



**C_N (N=20, 24, 26, 28, 30, 32, 34, 36 ve 38) FULLERENLERİNİN YAPISAL VE
BAZI ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL
TEORİSİ İLE İNCELENMESİ**

Kamil SOYARSLAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KASIM 2021

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Kamil SOYARSLAN

18/10/2021

C_N (N=20, 24, 26, 28, 30, 32, 34, 36 ve 38) FULLERENLERİNİN YAPISAL VE BAZI ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE

İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Kamil SOYARSLAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kasım 2021

ÖZET

Bu çalışmada karbon atomlarından meydana gelen fullerenlerin C_N (N=20, 24, 26, 28, 30, 32, 34, 36 ve 38) yapısal, elektronik ve lineer olmayan optik özellikleri belirlenmiştir. Sunulan bu çalışmada, yalnızca teorik hesaplamalar yapılmıştır. Hesaplamalarda B3LYP ve CAM-B3LYP fonksiyoneli ile 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setleri kullanılmıştır. Hesaplamalarda öncelikle çalışılan fullerenlerin izomerleri belirlenmiştir. Bu izomerler B3LYP/6-311G(d,p) hesaplama metodu kullanılarak optimize edilmiştir. Bu optimizasyon işlemlerinde çok katlılıklara göre hem nötr hem de iyonik durum göz önüne alınarak yapılmıştır. Hesaplama sonucunda nötr ve iyonik durumdaki en kararlı yapılar belirlenmiştir. Çalışmanın daha sonraki kısmında ise, en kararlı yapılar CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplama metodu kullanılarak yeniden optimize edilmiştir. Nihayi olarak elde edilen bu kararlı fulleren yapılarının, geometrik parametreleri, optimizasyon enerjileri, titreşim frekansları ve çok katlılıkları belirlenmiştir. Sonraki aşamada, en kararlı fullerenlerin lineer olmayan optik özellikleri, Fukui fonksiyonları, Durum yoğunlukları, Elektron ilgisi, İyonizasyon potansiyelleri, HOMO, LUMO ve HOMO-LUMO gap değerleri belirlenmiştir. Tüm hesaplama sonuçları hem C_{60} fullereninin hem de ilgili fullerenin literatürdeki verileri ile karşılaştırılmıştır. Hesaplamalarda GAUSSIAN 16 paket programı kullanılmıştır.

Bilim Kodu : 20208
Anahtar Kelimeler : DFT, Fullerenler, Yapısal özellikler, Elektronik özellikler
Sayfa Adedi : 91
Danışman : Doç. Dr. Yusuf ERDOĞDU

INVESTIGATIONS OF STRUCTURAL AND SOME ELECTRONIC PROPERTIES OF
 C_N ($N=20, 24, 26, 28, 30, 32, 34, 36$ and 38) FULLERENES BY DENSITY
FUNCTIONAL THEORY

(M. Sc. Thesis)

Kamil SOYARSLAN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

November 2021

ABSTRACT

In this study, C_N ($N=20, 24, 26, 28, 30, 32, 34, 36$ and 38) structural, electronic and non-linear optical properties of fullerenes composed of carbon atoms were determined. In the present work, only theoretical calculations were made. The B3LYP and CAM-B3LYP functionals and the 6-311G(d,p) and 6-311++G(d,p) basis sets were used in the calculations. In the calculations, firstly, the isomers of the studied fullerenes were determined. These isomers were optimized using the B3LYP/6-311G(d,p) level of theory. In these optimization processes, both the neutral and ionic states were considered according to the multiplicities. As results of the calculation, the most stable structures in neutral and ionic states were determined. In the next part of the study, the most stable structures were re-optimized using the CAM-B3LYP/6-311++G (d,p) level of theory. Geometric parameters, optimization energies, frequencies and multiplicities of these stable fullerene structures were determined. In the next step, Non-linear optical properties Fukui functions, Density of state, Electron affinity, Ionization potential, HOMO, LUMO and HOMO-LUMO gap values of the most stable fullerenes were determined. All calculation results were compared with both C60 fullerene and the literature data of corresponding fullerenes. GAUSSIAN 16 package program was used in the calculations.

Science Code	: 20208
Key Words	: DFT, Fullerenes, Structural properties, Electronic properties
Page Number	: 91
Supervisor	: Assoc. Prof. Dr. Yusuf ERDOĞDU

TEŞEKKÜR

Bu çalışma sürecinde desteğini, özverisini, bilgi ve tecrübesini benden esirgemeyen değerli hocam sayın Doç. Dr. Yusuf ERDOĞDU'ya teşekkür ederim. Bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım değerli hocam Prof. Dr. Şenay YURDAKUL'a teşekkür ederim. Harran Üniversitesi Yüksek Başarımlı Hesaplama Merkezinde Gaussian 16 programını kullanmama izin veren değerli hocam Prof. Dr. Mehmet Tahir GÜLLÜOĞLU'na teşekkür ederim. Tez çalışmam ile ilgili verilerin değerlendirilmesi aşamasında katkılarından dolayı Öğr. Gör. Bekir YURDUGÜZEL'e ve Burcu ÖZCAN'a teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KARBON VE ALLOTROPLARI	3
3. FULLERENLER	5
3.1. Fullerenlerin Tarihçesi	5
3.2. Fulleren Üretiminde Kullanılan Yöntemler	6
3.2.1. Rezistansla ısıtılan grafitten fulleren üretimi	7
3.2.2. Elektrik arkı ile ısıtılan grafitten fulleren üretimi	8
3.2.3. Güneş ışını üreticileri metodu	9
3.2.4. Yanma ile alev isi metodu.....	10
3.2.5. Grafitin indüktif ısıtılması ile fulleren üretimi	10
3.2.6. Yanma ile alev isinde fulleren eldesi	10
3.3. Fullerenlerin Ayrılması ve Saflaştırılması	11
3.4. Fulleren Çeşitleri	13
3.5. Fullerenlerin Genel Özellikleri	14
3.6. Fullerenlerin Kullanım Alanları	16
4. MOLEKÜLER MODELLEME.....	17
4.1. Moleküler Modellemede Kullanılan Metodlar.....	17

	Sayfa
4.1.1. Moleküler mekanik metotlar	17
4.1.2. Elektronik yapı hesabına dayanan metotlar	18
5. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ (DFT)	19
5.1. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi	19
6. TEMEL SETLER.....	21
7. GEOMETRİK OPTİMİZASYON	23
8. ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLER	27
9. HESAPLAMA YÖNTEMİ.....	31
10. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	35
10.1. C20 Fullereni.....	36
10.2. C24 Fullereni.....	39
10.3. C26 Fullereni.....	42
10.4. C28 Fullereni.....	45
10.5. C30 Fullereni.....	48
10.6. C32 Fullereni.....	51
10.7. C34 Fullereni.....	54
10.8. C36 Fullereni.....	58
10.9. C38 Fullereni.....	63
11. FULLERENLERİN FUKUİ FONKSİYONU	69
12. HOMO-LUMO GAP DEĞERLENDİRMESİ	71
13. İYONİZASYON POTANSİYELİ VE ELEKTRON İLGİSİ DEĞERLENDİRMESİ	73
14. FULLERENLERİN DURUM YOĞUNLUKLARI.....	75
KAYNAKLAR	77
EKLER.....	81
EK 1. C20 fullerene kafesinin Hirschfeld yükleri ve Fukui fonksiyon verileri	82

	Sayfa
EK 2. C24 fulleren kafesinin Hirsfield yükleri ve Fukui fonksiyon verileri	83
EK 3. C26 fulleren kafesinin Hirsfield yükleri ve Fukui fonksiyon verileri	84
EK 4. C28 fulleren kafesinin Hirsfield yükleri ve Fukui fonksiyon verileri	85
EK 5. C30 fulleren kafesinin Hirsfield yükleri ve Fukui fonksiyon verileri	86
EK 6. C32 fulleren kafesinin Hirsfield yükleri ve Fukui fonksiyon verileri	87
EK 7. C34 fulleren kafesinin Hirsfield yükleri ve Fukui fonksiyon verileri	88
EK 8. C36 fulleren kafesinin Hirsfield yükleri ve Fukui fonksiyon verileri	89
EK 9. C38 fulleren kafesinin Hirsfield yükleri ve Fukui fonksiyon verileri	90
ÖZGEÇMİŞ	91

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 10.1. CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) ile C_N ve C_M fulleren kafesinin iyonlaşma potansiyelleri, elektron ilgileri, dikey elektron ilgisi ve dikey ayrılma enerjisi	35
Çizelge 10.2. CAM-B3LYP/6-311++ ile C_N ve C_M fulleren kafesinin dipol momenti (Debye), ortalama polarize edilebilirlik (α), polarize edilebilirliğin anizotropisi ($\Delta\alpha$) ve ortalama birinci dereceden hiperpolarize edilebilirlik (β_0) G(d,p)	36
Çizelge 10.3. C20 fullerenin optimize enerjisi, yükü, çok katlılığı ve simetrisi, yükü, çeşitliliği ve simetrisi.....	38
Çizelge 10.4. C24 fulleren kafesinin optimize edilmiş enerjisi, yükü, çeşitliliği ve simetrisi	41
Çizelge 10.5. C26 fulleren kafesinin optimize edilmiş enerjisi, yükü, çeşitliliği ve simetrisi	44
Çizelge 10.6. C28 fulleren kafesinin optimize edilmiş enerjisi, yükü, çeşitliliği ve simetrisi	47
Çizelge 10.7. C30 fulleren kafesinin optimize edilmiş enerjisi, yükü, çeşitliliği ve simetrisi	50
Çizelge 10.8. C32 fulleren kafesinin optimize edilmiş enerjisi, yükü, çeşitliliği ve simetrisi	53
Çizelge 10.9. C34 fulleren kafesinin optimize edilmiş enerjisi, yükü, çeşitliliği ve simetrisi	56
Çizelge 10.10. C36 fulleren kafesinin optimize edilmiş enerjisi, yükü, çeşitliliği ve simetrisi	60
Çizelge 10.11. C38 fulleren kafesinin optimize edilmiş enerjisi, yükü, çeşitliliği ve simetrisi	65
Çizelge 12.1. HOMO-LUMO değerleri.....	72

