory. *Journal of Chemical Physics* 125,104107

- [85] Kunduracioğlu A, Tamer Ö, Avcı D, Kani I, Atalay Y, Çetinkaya B (2014) 1-Pentamethylbenzyl-3-nbutylbenzimidazolesilver(I)bromide complex: Synthesis, characterization and DFT calculations. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 121,35–45
- [86] Karlický F, Zbořil R, Otyepka M (2012) Band gaps and structural properties of graphene halides and their derivatives: A hybrid functional study with localized orbital basis sets. *Journal of Chemical Physics* 137,034709
- [87] Hehre WJ, Stewart RF, Pople JA (1969) Self-consistent molecular-orbital methods. I. Use of gaussian expansions of slater-type atomic orbitals. *J Chem Phys* 51,2657–2664
- [88] Collins JB, Von Schleyer PR, Binkley JS, Pople JA (1976) Self-consistent molecular orbital methods. XVII. Geometries and binding energies of second-row molecules. A comparison of three basis sets. *J Chem Phys* 64,5142–5151
- [89] Binkley JS, Pople JA, Hehre WJ (1980) Self-consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements. *J Am Chem Soc* 102,939–947
- [90] Gordon MS, Binkley JS, Pople JA, Pietro WJ, Hehre WJ (1982) Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. 22. Small Split-Valence Basis Sets for Second-Row Elements. *J Am Chem Soc* 104,2797–2803
- [91] Ditchfield R, Hehre WJ, Pople JA (1971) Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules. *J Chem Phys* 54,720–723
- [92] Rassolov VA, Ratner MA, Pople JA, Redfern PC, Curtiss LA (2001) 6-31G* basis set for third-row atoms. *J Comput Chem* 22,976–984
- [93] McLean AD, Chandler GS (1980) Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11-18. *J Chem Phys* 72,5639–5648
- [94] Krishnan R, Binkley JS, Seeger R, Pople JA (1980) Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *J Chem Phys* 72,650–654
- [95] Bardakçı T (2015) Yoğunluk fonksiyonel teori ile anilin türevleri geçiş metal komplekslerinin moleküler yapısı ve titreşim spektrumların. Doktora Tezi, Fatih Üniversitesi, Doktora Tezi
- [96] Öner N (2015) N,N Dimetiltriptamin'in geometrik ve spektroskopik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi . Yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri
- [97] Tamer Ö (2016) 2-piridinkarboksilik asit içeren bazı geçiş metal komplekslerinin sentezi, yapılarının analizi ve doğrusal olmayan optik özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Doktora Tezi
- [98] Lewars E (2003) *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht
- [99] Jamróz MH (2013) Vibrational Energy Distribution Analysis (VEDA): Scopes and limitations. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 114,220–230

- [100] Tamer Ö, Avcı D, Atalay Y, Çoşut B, Zorlu Y, Erkovan M, Yerli Y (2015) Synthesis, X-ray structure, spectroscopic characterization and nonlinear optical properties of triaqua(1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxylato)manganese(II) dihydrate: A combined experimental and theoretical study. *J Mol Struct* 1100,605–613
- [101] Tamer Ö, Avcı D, Dege N, Atalay Y (2020) Synthesis, crystal structure, photophysical properties, density functional theory calculations and molecular docking studies on Cd(II) complex of 4,4'-dimethyl-2,2'-dipyridyl. *J Mol Struct* 1202,127288
- [102] Foresman JB, Frisch E (1996) Exploring chemistry with electronic structure methods. Gaussian Inc., Pittsburg
- [103] Ditchfield R (1972) Molecular Orbital Theory of Magnetic Shielding and Magnetic Susceptibility. *J Chem Phys* 56,5688–5691
- [104] Weinhold F, Landis CR (2003) Valency and Bonding. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511614569>
- [105] Weinhold F, Landis Cr (2001) Natural Bond Orbitals And Extensions Of Localized Bonding Concepts. *Chemistry Education Research and Practice* 2,91–104
- [106] Mao JX (2014) Atomic Charges in Molecules: A Classical Concept in Modern Computational Chemistry. Postdoc journal. <https://doi.org/10.14304/SURYA.JPR.V2N2.2>
- [107] Okur M, Albayrak N, Tamer Ö, Avcı D, Atalay Y (2018) A theoretical study on N'-[(Z)-(4-methylphenyl)methylidene] -4-nitrobenzohydrazide (NMPMN). *Brazilian Journal of Physics* 48,398–405
- [108] Chidangil S, Shukla MK, Mishra PC (1998) A molecular electrostatic potential mapping study of some fluoroquinolone anti-bacterial agents. *J Mol Model* 4,250–258
- [109] Luque FJ, Orozco M, Bhadane PK, Gadre SR (1993) SCRF calculation of the effect of water on the topology of the molecular electrostatic potential. *J Phys Chem* 97,9380–9384
- [110] Koparir P, Sarac K, Orek C, Koparir M (2016) Molecular structure, spectroscopic properties and quantum chemical calculations of 8-t-buthyl-4-methyl-2H-chromen-2-one. *J Mol Struct* 1123,407–415
- [111] Becker HGO (1978) Jan Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*. *Journal für Praktische Chemie* 320,879–880
- [112] Lewis DF V., Ioannides C, Parke D V. (1994) Interaction of a series of nitriles with the alcohol-inducible isoform of P450: Computer analysis of structure—activity relationships. *Xenobiotica* 24,401–408
- [113] Buyukuslu H, Akdogan M, Yildirim G, Parlak C (2010) Ab initio Hartree-Fock and density functional theory study on characterization of 3-(5-methylthiazol-2-ylidiazenyl)-2-phenyl-1H-indole. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 75,1362–1369
- [114] Gece G (2008) The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. *Corros Sci* 50,2981–2992