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. (a) Elmas, (b) Grafit, (c) Fulleren.....	3
Şekil 3.1. C ₆₀ fullereni	6
Şekil 3.2. C ₇₀ fullereni	6
Şekil 3.3. Grafitin ısıtılması yöntemiyle fulleren üretim şeması.....	8
Şekil 3.4. Elektrik arkı şematik gösterimi	9
Şekil 3.5. Güneş ışını üreticileri şeması	10
Şekil 3.6. Soxhlet ekstraksiyonu şeması.....	12
Şekil 3.7. Mobil faz olarak toluenin kullanıldığı polistiren jel fazdan C60 ve C70'in ayrılması	13
Şekil 3.8. (a) Endohedral fulleren, (b) Ekzohedral fulleren, (c) Hetero fulleren.....	14
Şekil 7.1. İki atomlu molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağlılığı.	23
Şekil 7.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi	25
Şekil 10.1. (a) C20 fullereninin geometrisi, (b) Mulliken yükü, (c) ESP haritası ve (d) Moleküler orbital resimleri.....	39
Şekil 10.2. (a) C24 fullereninin geometrisi, (b) Mulliken yükü, (c) ESP haritası ve (d) Moleküler orbital resimleri.....	42
Şekil 10.3. (a) C26 fullereninin geometrisi, (b) Mulliken yükü, (c) ESP haritası ve (d) Moleküler orbital resimleri.....	45
Şekil 10.4. (a) C28 fullereninin geometrisi, (b) Mulliken yükü, (c) ESP haritası ve (d) Moleküler orbital resimleri.....	48
Şekil 10.5. (a) C30 fullereninin geometrisi, (b) Mulliken yükü, (c) ESP haritası ve (d) Moleküler orbital resimleri.....	51
Şekil 10.6. (a) C32 fullereninin geometrisi, (b) Mulliken yükü, (c) ESP haritası ve (d) Moleküler orbital resimleri.....	54
Şekil 10.7. (a) C34 fullereninin geometrisi, (b) Mulliken yükü, (c) ESP haritası ve (d) Moleküler orbital resimleri.....	58
Şekil 10.8. (a) C36 fullereninin geometrisi, (b) Mulliken yükü, (c) ESP haritası ve (d) Moleküler orbital resimleri.....	63

Şekil	Sayfa
Şekil 10.9. (a) C ₃₆ fullereninin geometrisi, (b) Mulliken yükü, (c) ESP haritası ve (d) Moleküler orbital resimleri.....	68
Şekil 11.1. Negatif izoyüzeylerin kapsadığı bölge (Mavi), Pozitif eşyüzeylerin kapsadığı bölge (yeşil)	69
Şekil 12.1. HOMO-LUMO gap değerleri karşılaştırması	72
Şekil 13.1. İyonizasyon potansiyeli ve elektron ilgisi değerlendirmesi	73
Şekil 14.1. Fullerenlerin durum yoğunlukları	75



SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
ϕ_{μ}	Atomik orbital
$C_{\mu i}$	Moleküler orbital açılım katsayısı
$\vec{E}$	Elektrik alan
$\bar{\alpha}$	Ortalama polarizebilite
D	Debye
DFT	Yoğunluk fonksiyonel teorisi
DOS	Durum yoğunluğu
E	Molekülün toplam enerjisi
EA	Elektron ilgisi
GAUSSIAN 16	Gaussian 16 paket programı
$\hat{H}$	Moleküler hamiltoniyen
HOMO	En yüksek dolu moleküler orbital
IP	İyonizasyon potansiyeli
LUMO	En düşük boş moleküler orbital
PES	Potansiyel enerji yüzeyi
$\Delta\alpha$	Anizotropik polarizebilite
E	Elektrik alan
Ψ	Moleküler orbital, dalga fonksiyonu
E_{B3LYP}	B3LYP enerjisi
E_e	Molekülün elektronik enerjisi
F_{ij}	Kuvvet sabiti
α_{ij}	Polarizebilite tensörü
β_{ijk}	Hiperpolarizebilite tensörü
ϵ_i	Tek elektron orbital enerjisi

1. GİRİŞ

Nanoyapılar en az bir boyutu yaklaşık 10^{-9} mertebesinde olan ve 10-100 atomdan oluşan maddesel yapıların genel adıdır. Bir saç telinin çapının yaklaşık olarak 100.000 nanometre mertebesinde olması, bir nanometre uzunlukta yan yana ancak 2-3 atomun konumlanabilmesi nano boyutların küçüklüğü hakkında fikir vermektedir.

Yaklaşık 100-1000 atomun bir araya gelmesi ile nano ölçekteki bir nesneyi oluşturmak mümkün olmaktadır. Nanoteknoloji, nano boyuttaki yapılarla ilgili bilimsel çalışmaların tümünü kapsamaktadır. Deneysel çalışmalar, nano boyutlardaki yapıların fiziksel özellikleri ile makro boyuttaki yapıların özelliklerinde farklılık olduğunu göstermektedir. Nano boyutlara yaklaşıldıkça maddelere ait birçok özel ve yararlı yeni özellikler ortaya çıkmaktadır. Momentum ve enerji gibi niceliklerin sürekli değil ancak belirli değerler alabildiği ve farklı yaklaşımlarla açıklanabilen olaylar nano boyutlardaki maddenin davranışlarının öngörülebilmesi için farklı kuramların ortaya çıkmasına yol açmıştır. Nano boyutlu malzemelerin mekanik, elektromanyetik ve lineer olmayan optik özelliklerine ait davranışların açıklanmasında klasik fizik kuramları yetersiz kalmıştır. Kuantum fiziğinin ortaya koyduğu kuramlar sayesinde bugün nano yapıların özelliklerini tanımlayabilmek mümkün olabilmektedir.

Maddeyi nanometre mertebesinde biçimlendirerek, maddeye kazandırılan yeni özellikler ile nano-ölçekte teknolojik aygıtlar ve malzemeler yapmak mümkün olmaktadır. Nanobilim, nanometre boyutlarındaki bu yeni davranışların kuantum kuramları ile anlaşılmasını sağlamaktadır. Nanoteknoloji, yeni nanoyapıların tasarlanması ve sentezlenmesi, nanoyapılara olağanüstü yeni özelliklerin kazandırılması ve bu özelliklerin farklı işlevlerde kullanmasını amaçlamaktadır.

Nanoteknoloji, içinde barındırdığı fizik, kimya, biyoloji gibi disiplinlerin geçmişten bugüne uzun çalışma süreleri sonunda ortaya koydukları temel yasaları referans alması yönüyle farklı disiplinlerin etkileşimlerinin çok güçlü olduğu bir alandır. Etki alanı gün geçtikçe artan nanoteknoloji, farklı disiplinlerdeki teorilerin ve kuralların nanometre ölçeğinde uygulanması esasına dayanmaktadır. Ünlü fizikçi Richard Feynman'ın 1959'da bir konferansta "There is plenty of room at the bottom (Aşağıda daha çok yer var)" başlıklı bir konuşması; nanobilim ve nanoteknolojinin başlangıcı olarak kabul edilmektedir.

Fullerenler, nanotüpler ve grafen gibi organik nanoyapılar genellikle bilim camiasından büyük ilgi görmektedir. Bunun temel nedeni, farklı bilimsel alanlarda pratik olarak çeşitli uygulamalara uygun özelliklere sahip olmasıdır. Bu organik nanoyapılar arasında fullerenler birçok farklı alanda harika özelliklere sahiptir. C60 fulleren'in Kroto ve arkadaşları fullerenlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek için çok sayıda teorik ve deneysel çalışma yapılmıştır [1]. Bu nedenle, yıllar boyunca birçok farklı fulleren teorik ve deneysel olarak karakterize edilmiştir [2-4].

Şu anda fullerenlerin fizik, tıp, malzeme bilimi ve biyoloji gibi modern bilim için geniş bir geliştirme uygulaması bulunmaktadır. Örneğin, organik güneş pilleri, süper kapasitörler, katalizörler ve süper iletken malzemeler gibi birçok alanda geniş uygulamaları vardır. Bu özelliklere ek olarak, Nano boyutlu ve termal olarak kararlı fullerenler, elektronik, algılama ve optik özelliklerinden dolayı elektronik, fotonik ve doğrusal olmayan optikte de geniş bir uygulama alanına sahiptir. Fullerenlerin tüm bu uygulama alanlarına sahip olmaları kendilerine has özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Örneğin yüksek elektron ilgisi, benzersiz geometrik yapıları, elektronik ve fizikokimyasal özellikleri fullerenlerin en önemli özelliklerinden bazılarıdır. Bu özellikler arasında yüksek elektron ilgisi en önemli özelliklerinden biridir. Bu özelliği sayesinde fazladan elektron çekme ve bağlı mono veya poli-anyon oluşturma yeteneğine sahip olabilir. Bu uygulamaların yanı sıra yapay fotosentez ve fotovoltaiik cihazlarda uygulama bulan nanoyapılardır [5,6].

Tüm teorik ve deneysel çalışmalara rağmen, fullerenlerin hakkındaki çalışmalarda hala birçok zorluk vardır [7]. Bu nedenle fullerenlerin teorik ve deneysel karakterizasyon çalışmaları halen son derece önemlidir. Bu çalışmanın amacı, C_N ve C_M ($N=20, 24, 26$ ve 28 ; $M=30, 32, 34, 36$ ve 38) fulleren kafeslerinin yapısal, elektronik ve doğrusal olmayan optik özelliklerini belirlemektir. Bu çalışmada C_N ve C_M fulleren kafeslerinin teorik hesaplama sonuçları verilmiştir. Bildiğimiz kadarıyla, bu fullerenlerin karşılaştırmalı bir çalışması henüz literatürde bildirilmemiştir. Bu fullerenlerin ayrıntılı yapısal, elektronik ve doğrusal olmayan optik özellikleri analizleri tez çalışmasında verilmektedir. C_N ve C_M fullerenlerin tüm izomerlerinin çeşitli spin çokluklarına göre simülasyonları Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) yapılmıştır. Son olarak, bu fullerenlerin Mulliken yükü, Durum Yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları hakkında detaylı bir çalışma sunulmuştur.

2. KARBON VE ALLOTROPLARI

Bir elementin atomlarının uzaysal formda farklı dizilimleri ile oluşan yapılarına allotrop atomlar denir.

Karbon atomunun doğal allotrop yapıları;

- Elmas
- Grafit

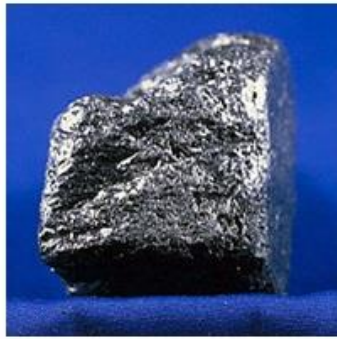
Karbon atomunun yapay allotrop yapıları;

- Grafen
- Fulleren

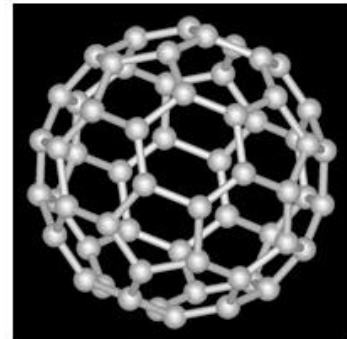
olmak üzere dört çeşittir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 2.1. (a) Elmas, (b) Grafit, (c) Fulleren

Allotropik yapılar aynı tür atomlardan oluşmuştur. Bundan dolayı bu yapıların kimyasal özellikleri benzerlik gösterirken fiziksel özelliklerinde farklılıklar bulunur. Elmasta karbon atomları düzgün dörtyüzlü düzen içinde birbirine bağlanmıştır. Bu yönüyle elmas sp^3 hibritleşmesi yaparak oluşmuş yüzey merkezli küp yapısındadır. Bağ açıları yaklaşık 109° dir. Elmasta bağ uzunlukları (C-C) 154 pm'dir. Karbon allotroplarından özkütlesi en büyük olan yapı elmadır ($d=3,51 \text{ g/cm}^3$). Grafitte karbon atomlarının hekzagonal düzende oluşturduğu katmanlar bulunur. Ardışık katmanlar arası uzaklık $3,35\text{\AA}$ dur. Karbon atomlarının grafitte sp^2 hibritleşmesi yaparak oluşturdukları bağ açıları 120° dir. Grafitin öz

kütlesi $d=2,25 \text{ g/cm}^3$ tür. Grafit elektriksel iletkenlik özeliği gösteren siyah renkte bir katıdır [8]. Grafen, grafitten alınan tek karbon atomu kalınlığındaki düzlemsel yapıya verilen isimdir. Fulleren C60, küresel yapıda konumlanmış altmış karbon atomundan oluşan küresel formda bir karbon alotropudur. C60 karbon atomlarının düzgün beşgen ve altıgen yapılar oluşturmasıyla konumlanmış küresel yapıdaki karbon alotropudur. C60 ilk kez 1985'te Richard Smalley, Robert Curl ve Harry Kroto tarafından inert bir gaz ortamında grafitin buharlaştırılıp yoğunlaştırılması ile elde edilmiştir.