- [115] Fukui K (1970) Theory of orientation and stereoselection. In: Orientation and Stereoselection. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, pp 3–8
- [116] Tamer Ö, Avcı D, Çelikoğlu E, İdil Ö, Atalay Y (2018) Crystal growth, structural and spectroscopic characterization, antimicrobial activity, DNA cleavage, molecular docking and density functional theory calculations of Zn(II) complex with 2-pyridinecarboxylic acid. Appl Organomet Chem 32,e4540
- [117] Kolancılar H (2019) DFT Yöntemi Kullanılarak 1,3-Bis- {(2-Aminobenzoil) Amino} Propanın Teorik Hesaplamaları ve Bu Değerlerin Literatürdeki Deneysel Değerler İle Karşılaştırılması. Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi 7,1319–1334
- [118] Pearson RG (1992) The electronic chemical potential and chemical hardness. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM 255,261–270
- [119] Shanthi D, Selvarajan P, Perumal S (2016) Growth, linear optical constants and photoluminescence characteristics of beta-alaninium picrate (BAP) crystals. Optik (Stuttg) 127,3192–3199
- [120] Sas EB, Kurban M, Gündüz B, Kurt M (2018) Photophysical, spectroscopic properties and electronic structure of BND: Experiment and theory. Synth Met 246,39–44
- [121] Stenzel O (2014) Optical Coatings. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-54063-9>
- [122] Beaudoin M, DeVries AJG, Johnson SR, Laman H, Tiedje T (1997) Optical absorption edge of semi-insulating GaAs and InP at high temperatures. Appl Phys Lett 70,3540–3542
- [123] Yang Z, Homewood KP, Finney MS, Harry MA, Reeson KJ (1995) Optical absorption study of ion beam synthesized polycrystalline semiconducting FeSi₂. J Appl Phys 78,1958–1963
- [124] Al-Kuhaili MF, Khawaja EE, Durrani SMA (2006) Determination of the optical constants (n and k) of inhomogeneous thin films with linear index profiles. Applied Optics, Vol 45, Issue 19, pp 4591-4597 45,4591–4597
- [125] Şişman İ, Başoğlu A (2016) Effect of Se content on the structural, morphological and optical properties of Bi₂Te₃-ySe_y thin films electrodeposited by under potential deposition technique. Mater Sci Semicond Process 54,57–64
- [126] Atalay Y, Başoğlu A, Avcı D, Arslan M, Oztürk T, Ertas E (2008) Determination and analysis of the dispersive optical constants of the 5,5',6,6'-tetraphenyl-2,2'-bi([1,3]dithiolo[4,5-b][1,4]dithiinylidene)-DDQ complex thin film. Physica B Condens Matter 403,1983–1989
- [127] Wemple SH, DiDomenico M (1971) Behavior of the electronic dielectric constant in covalent and ionic materials. Phys Rev B 3,1338–1351
- [128] DiDomenico M, Wemple SH (1969) Oxygen-octahedra ferroelectrics. I. Theory of electro-optical and nonlinear optical effects. J Appl Phys 40,720–734