3. FULLERENLER

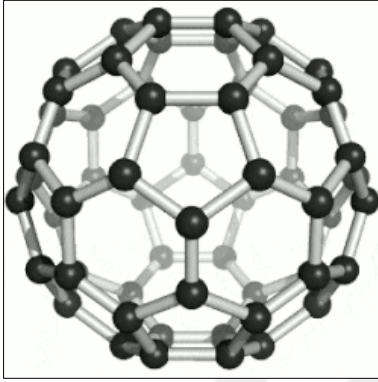
3.1. Fullerenlerin Tarihçesi

Yıldızlar arası ortamın spektrumundaki kaynağı belirsiz soğurum bantlarının açıklanması, fulleren türevlerinin keşfine yol açmıştır. Keşfedilen karbon kümelerinin kapalı kafes yapısında ve içlerinin boşluklu yapıda oldukları görülmüştür. Bu yapıların keşfi ile Kroto ve arkadaşları 1996 yılında Nobel Kimya ödülünü de kazanmışlardır. 1985 yılında fullerenler keşfedilmiş ancak fulleren yapıların ve özelliklerinin incelenmesi 1990 yılından sonra gerçekleştirilebilmiştir. Fulleren yapılardan biri olan C₆₀'ın makroskopik miktarda sentezlenerek ayrıştırılması 1990 yılında W. Krätschmer ve D. Huffman tarafından yapılmıştır. W. Krätschmer ve D. Huffman'ın iki grafit elektrot arasında elektrik arkı oluşturma sonucunda oluşan karbon isisi ile yapılan spektroskopik incelemelerde C₆₀ yapısının diğer fulleren yapılardan sayıca daha fazla olduğu görülmüştür.

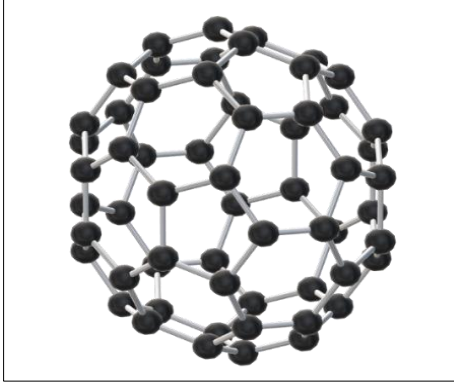
Fullerenlerin keşfedilmesinden önce, karbon yapılarının sp^2 hibritleşmesi ile grafit ve sp^3 hibritleşmesi ile elmas olmak üzere iki allotropunun varlığı biliniyordu. Bilim dünyası tarafından önemsenmemiş olmakla birlikte günümüzde "Fulleren" olarak bilinen yapılar hakkındaki öngörüler ilk olarak 1966 yılında D. E. H Jones ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Fulleren yapılar ile ilgili bilimsel makale ilk defa 1971 yılında Japon bilim insanı Eiji Osawa tarafından yayınlamıştır. Makalede karanülen bileşiğinin kafes yapıli bileşiklerin alt kümesi olduğu ve ikozahedral karbon geometrisinin kararlı olabileceği teorik olarak öngörülmüştür [8,9].

Robert Curl, Harry Kroto ve Richard E. Smalley 1985 yılında küresel biçimli karbon yapıların farklı bir türünü keşfettiler. C₆₀ olarak tanımlanan yapıda ana hekzagonal kafes 5 pentagon ile birleşerek yeterli eğrilikle kapalı bir küresel yapının oluşmasını mümkün kılmaktadır. C₆₀ molekülünün grafitin buharlaştırılması deneyleri sonucunda keşfedilmesi ile karbon biliminde yeni bir pencere açılmış oldu [10]. Bu keşif ile fullerenlerin herbiri farklı geometri ve karbon sayılarına sahip olmak üzere çok sayıda yeni fulleren üyeleri bulunmuştur. 1990 yılında fullerenlerle ilgili yapılan araştırmalarda güçlü lazer tekniğinden başka bir yöntem olan, karbon arkı ile grafitin buharlaştırılması tekniği kullanılarak da fulleren elde edilebileceği bulunmuştur. Bu yöntemde %90 oranında C₆₀ ve %10 oranında C₇₀ elde edilmiş olması ile çalışmalar hız kazanmıştır. Grafitin buharlaştırılması sonucunda

oluşan üründe küresel karbon yapılarının %75'i 60 karbonlu küresel yapılar, %23'ü 70 karbonlu küresel yapılardan, diğer kısmı ise bunlardan daha az ve daha çok sayıda karbon içeren fullerenlerden oluşmaktaydı. Yapısal özellikleri bakımından en iyi bilinen fulleren olan C₆₀' da karbon atomları sp² hibritleşmesi yaparak bağlanmıştır. C₆₀ 12 adet beşgen ve 20 adet altıgen yüzden oluşmuş yapıdadır. Fullerenlerin tamamında karbon atomları çift sayıda olup, kararlı yapıdaki atomlar altıgen ve beşgen düzlemlerden sadece üç komşuluğu olacak şekilde küresel yapıyı oluşturmaktadır. Fullerenler sayıca 20 ile 1000 arasında karbon atomu içeren yapılar olabilmektedirler.



Şekil 3.1. C₆₀ fullereni



Şekil 3.2. C₇₀ fullereni

3.2. Fulleren Üretiminde Kullanılan Yöntemler

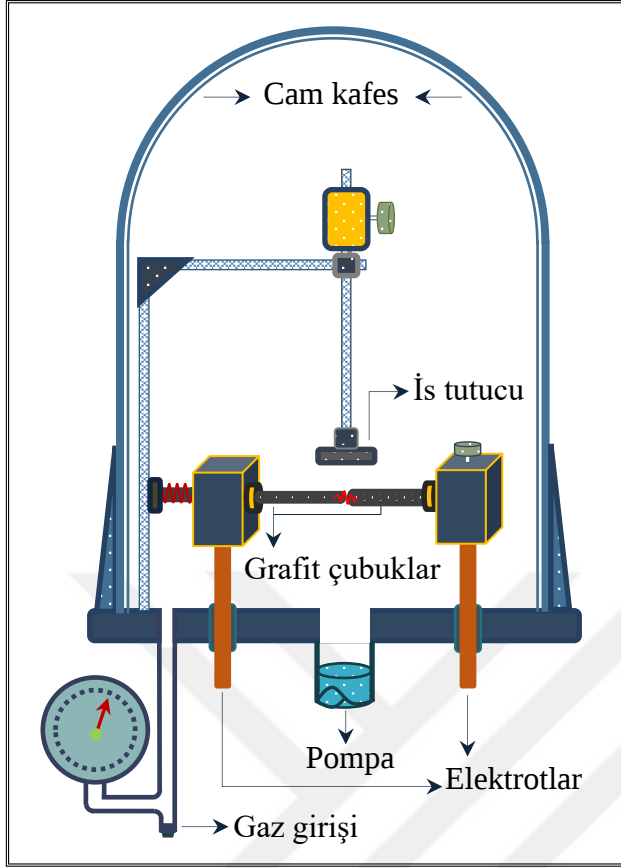
Karbon nanotüp ve beraberinde fullerenlerin sentezlenmesi amacıyla uzun yıllar süren çalışmalarda en uygun üretim yöntemleri belirlenmiştir. Yöntemlerden her biri farklı amaçlara göre şekillendirilmiştir. Düşük sıcaklıkta ve yüksek saflıkta üretim amacı, başlangıç maddesi grafit olan yöntemlerin artırılması üzerine yapılan çalışmalarla birçok

değişik yöntem ortaya konulmuştur. Katı hâlde karbondan ve gaz hâlde karbondan sentezleme şeklinde bir sınıflandırmaya gidilmiştir. Bu hallerin dışında kalan ve farklı isteklere cevap veren durumlar ise diğer sentezleme yöntemleri olarak belirtilmiştir. Bu yöntemlerde grafit asal gaz ortamında ark, lazer ya da başka bir yöntemle buharlaştırılır ve elde edilen buhar yoğunlaştırarak içerisindeki fullerenlerin saflaştırılması esasına dayanır. Bu yöntem buharlaştırma işlemindeki farklılıklara göre kendi içinde altı gruba ayrılır.

3.2.1. Rezistansla ısıtılan grafitten fulleren üretimi

Grafitin ısıtılması yöntemiyle makroskobik miktarda fulleren elde edilmesi için kullanılan tekniklerden ilkidir [9].

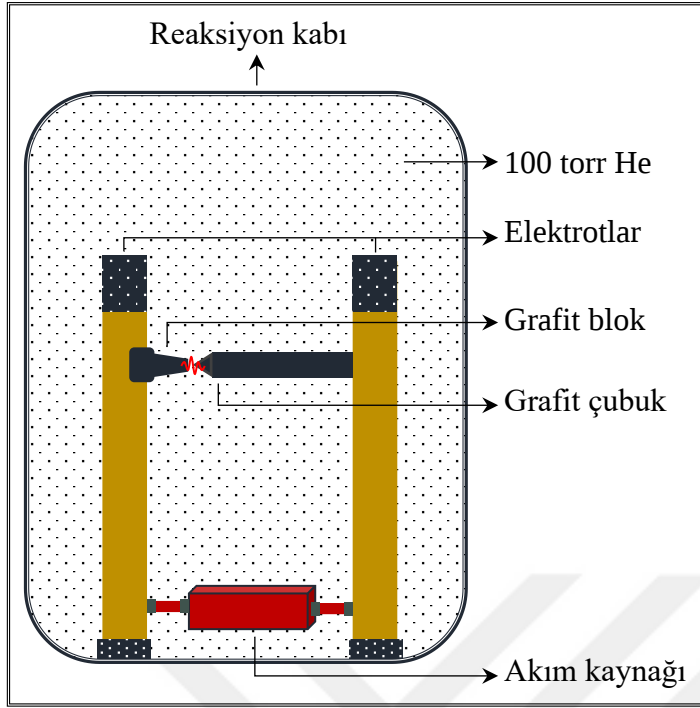
Bu yöntemle ait düzenek Şekil 3.3'te görülmektedir. Bu teknik vakum ortamında buharlaştırıcı etkisi ile şekilsiz karbon yapıları filmlerinin oluşmasına dayanmaktadır. Düzenekteki cam fanus karbon isini tutar. Cam fanusa bir pompa ve gaz sistemi entegre edilmiştir. Düzenek içinde silindirik biçimli grafit elektrotlar sabitlenmiş olarak bulunur. Grafit elektrotlardan birinin uç kısmı inceltilmiş sivri yapıda iken diğeri düzdür. Karbon isisi üretiminden önce düzeneğin içi helyum ile iyice yıkandıktan sonra 140 mbar helyum gazı ile doldurulması sağlanır. Grafit elektrotlara gerilim uygulanması ile elektrotlardan akım geçer ve elektrotlar arasında bir ark oluşması sağlanır. Sıcaklığın 2500–3000 °C'ye ulaşması ile oluşan fulleren dumanı düzeneğin üst kısımlarına doğru yükselir. Reaksiyon sonunda karbon isindeki fulleren yapılarının ekstrakte edilmesi gerekir. Bu yöntemle fulleren elde edilmesinde verim %10-15 civarındadır.



Şekil 3.3. Grafitin ısıtılması yöntemiyle fulleren üretim şeması

3.2.2. Elektrik arkı ile ısıtılan grafitten fulleren üretimi

Bu yöntemde grafit disk orta şiddetli bir lazer ile ısıtılır. Isınma esnasında grafit disk döndürülerek diskteki aşınmanın eşit olması sağlanır. Oluşan buhar yoğunlaştırılır ve saflaştırılır fakat bu yöntemle elde edilen fullerenlerin analiz için kullanılabilmesi için bu sistemin hiç durmaksızın on yıl çalışması gerekmektedir. Çünkü yöntemin verimi çok düşüktür. Bu nedenle de verimi yüksek yeni yöntemler geliştirilmiştir

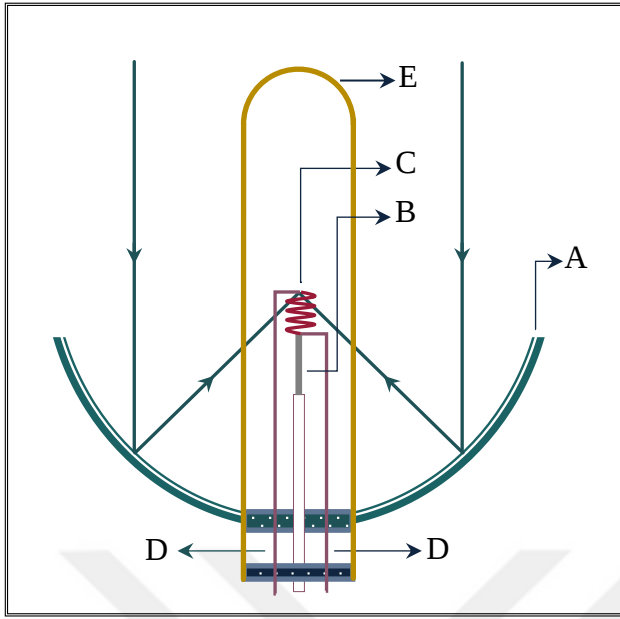


Şekil 3.4. Elektrik arkı şematik gösterimi

Makroskopik miktarda fullerene üretimi için geliştirilmiş olan ilk yöntemdir. 1990 yılında W. Krätschmer tarafından geliştirilmiştir. Sistem Helyum ile yıkanır ve doldurulur. Sonra gerilim uygulanarak grafit elektrotlardan gerilim geçmesi sağlanır ve ark oluşturulur. Sıcaklık 2500-3000 °C'ye ulaşır. Oluşan fullerene duman içinde cam fanusun üst kısmına taşınır ve buradan alınarak saflaştırılır (Şekil 3.4). Grafitin rezistanslı ısıtılması şeması

3.2.3. Güneş ışını üreticileri metodu

Smalley tarafından geliştirilmiştir. Güneş ışınlarının parabolik aynalarla toplanarak grafit elektrotun ucuna odaklanması esasına dayanır. Bu elektrot pyreks tüp içerisine yerleştirilmiştir ve sistemin ısı kaybını minimize etmek için grafit elektrot sarmal şeklinde tungsten ısıtıcı içerisine koyulmuştur (Şekil 3.5) Ayrıca sistem veriminin artması için inert gaz ile doldurulur. Karbon buharı pyreks tüpün üst kısmında biriktirilir ve içerisinde bulunan fullerene saflaştırılır. Sistemin verimi oldukça düşüktür [7,11].



(A) parabolik ayna, (B) grafit, (C) ısıtıcı, (D) izole edilmiş ısıtıcı, (E) cam tüp

Şekil 3.5. Güneş ışını üreticileri şeması

3.2.4. Yanma ile alev isi metodu

1991 yılında geliştirilen bu yöntem değişik oranlarda benzen/oksijen/argon ve helyum içeren gaz ortamlarında denenmiştir. Burada elde edilen fulleren verimi yöntemin gaz ortamına bağlıdır. En iyi fullerenler ise helyum ortamında elde edilmiştir. Ortamdaki gazın derişimi ve basıncı dahi verimde etkin rol almaktadır. Ortamdaki farklı gazların varlığı yine kirliliğe sebep olmaktadır. Bu nedenle yöntemin verimi düşüktür [7].

3.2.5. Grafitin indüktif ısıtılması ile fulleren üretimi

Bor nitrüre tutturulan karbon örneğinin direkt indüktif ısıtılması ile fullerenler elde edilir 2700°C da helyum atmosferinde fulleren içeren sis buharlaştırılır. Bu metot ile 1,00 gram grafitin buharlaştırılması ile 10 dakikada 80-120 mg arasında fulleren elde edilir. Bu yöntemde verim %8-12 arasındadır.

3.2.6. Yanma ile alev isinde fulleren eldesi

Alev isi kullanılarak fulleren türleri oluşturmak mümkündür [12]. Bunun için oksijen, benzen ve argon içeren ortamlarda alev isinde biriken fullerenler çalışılmıştır. Yöntemin verimi uygulamanın aşamalarına bağlıdır. Örnek olarak yaklaşık 20 Torr basınç altında %10

argon bulunan ortamdaki alev sıcaklığı yaklaşık 1500 °C iken ve C/O oranı 0,995 olduğunda elde edilen C60/C70 oranı diğer tekniklerde oluşan miktara göre değişiklik göstermektedir. Fullerenlerin üretiminin gerçekleştiği ortam soygaz içermelidir. Bu durum sağlanmadığında küçük karbon atomları ve diğer atomlar ile reaksiyona uğrarlar. Örneğin azot gazı ihtiva eden ortamda üretilen fulleren verimi düşüktür. Verimin en yüksek olduğu durum helyum gazı içeren ortamda gerçekleşir. Ayrıca kullanılan gazın konsantrasyonu da önemlidir. En yüksek fulleren verimi, ortam basıncının 140-160 mbar olduğu durumda gerçekleşir.

Düşük gaz C60 oluşumu engellemektedir. Yüksek gaz basıncı ise, karbon radikalleri oluşmasına neden olmakta böylece fulleren verimini düşürmektedir. Grafitin buharlaştırılması durumunda ortama eklenen gaza reaktif bileşenlerin eklenmesi, başka türlerin oluşmasına neden olabilir. Örnek olarak ortamda hidrojen gazının bulunması poliallenlerin oluşumuna neden olur. Klor gazının eklenmesi durumunda, düz zincirler yerine perklorürlenmiş halkalı yapıda bileşiklerin oluşmasına neden olur [13]. Bu durumda karbon isindeki fulleren verimi düşük olur.

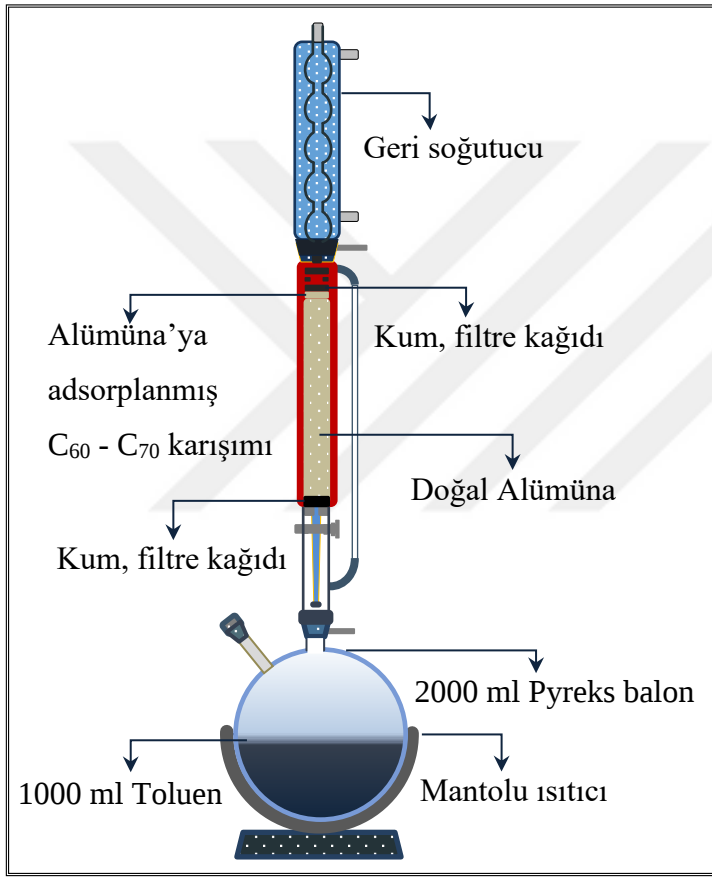
3.3. Fullerenlerin Ayrılması ve Saflaştırılması

Fulleren üretimi esnasında oluşturulan karbon isinin içeriği; çözünebilir fullerenler, molekül kütlesi yüksek fullerenler, nanotüpler ve başka karbon yapılardan, diğer kısmı ise düzensiz karbon yapılardan oluşur. Fullerenler karbon isinden süblimleştirme ya da ekstraksiyon ile ayrılır.

Fullerenlerin ilk ayrıştırılması süblimleştirme ile yapılmıştır [7]. Katı haldeki fullerenler yalnızca Van der Waals etkileşimi içinde olduklarından, moleküller arasında bulunan zayıf bağlar nedeniyle organik çözücülerde kolayca çözünebilirler. Fullerenlerin karbon isinden ayrıştırılması işlemi en çok organik çözücüler kullanılarak gerçekleştirilir [9]. Bu yöntemde isin organik çözücü aracılığı ile sıcakta geri akan yapının filtre edilmesi ya da soxhlet yöntemi kullanılarak ayrıştırılabilir. Daha az atık ürün olduğu için bu ayrıştırma işleminde toluen kullanımı yaygındır.