- [129] Şişman İ, Başoğlu A (2016) Effect of Se content on the structural, morphological and optical properties of Bi₂Te₃-ySe_y thin films electrodeposited by under potential deposition technique. *Mater Sci Semicond Process* 54,57–64
- [130] Wemple SH, Didomenico M (1969) Optical Dispersion and the Structure of Solids. *Phys Rev Lett* 23,1156
- [131] Tsymbal EY *Physics 927 Section 13: Optical Properties of Solids.*
- [132] Akinlami JO (2012) Reflection coefficient and optical conductivity of gallium nitride GaN. *Semiconductor Physics Quantum Electronics and Optoelectronics* 15,281–284
- [133] Dege N, Tamer Ö, Yaman M, Başoğlu A, Avcı D, Atalay Y (2021) Crystallographic, spectroscopic, thermal, optical investigations and density functional theory calculations for novel Co(II) and Mn(II) complexes. *Applied Physics A* 127,132
- [134] Dergisi FB, Eyecioğlu Ö, Kiliç M, Güven Özdemir Z *GU J Sci, Part C*, 6(4): 787-802 (2018) Gazi Üniversitesi Polipropilen/Polianilin Kompozit Filmlerin Dielektrik Özelliklerinin Yapay Sinir Ağları Modeli İle Tahmini. <https://doi.org/10.29109/gujsc.398275>
- [135] Yakuphanoglu F, Atalay Y, Sekerci M (2005) Determination of the optical constants of 2-amino-5-phenyl-1,3,4- thiadiazole by Hartree-Fock and density functional method (B3LYP). *J Mol Struct* 779,72–76
- [136] Yakuphanoglu F, Cukurovali A, Yilmaz I (2004) Determination and analysis of the dispersive optical constants of some organic thin films. *Physica B Condens Matter* 351,53–58
- [137] Saeed A, Al-Buriahi MS, Razvi MAN, Salah N, Al-Hazmi FE (2021) Electrical and dielectric properties of meridional and facial Alq₃ nanorods powders. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 32,2075–2087
- [138] Avcı D, Saeedi Y, Başoğlu A, Dege N, Altürk S, Tamer Ö, Atalay Y (2021) Novel Mn(II) and Zn(II) complexes of 6-bromopicolinic acid as a potential optical material: Synthesis, spectral characterizations, linear, and nonlinear optical properties and density functional theory calculations. *Appl Organomet Chem* 35,e6125
- [139] Gündüz B, Kurban M (2018) Photonic, spectroscopic properties and electronic structure of PTCDI-C8 organic nanostructure. *Vib Spectrosc* 96,46–51
- [140] Mahalakshmi G, Balachandran V (2014) Molecular structure, vibrational spectra (FTIR and FT Raman) and natural bond orbital analysis of 4-Aminomethylpiperidine: DFT study. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 131,587–598
- [141] Kleinman DA (1962) Nonlinear Dielectric Polarization in Optical Media. *Physical Review* 126,1977
- [142] Levine BF, Bethea CG (1975) Second and third order hyperpolarizabilities of organic molecules. *J Chem Phys* 63,2666–2682
- [143] Van Rysselberghe P (1932) Remarks concerning the clausius-mossotti law. *Journal of Physical Chemistry* 36,1152–1155

- [144] Born M, Wolf E (1973) Principles of Optics (Osnovy Optiki), 2nd ed. MacMillan, Moscow
- [145] Karuppasamy P, Senthil Pandian M, Ramasamy P, Verma S (2018) Crystal growth, structural, optical, thermal, mechanical, laser damage threshold and electrical properties of triphenylphosphine oxide 4-nitrophenol (TP4N) single crystals for nonlinear optical applications. *Opt Mater (Amst)* 79,152–171
- [146] Penn DR (1962) Wave-Number-Dependent Dielectric Function of Semiconductors. *Physical Review* 128,2093–2097
- [147] Cheng LT, Tam W, Stevenson SH, Meredith GR, Rikken G, Marder SR (1991) Experimental investigations of organic molecular nonlinear optical polarizabilities. 1. Methods and results on benzene and stilbene derivatives. *Journal of Physical Chemistry* 95,10631–10643
- [148] Ganeev RA, Kulagin IA, Rysanyansky AI, Tugushev RI, Usmanov T (2004) Characterization of nonlinear optical parameters of KDP, LiNbO₃ and BBO crystals. *Opt Commun* 229,403–412
- [149] Zhao MT, Singh BP, Prasad PN (1988) A systematic study of polarizability and microscopic third-order optical nonlinearity in thiophene oligomers. *J Chem Phys* 89,5535–5541
- [150] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, et al (2016) No Title.
- [151] Hehre WJ, Lathan WA, Ditchfield R, Newton MD, Pople JA (1970) Gaussian 70 (Quantum Chemistry Program Exchange, Program No. 237).
- [152] (2004) Publisher's note: Sir John A. Pople, 1925-2004. *J Comput Chem* 25,fmv-viii
- [153] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, et al (2009) Gaussian 09.
- [154] Dennington R, Keith TA, Millam JM (2009) GaussView.
- [155] Ma Y, Teng B, Cao L, Zhong D, Ji S, Teng F, Liu J, Yao Y, Tang J, Tong J (2018) Growth, structural, thermal, dielectric and optical studies on HBST crystal: A potential THz emitter. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 190,274–282
- [156] Tamer Ö, Avcı D, Atalay Y (2014) Calculations of Electronic Structure and Nonlinear Optical Parameters of 4-Methoxybenzaldehyde-N-Methyl-4-Stilbazolium Tosylate*. *J Appl Spectrosc* 80,971–982
- [157] Kaewmanee N, Chanawanno K, Chantapromma S, Fun H-K (2010) 2-[(E)-4-(Diethylamino)styryl]-1-methylpyridinium iodide. *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online* 66,o2639–o2640
- [158] Silverstein RW, Bassler GC (1962) Spectrometric identification of organic compounds. *J Chem Educ* 39,546–553
- [159] Pekparlak A, Tamer, Kanmazalp SD, Berber N, Arslan M, Avcı D, Dege N, Tarcan E, Atalay Y (2020) Synthesis, crystal structure, spectroscopic (FT-IR, ¹H and ¹³C NMR) and nonlinear optical properties of a novel potential HIV-1 protease inhibitor. *Chem Phys Lett* 742,137171