Daha az çözücü kullanarak süzme işlemine gerek olmadan fullerenlerin karbon isinden ayrıştırılması için kullanılan metot soxhlet ekstraksiyonudur. Ayrıştırma süresinin uzunluğu yüksek verimlilik sağlamaktadır [14]. İsten ayrılan fulleren karışımında, C60' tan C100' e

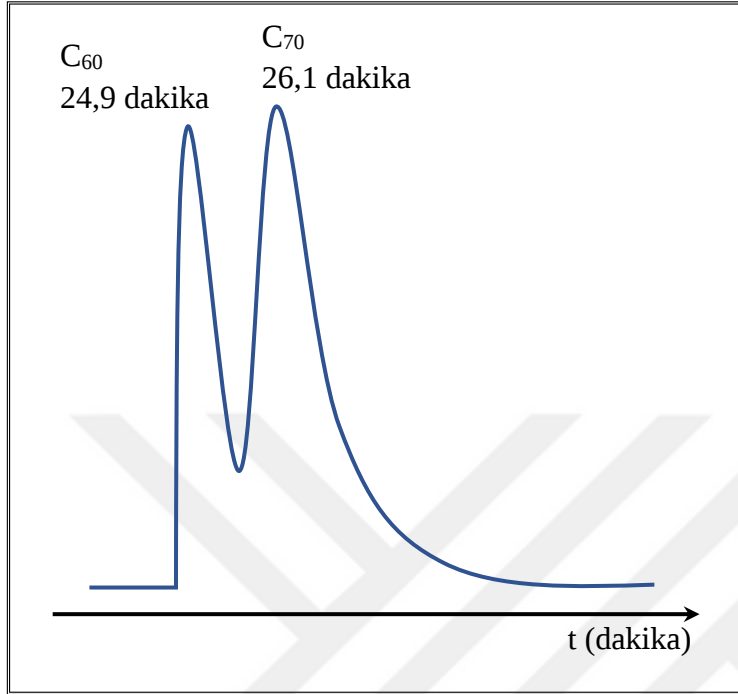
kadar olan fullerenler bulunur. Bu fullerenlerin de birbirinden ayrılması için kromatografik yöntemler kullanılır. Kromatografik olarak C60 ve C70' in karışımındaki bulunan farklı fullerenlerden ayrıştırılması için sabit faz için alümina ve hareketli faz için hekzan ya da hekzan/toluen karışımı kullanılması ile ayrışım yapılabilir. Bu şekilde ayrıştırmada çözücü madde ihtiyacı çok fazladır. Bu nedenle yeterli olmayan bir metottur. Üstelik büyük yapıli fullerenlerin tek aşamada ayrışması mümkün olmamaktadır. Bu yöntem Soxhlet ekstraksiyonu ile kromatografiyi kapsamaktadır. İlgili sistem Şekil 3.6'da görölmektedir.



Şekil 3.6. Soxhlet ekstraksiyonu şeması

Bu yöntemde fazla çözücüye ihtiyaç duyulmaz. Üstelik bu metot ile sürecin sürekli izlenmesi gerekli değildir [15,16]. Alümina ile soxhlet kromatografisi pahalı olmayan ve kısa süreli bir yöntemdir. Ancak bir miktar fulleren tersinmeyerek sabit faza absorbe olur [17]. Bundan dolayı sabit faz olarak fullerenler ile reaksiyon vermeyen bir materyal seçilmelidir. Polistrene jel bunun için uygun olan bir materyaldir. Sabit faz olarak polistiren jel hareketli faz olarak da toluenin kullanılması ile fullerenlerin ayrıştırılması yapılabilmektedir. Şekil 3.6'da C60 ve C70'in ayrılmasına ait kromatogram görölmektedir. Kolondan çıkan ilk ürün

C60 olmaktadır. C60' tan sonra elde edilen ürün C70' dir. Bu yöntemin kullanıldığı sistemde 1 günde 10,00 g örnekten fulleren ayrılması mümkündür [17].



Şekil 3.7. Mobil faz olarak toluenin kullanıldığı polistiren jel fazdan C60 ve C70'in ayrılması

Fullerenleri ayrıştırmanın başka bir yöntemi de HPLC ile fullerenleri ayırmaktır. C18 dolgu bir kolonda mobil faz olarak hekzan kullanılarak fullerenlerin ayrıştırılması yapılabilir. Hekzan tek başına ya da başka çözücülerle birlikte karışım halinde kullanılabilir. En uygun olan mobil fazlar HPLC ile C18 kolonda fullerenlerin ayrıştırılmasında toluen/MeCN (75:25), CH₃Cl/MeCN (60:40)' dır. HPLC özellikle büyük yapıli fullerenlerin ayrıştırılması için en uygun yöntemdir [12,13].

3.4. Fulleren Çeşitleri

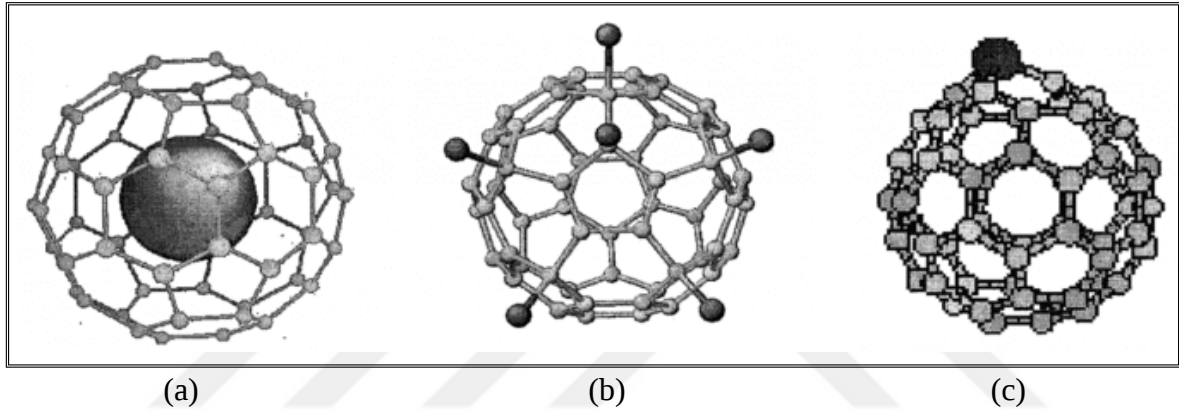
Fullerenler yapılarında farklı atom ya da elementin bulunup bulunmamasına göre, bulunuyorsa da bulunduğu konuma göre Katkısız Fullerenler ve Katkıli Fullerenler olmak üzere iki gruba ayrılır.

Katkısız fullerenler kafes yapısında sadece karbon atomları bulunduran fullerenler bu gruba dahil edilirler.

Katkılı fullerenler, yabancı atomun moleküldeki yerine göre üç farklı şekilde adlandırılmaktadırlar.

- Endohedral fullerenler
- Ekzohedral fullerenler
- Hetero fullerenler

Molekül yapısında veya kristal örgüde karbon atomundan farklı elementlerin atomlarını içeren fullerenler bu grupta incelenmektedir.



Şekil 3.8. (a) Endohedral fulleren, (b) Ekzohedral fulleren, (c) Hetero fulleren

3.5. Fullerenlerin Genel Özellikleri

Fullerenlerin genel özelliklerini karbonun diğer allotropu olan elmas ve grafitin yapısal özellikleri ile karşılaştırılmalıdır. Fullerenlerin özellikleri incelenirken fullerenler arasında en kararlı olması ile bilinen ve makroskopik ölçekte en fazla üretimi yapılabilen C₆₀ molekülünün özellikleri incelenmiştir.

Elmasta karbon atomları düzgün dörtyüzlü yapıdadır. Elmasta her bir karbon atomu sp^3 hibritleşmesi yapmaktadır ve kristal yapısına bakıldığında kovalent bağlı yüzey merkezli kübik yapıya ve 109° bağ açısına sahip olduğu bilinmektedir. Ayrıca elmasta C-C bağ uzunluğu 1,54 Å ve yoğunluğu 3,51g/cm³ ile karbon allotropları arasında en fazla yoğunluğa sahiptir.

Grafit hekzagonal düzende konumlanmış katmanlar halindeki karbon atomlarından oluşur. Bu katmanlar arasındaki uzaklık 3,35 Å'dur. Grafitte karbon atomları sp^2 hibritleşmesi

yapmışlardır ve bağ açıları 120° 'dir. Grafit iyi bir elektrik iletkenliğine sahiptir. Fullerenlerden biri olan C60 yapısına bakıldığında ise her bir karbon atomunun biri çift olmak üzere üç tane bağ yaptığı, bir C60 molekülünün 30 tane çift, 60 tane tek olmak üzere toplamda 90 tane bağ yaptığı görülmektedir. X-ışını kırınım sonuçlarına göre molekülün çapı $7,1 \text{ \AA}$; yaklaşık olarak 1 nm olup bir insanın tırnağının bir saniyede uzadığı miktar kadardır.

Molekül çapı büyük olduğundan kristal örgüde moleküller arasındaki mesafe de oldukça büyüktür. Dolayısıyla safsızlık moleküller arasındaki boşluklara kolaylıkla girebilmekte ve C60 saf kristal olarak büyütülmesini zorlaştırmaktadır. 1991 yılında Huffman C60 molekülünün tek kristalinin büyütülmesini sağlamıştır, örgü yapısının yüzey merkezli kübik yapı olduğunu hesaplamıştır (örgü sabiti= $10,04 \text{ \AA}$). C60 kristalinin yoğunluğu $1,7 \text{ g/cm}^3$ olup elmas ve grafitin yoğunluğundan oldukça azdır.

Hidrostatik basınç altında C60 yüksek sıkışabilirliğe sahiptir. Bu yönü ile grafitin altıgenlerinin dik doğrultudaki sıkışabilirliğine benzemektedir. 20 GPa basınca kadar C60 kristalinin yapısında faz geçişi gözlemlenmemiştir. Kristalin sıkışabilirliğinin molekül kafesleri birbirine temas etmeye başladığında azaldığı gözlemlenmiştir. Optik soğurum ve direnç ölçümleri, C60 molekülünün yalıtkan olduğunu göstermektedir. Fotoemiyon ölçümlerine göre ise gaz fazındaki C60 ile katı fazdaki C60 benzer spektrumlar vermektedir. Sonuç olarak C60 molekülünün katı ve gaz halindeki elektronik yapısı aynıdır. C60 molekülünün bant yapısı incelendiğinde ise en düşük bant aralığının $1,3 \text{ eV}$ olduğu hesaplanmıştır. Alkali metallerle katılan C60 ise iletken hale geçmekte iletim bandı yarıya kadar dolana kadar iletkenliği artmakta ve yarıdan itibaren tamamen dolana kadar azalarak yalıtkan hale geçmektedir. Rubidyum, Potasyum, Talyum gibi elementlerle katlandırılmış C60 kristalleri ise kritik sıcaklıklarda süperiletkenlik özelliği göstermektedir. Karbon allatroplarını karşılaştırmaya devam edecek olursak fullerenler, elmas ve grafitten daha kararsızdırlar. Bu kararsızlığın sebebi ise küresel yapıdaki kafes gerginliğidir. Fullerenlerin arasında bu kafes yapı gerginliğinin en az olduğu fulleren ise C60 molekülüdür. Bunun iki sebebi vardır:

1. İki hekzagonun birleştiği 6-6 bağlarının bir pentagon ile hekzagonun birleştiği 5-6 bağlarından kısa olmasıdır C60 molekülünün izole edilmiş pentagon kuralına (IPR)

uymasıdır. Yani bütün pentagonların etrafı hegzagonlar ile çevrilmiştir, bu da gerginliği azaltmıştır. İki pentagon halkanın birbirine asla değmemesi gerekir [18,19].