- [160] Günay N, Tamer Ö, Kuzalic D, Avcı D, Atalay Y (2015) Theoretical Investigation of N-Methyl-N'-(4-nitrobenzylidene) pyrazine-2-carbohydrazide: Conformational Study, NBO Analysis, Molecular Structure and NMR Spectra. *Acta Phys Pol A* 127,701–710
- [161] BİNZET G (2022) N-(Sikloheksil(metil)karbamotiyol)-4-nitrobenzamid Bileşiğinin Sentezi, Kristal Yapısı, DFT Çalışmaları ve Hirshfeld Yüzey Analizi. *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 5,681–706
- [162] Taha TAM, Alenad AM, Alhassan S, Alshammari AH, Alanazi SS, Saad SA (2024) Enhanced refractive index and nonlinear optical susceptibility in PVDF-ZrO₂/g-C₃N₄ based nanocomposites for NLO applications. *Opt Quantum Electron* 56,1429
- [163] Elsharkawy WB, Elzanaty H, Elqahtani ZM, Fahmy T, Sarhan A (2024) Investigation of thermal, optical properties, AC conductivity and broadband dielectric spectroscopy of poly(ethyl methacrylate)/poly(vinyl chloride) polymer blend. *Results in Materials* 23,100621
- [164] Yakuphanoglu F, Cukurovali A, Yilmaz İ (2004) Single-oscillator model and determination of optical constants of some optical thin film materials. *Physica B Condens Matter* 353,210–216
- [165] Nakano M, Yamada S, Yamaguchi K (1998) Negative Second Hyperpolarizability of the Nitronyl Nitroxide Radical. *Bull Chem Soc Jpn* 71,845–850

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Nazmiye ÖNER

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2012, Sakarya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik. Bölümü
- **Yükseklisans** : 2015, Sakarya Üniversitesi, Fizik.

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2012-2015 yılları arasında Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi bünyesinde Fizik I ve Fizik II Laboratuvar derslerini gerçekleştirmek üzere asistan öğrenci olarak çalıştı.
- 2015-2019 yılları arasında Biruni Üniversitesi Meslek Yüksekokulu Optisyenlik Programı'nda Program Başkanı ve Öğretim Görevlisi olarak çalıştı.
- 2019-2020 yılları arasında Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu Optisyenlik Programı'nda Program Başkanı ve Öğretim Görevlisi olarak çalıştı.
- 2020 – Halen Sağlık Bilimleri Üniversitesi Hamidiye Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu Optisyenlik Programı'nda Program Sorumlusu ve Öğretim Görevlisi olarak çalışmaya devam etmektedir.
- 2023 yılında TÜBİTAK 1503 Proje Pazarı Dijital-Sağlık İnovatif Çözümler Zirvesi İkincilik Ödülü'nü kazandı.

TEZDEN TÜRETİLEN ESER:

- Başoğlu, A., Öner, N., Tamer, Ö., Avcı, D., Atalay, Y., (2024), An investigation on spectroscopic, linear and nonlinear optical parameters of potential NLO compound, Optical and Quantum Electronics, 56 (12), 1940, <https://doi.org/10.1007/s11082-024-06915-5>