2. Fulleren molekülünün bağ uzunlukları fullerenlerin artan çapı ile çözünürlükleri azalmaktadır. Fullerenlerin çözünürlükleri mL çözücüde çözünen mg fulleren miktarı şeklinde ifade edilmektedir.

3.6. Fullerenlerin Kullanım Alanları

Fullerenler; kozmetik, tıp, astronomi, kimya, ilâçbilim, makine mühendisliği, fizik, malzeme bilimi, inşaat, optik ve enerji gibi birçok alanda uygulama bulan bir moleküldür. Fullerenler kafes yapısının elverişli olması ve katkılanabilirliğinin yanı sıra küre şeklinde olmaları ve net dipol momentlerinin bulunmamasından dolayı bazı bilimsel uygulamalarda yeri doldurulmayacak nitelikte malzeme görevi üslenmektedir.

Kısaca bazı uygulamalarına bakarsak; Küresel yapıları sayesinde iki yüzey arasında zıplayabilmelerinden faydalanarak nano-transistörler, hatta tek elektron transistörler yapmak veya tek elektron akımı elde etmek dahi mümkündür. Hidrojen depolamada veya yüksek enerjili pil yapımında kullanılmaktadır. İki ayrı malzeme arasında sürtünmeyi azaltıcı madde olarak da kullanılmaktadır.

Türevlendirilmiş bir fullerenin HIV virüsünün faaliyetlerini kısıtladığı gözlemlenmiş ve farmakolojik olarak kullanılmaktadır. Kozmetik olarak geliştirilen C60 içeren kremlerin cilt altına yerleşmiş zararlı UV ışınlarını ve kirli sigara dumanı gibi yapıları cilt altından yüzeye çıkardığı ve cilt altına oksijen ile aktif karbon taşıdığı gözlemlenmiştir. Fullerenlerin en etkin kullanımları fotovoltaiik hücre çalışmalarıdır.

4. MOLEKÜLER MODELLEME

Moleküllerin fiziksel özellikleri, kullanımlarını belirlemektedir. Bu nedenle moleküllerin fiziksel özelliklerini hesaplamak önemlidir. Moleküler modelleme; moleküllerin fiziksel özelliklerinin teorik metotların kodlandığı programların bilgisayar üzerinde çalıştırılarak hesaplanması olarak tarif edilebilir. Moleküler modelleme kullanılarak moleküllerin taban ve uyarılmış durumda geometrik (yapısal) parametreleri, elektronik enerji, dipol moment, moleküler orbital enerjileri, çizgisel ve çizgisel olmayan optik özellikleri, IR, Raman, UV ve NMR spektrumları gibi özellikleri hesaplanabilmektedir. Moleküler modelleme ile hesaplanan fiziksel büyüklüklerin fizik, kimya, biyoloji, malzeme bilimi, yer bilimleri, ilaç sanayi gibi birçok alanda geniş bir uygulama alanı mevcuttur [20,21].

Moleküler modellemede birçok hesaplama yöntemi vardır. Bu yöntemler iki ana grupta toplanır.

4.1. Moleküler Modellemede Kullanılan Metotlar

Deneyssel çalışma sonuçlarına ışık tutmak veya deneyssel çalışma yapılmadan önce olası sonuçları öngörmek amacıyla uygulanan hesaplama yöntemleri şunlardır:

- Moleküler Mekanik Yöntemler
- Elektronik Yapı Yöntemleri
- ❖ Yarı deneyssel yöntemler
- ❖ Ab initio yöntemler
- ❖ Yoğunluk Fonksiyonel Yöntemi

4.1.1. Moleküler mekanik metotlar

Moleküler mekanik yöntemleri, doğada belirlenebilen fizik yasaları ölçüsünde, kuantum mekaniğini kullanmaksızın, klasik fizik kanunlarına dayanarak moleküler özellik hakkında öngörde bulunur [22].

Moleküler mekanik (Kuvvet alanı) metotlarda moleküller kütle-yay sistemleri ile yapısal olarak eşdeğer olduğu kabul edilir; atomlar küre olarak kimyasal bağlar ise yay olarak ele alınır. Moleküldeki atomların etkileşimleri klasik fizik yasalarıyla tanımlanır ve moleküler

mekanik enerji ifadesi yazılır. Enerjinin türevlerinden diğer fiziksel büyüklüklerin hesaplanabilmesi için, enerji ifadesinin yazılması bütün hesaplama metotlarında önem arz etmektedir [7,14].

4.1.2. Elektronik yapı hesabına dayanan metotlar

Elektronik yapı yöntemlerinin esas amacı atomların ve moleküllerin elektronik yapılarını belirlemektir. Elektronik yapı yöntemleri, kuantum mekaniği ilkelerini kullanarak moleküle ilişkin enerji ve diğer parametreleri Schrödinger denklemini çözerek elde eder. Temelde elektronik yapı yöntemleri, moleküler orbitalleri atomik orbitallerin doğrusal bileşimleri olarak ifade ederek, çeşitli seküler determinantlar kurarlar. Bu determinantlardan birçok integraller oluşur. Çok küçük sistemler için dahi hesapların yapılabilmesi ve belli sonuçların elde edilmesi oldukça zordur. Bu nedenle elektronik yapı yöntemlerinde çözüm için bazı matematiksel ve fizikokimyasal yaklaşımlar kullanılır. Tüm bu yaklaşımlarda, elektronik dalga fonksiyonu ve elektronik enerjiler hesaplanır. Bu büyüklüklere dayalı olarak molekülün tüm fiziksel ve kimyasal bilgileri elde edilebilir.

5. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ (DFT)

Hesaplama metodu olarak bu çalışmada yoğunluk fonksiyonu teorisinin B3LYP varyantı kullanılmıştır. P. Hohenberg ve W. Kohn tarafından 1964 yılında önerilen yoğunluk fonksiyonu teorisi temel durumdaki bir molekülün dalga fonksiyonunu yerine molekülün elektron yoğunluğunu (ρ) kullanmaktadır [23]. Enerji fonksiyoneli ve temel durum yoğunluk verileri ile sistemin taban durum özellikleri öngörülebilmektedir. Kuantum mekaniksel yaklaşımda moleküller için Hamiltoniyen yazılırken çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesi ile karşılaştırıldığında büyük olduğu için çekirdek durgun olarak dikkate alınır. Bu yaklaşım Born-Oppenheimer yaklaşımı olarak bilinir. Kuantum mekaniksel olarak kapalı formdaki bir moleküle ait elektronik enerji,

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (5.1)$$

(5.1) denklemi ile ifade edilir.

Molekülün, toplam elektronik enerji (E_e), elektronların kinetik enerjisi (E^T), çekirdek-elektron etkileşimi ve çekirdekler arasındaki itme kuvvetinden kaynaklı potansiyel enerjisi (E^V), elektron-elektron etkileşme enerjisi (E^J), değiş tokuş ve korelasyon enerjisi ve diğer elektron etkileşimlerinden kaynaklı enerji (E^{XC})'dir. Aynı spine sahip elektronların etkileşme enerjisi değiş tokuş enerjisi ile ifade edilir. Bu durum kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrikliğinin bir sonucudur. Farklı spine sahip elektronların etkileşme enerjisi “korelasyon enerjisi” ile ifade edilir.

5.1. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

Dalga mekaniği temelli HF teorisi moleküller için uygun bir kinetik enerji ifadesi verebilmektedir. Ancak değiş tokuş enerjisi aynı durum geçerli olmamakta ve korelasyon enerjileri bu yöntemle hesaplanamamaktadır. Yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) ile değiş tokuş ve korelasyon enerjileri için yapılan hesaplamalar çok iyi sonuçlar vermektedir. Bu nedenle bir molekülün enerji ifadesi için tek başına HF veya tek başına DFT metodları yerine hibrit modellerin kullanılması ile daha doğru sonuçlar elde edilmektedir. Hibrit metodlar DFT'nin varyantları olarak adlandırılır ve bir moleküle ait toplam enerji, iyonizasyon

enerjisi, bağ uzunlukları gibi fiziksel büyüklükler DFT ve HF metodları ile daha iyi hesaplanabilmektedir. Değiş tokuş ve korelasyon enerjisi için A. Becke' nin önerdiği model

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF}E_{HF}^X + c_{DFT}E_{DFT}^{XC} \quad (5.2)$$

(5.2) denkleminde verilmiştir. Burada c sabit terimleri içerir. Örneğin B3LYP karma DFT modelinde değiş tokuş enerjisi ile korelasyon enerjisi,

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1\Delta E_{B88}^X + E_{VWN}^C + c_2(E_{LYP}^C - E_{VWN}^C) \quad (5.3)$$

(5.3) denklemi ile verilir. Denklemdaki c_0 , c_1 ve c_2 katsayıları deneysel sonuçlardan elde edilen sabitleri içerir. Bir moleküle ait toplam elektronik enerji ifadesi B3LYP modelinde,

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (5.4)$$

(5.4) denklemi ile verilir.

6. TEMEL SETLER

Moleküler orbital; moleküllerin atomlardan oluşması ve bir atomun farklı moleküler yapılarda benzer özellikler göstermesinden dolayı atomik orbitallerin çizgisel toplamı olarak yazılabilmektedir. Bu çalışmadaki hesaplamalarda atomik orbital seti olarak 6-311G(d,p) temel seti kullanılmıştır. Bu kısım atomik temel setler hakkında bilgiler içermektedir. Bir ψ_i moleküler orbitali, ϕ_μ atomik orbitallerin lineer toplamı olarak

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_\mu \quad (6.1)$$

(6.1) denklemi ile verilir. Deklemdeki $c_{\mu i}$ moleküler orbital katsayılarını ifade eder. ϕ_μ atomik orbitalleri ise temel fonksiyonlar olarak adlandırılır. Temel fonksiyonlar için çok sayıda ifade bulunur. Çokça kullanılan fonksiyonlardan biri

$$g(\alpha, \vec{r}) = c x^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (6.2)$$

(6.2) denklemi ile verilen verilen Gaussian tipi atomik fonksiyonlardır. Burada foksiyonun genişliğini α sabiti belirler, c sabiti α , l, m ve n ile bağımlıdır. s, p_x , ve d_{xy} orbitallerini ifade eden ilkel gaussian tipi fonksiyonlardan bazıları;

$$g_s(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha^2 r^2} \quad (6.3)$$

$$g_y(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} y e^{-\alpha^2 r^2} \quad (6.4)$$

$$g_{xy}(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{1/4} x y e^{-\alpha^2 r^2} \quad (6.5)$$

(6.3), (6.4) ve (6.5) denklemleri ile ifade edilir. Sınırlandırılmış gaussianlar ise;

$$\phi_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (6.6)$$

(6.6) denklemi ile verilmektedir. Burada $d_{\mu p}$ ' ler herhangi bir temel set için belirlenen sabitlerdir. Bir moleküle ait moleküler orbital dalga fonksiyonu;

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (6.7)$$

(6.7) denklemi ile ifade edilir.

Dalga fonksiyonu veya bir moleküler orbital ile yapılan hesaplamada ortaya çıkan temel problem her bir orbital için $c_{\mu i}$ lineer açılım katsayılarının hesaplanmasıdır. Atomik orbitaller için önerilen çok sayıda temel set vardır. Herhangi bir atom için minimal temel setler gerekli olduğu kadar temel fonksiyon içerir.

Örnek olarak hidrojen ve karbon atomu için;

H: 1s

C : 1s, 2s², 2p_x, 2p_y, 2p_z orbitalleri minimal durumdadır.

Split valans temel setlerde her bir valans orbitaline karşılık olan fonksiyon sayısı minimal temel setlerin katları şeklinde ifade edilir.

Örneğin hidrojen ve karbon atomu için;

H: s, 1s'

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

orbitalleri için minimum temel setin iki katı alınmıştır. Burada gösterilen üs indis işaretli ve işaretli olmayan orbitallerin büyüklükleri birbirlerinden farklıdır. Polarize temel setler her bir atom için bir üst virtuel orbitali gözönünde bulundurur. Örneğin hidrojen için s orbitaline ek olarak p orbitali, karbon için s ve p ile birlikte d orbitali de hesaba katılır. Hesaplamalarda kullandığımız 6-311G(d,p) temel seti bir Pople tipi temel settir. 6- 311G(d,p) gösteriminde, 6 rakamı dolu orbitaller için altı tane Gaussian tipi orbital kullanıldığını belirtir. 311 yazılımı ise valans orbitallerinin üç'e yarıldığını ve iç valans orbitalinin 3 tane Gaussian tipi orbitalden, orta ve dış valans orbitallerinin ise 1'er tane Gaussian tipi orbitalden oluştuğunu belirtir. İfadedeki (d,p) sembolü ise, hidrojen atomu için p orbitalinin karbon atomu için ise d orbitalinin dikkate alındığını belirtmektedir [21,24,25].

7. GEOMETRİK OPTİMİZASYON

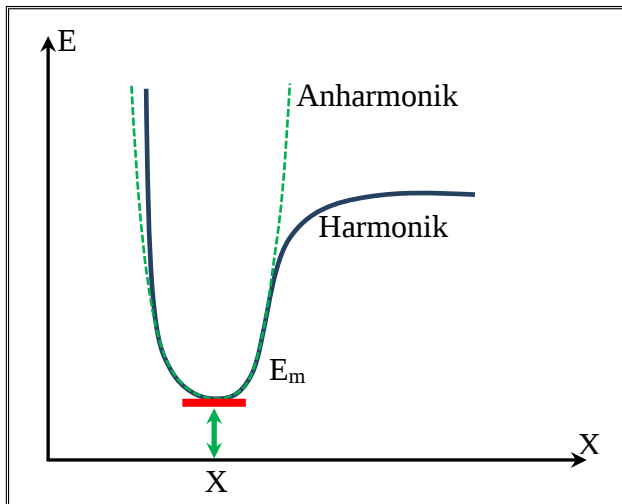
Bu bölümde moleküllerin denge durum geometrilerinin hesaplanma yöntemi belirtilecek. İncelenecek olan yöntem “gradyent optimizasyonu” veya “kuvvet alanı metodu” olarak ifade edilmektedir. Moleküler sistemin geometrisi belirli bir durumunda iken diğer fiziksel büyüklükler ile ilgili hesaplamalar yapılır. Bir molekülde meydana gelen yapısal değişimler molekülün enerjisini ve diğer fiziksel büyüklüklerini etkiler. Bir molekülün enerjisinin atomik koordinatların değişimine göre çizimi "potansiyel enerji yüzeyi (PES)" olarak tanımlanır. Bir molekülün denge konumundaki geometrisi, potansiyel enerji yüzeyi veya potansiyel enerji eğrisinde minimum enerjili noktalar yardımıyla bulunabilir. Örneğin iki atomlu bir molekül için bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerjinin grafiği Şekil 7.1’de gösterildiği gibi verildiğinde minimum enerjili (E_m) noktanın koordinatı X_m ile gösterilir. Grafiğin harmonik kısmı Hooke yasası ile ifade edilir.

$$E = E_m + \frac{1}{2}G(x - x_m)^2 \quad (7.1)$$

Denklem (7.1)’ de G “kuvvet sabiti” olup enerjinin konuma (x) göre ikinci türevi ile belirlenir. Kuvvet sabiti,

$$\frac{d^2E}{dx^2} = G \equiv k \quad (7.2)$$

(7.2) denklemi ile ifade edilir.



Şekil 7.1. İki atomlu molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağlılığı [14]

Çok atomlu bir molekülde Hooke yasası,

$$E = E_m + \frac{1}{2}(\underline{x} - \underline{x}^m)^+ G(\underline{x} - \underline{x}^m) \quad (7.3)$$

(7.3) denklemi ile ifade edilir. (7.3) denklemi daha açık olarak;

$$E = E_m + \frac{1}{2}([x_1 - x_1^m], [x_2 - x_2^m], \dots) \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots \\ G_{22} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 - x_1^m \\ x_2 - x_2^m \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (7.4)$$

(7.4) denklemi ifade edilir. Burada $(\underline{x} - \underline{x}^m)$ koordinatları yer değiştirme vektörüne ait elemanlardır. G ise Hessian matrisi olarak ifade edilir ve elemanlarını köşegen ve köşegen dışı etkileşen kuvvet sabitleri oluşturur. Hessian matrisinin elemanları,

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial x_2^2} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots \\ G_{22} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad (7.5)$$

(7.5) denklemi ile ifade edilir.

Moleküllerin geometrik optimizasyonunun amacı, atomlara ait $x_1^m, x_2^m, \dots$ konumlarının minimum enerjili noktalarını bulmaktır. Önce enerjinin gradyenti hesaplanır ve

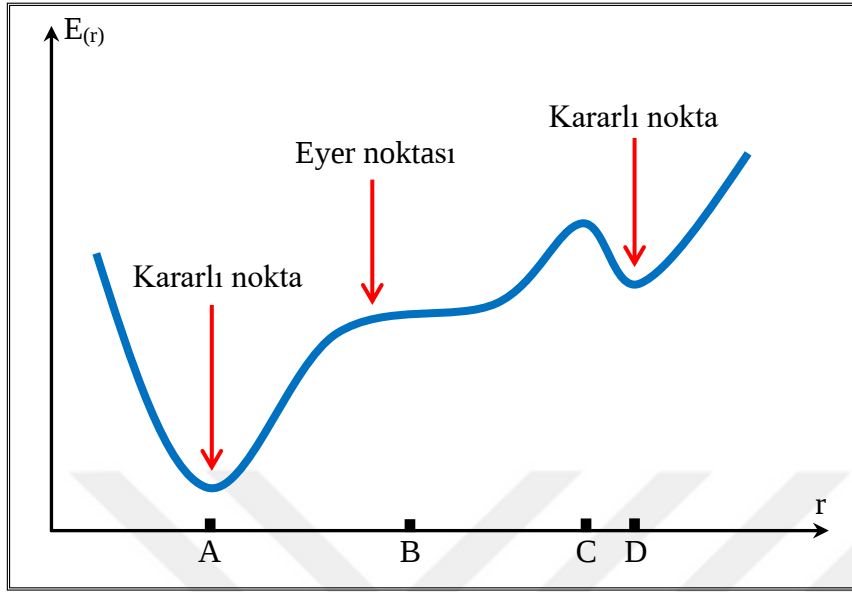
$$\langle g \rangle = g\left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots\right) \quad (7.6)$$

(7.6) denklemi gradyent vektörü olan g oluşturulmuş olur. Diğer aşama ise gradient vektörünün sıfır olduğu noktaların bulunmasıdır.

$$\langle g \rangle = (0, 0, \dots) \quad (7.7)$$

Denklem (7.7) kullanılarak molekülün denge konumundaki geometrisi yani minimum enerjili geometrisi bulunur. Şekil 7.2’de bir molekül için iki boyutta potansiyel

enerji yüzeyi (PES) verilmektedir. PES'te birçok maksimum ve minimumlar görülmektedir.



Şekil 7.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi [26]

Bundan sonra optimizasyon denildiğinde minimizasyondan bahsetmiş olacağız. Enerjinin birinci türevi yani gradyenti minimumlarda ve eyer noktalarında sıfırdır. Kuvvet gradyentin negatifi olduğu için bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Gradyent vektörü g 'nin potansiyel enerji yüzeyinde sıfır olduğu noktalara “kararlı noktalar” denilir. Başarıyla gerçekleştirilen geometri optimizasyonları kararlı noktaları bulmayı hedeflemektedir. Bir molekülün geometri optimizasyonu yapılırken öncelikle tahmini bir geometrinin koordinatları girilir ve optimizasyon süresince PES dolaşılır. Bir noktada enerji ve gradyenti hesaplanır ve hangi yöne doğru ne kadar gidileceğine karar verilir. Potansiyel enerji grafiğinde gradyent eğimin dikliğini verdiği kadar, yüzey boyunca mevcut noktadan enerjinin çok hızlı düştüğü noktayı da vermektedir. Optimizasyon algoritmalarının çoğu moleküler enerjinin ikinci türevinden kuvvet sabitleri matrisi Hessian'ı da hesaplar veya tahmin eder. Potansiyel enerji yüzeyinin eğriliğini tanımlayan kuvvet sabitlerinin hesabı optimizasyonda bir sonraki aşamanın belirlenmesinde yardımcı olur. Hesaplanan geometride g vektörü sıfır ve bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir bir değerde ise optimizasyon tamamlanmış olur. Optimizasyonu yapılan hesaplamalar matris ile ifade edilirler [21,24,26].



8. ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLER

Çizgisel olmayan optik (NLO), lazer ışığı gibi kuvvetli bir ışığın varlığında maddelerin optik özelliklerinin değiştirilmesi nedeni ile meydana gelen olayların incelenmesi bilimidir. Çizgisel olmayan optiğin en çarpıcı örneklerinden birisi frekansın ikiye katlanması (ikinci harmoniğin elde edilmesi) olayıdır. Bu olay optik bilgilerin kaydedilmesi için yakın infrared lazer ışığının mavi ışığa dönüştürülmesi sırasında kullanılır. Odaklanmış ışığın kesit alanı ışığın dalga boyu ile orantılı olduğu için, ikinci harmoniğin oluşturulması optik disklerin bilgi depolama kapasitesini artıracaktır.

Bunun gibi çizgisel olmayan optik olaylar kullanılarak, yeni ışık dalga boyları elde eden frekans karıştırıcıları, lazer ışınının genlik ve fazını kontrol eden ışık modülatörleri, optik anahtarlar, optik mantık devreleri, optik bilgi depolama, optik sınırlayıcılar, görüntü ve diğer bilgilerin farklı biçimde işlenmesi gibi optiksel aletler yapmak mümkündür. Bir maddenin üçüncü dereceden çizgisel olmayan optik özelliği, ışığın ışık ile kontrol edilmesine olanak sağlar. Üçüncü dereceden alınganlığı büyük olan bir madde, üzerinden geçen ışığın şiddeti ile orantılı kırılma ve soğurma indisine sahiptir. Bu tür maddelerden yapılan aletlerin insan gözünün veya optoelektronik sensörlerin zararlı ışıklardan korunması gibi birçok uygulamaları vardır. Bu tür maddeler optik işlemcilerde, optik depolama uygulamalarında veya optik haberleşmede kullanılan yüksek hızlı modülatörlerde de kullanılabilirler.

Bu çizgisel olmayan optik aletler işlemlerin paralel olarak çok yüksek hızlarda gerçekleşmelerini sağlarlar. Bu tür uygulamalarda kullanılabilecek malzemelerin yapılabilmesi, yeni maddelerin üçüncü dereceden çizgisel olmayan optik özelliklerinin incelenmesini çok popüler bir araştırma konusu yapmaktadır. Cam, sıvı ve katı formundaki birçok madde optik özellik gösterir, fakat bu özelliklerin küçük olduğu durumlarda optik etkinin görülebilmesi için çok kuvvetli lazer ışınlarına gerek vardır.

Birçok optik uygulamalarda kuvvetli lazer ışını kullanılmadığı için, kuvvetli NLO özellik gösteren malzemeler bulunmalıdır. Maddelerin NLO özellikleri atomik ve moleküler yapıların elektronik yapılarına ve maddedeki simetri ve geometrik düzenlemeye bağlıdır. Bu nedenle literatürdeki NLO malzemelerin çok geniş bir uygulama alanı vardır. Nanoyapılar günümüzdeki en popüler malzemelerdir. İlgi alanı 1-100 nm boyutlarını kapsayan ve mikroskopik yapılar ile moleküler yapılar arasında bulunan nanoyapılar elektronikten

kimyaya ve fiziğe, tüm temel bilim dallarını kapsayarak disiplinlerarası kimlik kazanan, geleceğin teknolojisinin yapı taşlarıdır. Nanoboyutlara inildiğinde madde makro boyutlardan çok daha farklı optiksel özellikler kazanmaktadır. Bunun, kullanılan ışının dalga boyu ile nanoyapıların boyutlarının birbirlerine yakın oluşundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Nanofotonik yapılar ve fotonik kristaller kullanarak madde ile elektromanyetik dalgaların etkileşmesi kontrol altına alınabilir. Bu etkileşimi moleküler seviyeye taşıyarak, tek bir molekül ile nanofotonik teknolojiler geliştirmek mümkün olabilir. Bu etkileşim ile tek molekül hassasiyetinde sensör yapılmasını sağlanabilir. Bu tür bir aygıtın özellikle moleküler biyoloji ve nanotıp bilimlerinde önemli uygulamaları olabilir. Biyoteknoloji uygulamalarının yanında moleküler bilgisayarların “giriş-çıkış” sorunlarını da nanofotonik teknolojiler kullanarak, çözmek mümkündür.

Fullerenler ve metal fullerenler NLO özellikleri çok çalışılan nanoyapılardandır. Malzemenin optiksel tepkisinin mekanizmasını anlayabilmek için femtosaniye duralılık gerektiren ultrafast spektroskopi tekniklerine gereksinim vardır. Organik materyaller hızlı bilgi erişimi ve optiksel depolama uygulamaları için önemli materyallerdir. Çizgisel olmayan organik materyaller, içerisinde ışık dalgalarının etkileşebildiği materyallerdir.

Organik materyallerde optik özellikler polarizebilite ile belirlenir. Bir atom veya molekülün polarizebilitesi, çekirdek ve elektronların kararlı durumlarından ne kadar kolayca yer değiştirebildiklerinin bir ölçüsüdür. Bir atom veya molekülde kolaylıkla yer değiştiren elektronlar çekirdekten en uzakta olan valans elektronlarıdır. Bu nedenle valans elektronlarının polarizebiliteye çok büyük katkısı vardır. Bir malzemeye dış elektrik alan (E) uygulandığında doğrusal olmayan optik özellikleri ortaya çıkar. Uygulanan dış E alanı altında molekülün polarizebilitesi aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$P_i = \mu_i + \varepsilon_0 \left(\alpha_{ij}^{(1)} E_j + \beta_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \gamma_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \right) \quad i, j, k, l = x, y, z \quad (8.1)$$

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

Çizgisel olmayan optik özellikler hesaplanırken, ortalama statik polarizebilite için denklem (9.7), anizotropik polarizibilite için denklem (9.8) ve toplam statik hiperpolarizebilite için denklem (9.12) kullanılır.

NLO Elektronların elektrik alana gösterdikleri tepki olarak ifade edilen maddenin optik özellikleridir. Madde üzerine gönderilen ışığın elektrik alan vektörü o maddeyi kutuplar ve bir atom veya molekülün polarizebilitesi ise çekirdek ve elektronların denge durumlarından ne kadar kolayca yer değiştirebildiğinin bir ölçüsüdür. Bu maddenin elektriksel bir karakteristiğidir. İzole edilmiş bir molekülün uygulanan bir dış elektrik alana karşı verdiği tepki molekülün dipol momentinin yeniden şekillenmesine sebep olur. Uygulanan elektrik alan zayıf olduğunda moleküler polarizebilite dikkate alınırken, elektrik alan şiddetli olduğunda çizgisel olmayan etkiler önemli bir hal alır ve birinci dereceden hiperpolarizebilite, çizgisel olmayan optik özellikleri temsil eder. Bir molekülün çizgisel olmayan optik özelliklerini değiştirmek yani arttırmak mümkündür. Molekülün çizgisel olmayan optik özelliklerini artırmanın bir yolu konjuge n bağları ile molekülün uzunluğunu arttırmaktır. Molekülde konjugasyonun artması çizgisel olmayan optik özelliklerde bir artışa yol açar. Çizgisel olmayan optik özelliklerini artırmanın diğer bir yolu ise molekül uçlarına donör-akseptör grubu bağlamaktır. Böylece molekül üzerindeki π - elektron bulutunun delokalizasyonu artarsa, moleküllerin polarizebilite değeri artar [27].



9. HESAPLAMA YÖNTEMİ

Bu çalışmanın tamamında Gaussian 16 kodu ile DFT hesaplamaları yapılmıştır [6]. DFT hesaplamalarında, tüm hesaplamalar için fonksiyonel olarak B3LYP [8,9,28,29], CAM-B3LYP fonksiyoneli kullanıldı [30,31]. Hesaplamalarda 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setlerinin yukarıdaki fonksiyonellerle kombinasyonları kullanılmıştır.

Hesaplamaların ilk adımında, her fulleren kafesinin tüm izomerlerinin geometrik optimizasyonu B3LYP/6-311G(d,p) hesaplama metodu ile yapılmıştır. Tüm fulleren kafeslerinin geometrileri, Mitsuho Yoshida tarafından oluşturulan Fullerene Structure Library'den alınmıştır [32]. Potansiyel enerji yüzeyindeki geometrilerin kararlılıklarını kontrol etmek için aynı seviyede harmonik titreşim frekansları da hesaplanmıştır. Her fulleren kafesinin en kararlı yapısının optimizasyon hesaplamaları sonucunda elektrostatik potansiyeller ve HOMO, LUMO grafikleri aynı hesaplama metodu ile görselleştirildi. Son olarak, 6-311++G(d,p) temel seti ile kombinasyon halinde CAM-B3LYP fonksiyoneli, doğrusal olmayan optik özellikler, iyonizasyon potansiyelleri ve elektron ilgileri, mulliken atomik yük, durum yoğunluğu ve fukui fonksiyonu hesaplamalarında kullanıldı.

Fulleren kafesinin kararlılığını yansıtan diğer önemli özellikleri ise sahip oldukları iyonizasyon potansiyelleri (IP'ler) ve elektron ilgileridir (EA'ler) [33-35]. Burada, IP'ler ve EA'lar, en kararlı, yüklü saf ve fullerenlerin toplam enerjilerinden hesaplanmıştır. Dikey iyonlaşma potansiyeli, nötr bir fulleren kafesi ile katyonunun enerji farkı (temel durumun geometrisi ile) dikkate alınarak elde edilir. İyonize kafesler nötrün temel durumu ile aynı geometriye sahipse, iyonlaşma enerjisi dikey iyonlaşma potansiyeline (VIP) karşılık gelir. Katyonun temel durumu ile nötrün temel durumu arasındaki enerji farkını adyabatik iyonlaşma potansiyeli (AIP) olarak adlandırıyoruz. Böylece dikey iyonlaşma potansiyeli her zaman adyabatik iyonlaşma potansiyelinden daha büyüktür ve aralarındaki enerji farkı yapısal gevşemeden kaynaklanan enerji kazancını gösterir. Bu çalışmada, fulleren kafes boyutuna karşı adyabatik iyonlaşma potansiyelini değerlendirdik.

$$IP=E(\text{optimize edilmiş katyon})-E(\text{optimize edilmiş nötr}) \quad (9.1)$$

Elektron ilgisi, izole edilmiş atoma bir elektron eklendiğinde elde edilen enerjidir. Bu çalışmada, yüklü saf ve fulleren kafeslerin en düşük enerjili izomerleri için elektron ilgisi

(E_{Ad}) için adyabatik değerler hesaplanmıştır. Nötr-anyon enerji farkları, enerji farkları takip edilerek değerlendirilmiştir. Adyabatik elektron ilgisi şu şekilde belirlendi:

$$E_{Ad}=E(\text{optimize edilmiş nötr})-E(\text{optimize edilmiş anyon}) \quad (9.2)$$

Dikey elektron ilgisi (E_{vert}), anyonun temel durumu ile anyonik geometriye sahip nötr kümenin enerjisi arasındaki enerji farkıdır.

$$E_{vert}=E(\text{optimize edilmiş nötr})-E(\text{optimize edilmiş nötr geometride anyon}) \quad (9.3)$$

Dikey ayrılma enerjisi (VDE), geometrisini değiştirmeden anyonik fulleren kafeslerinden bir elektronu çıkarmak için gereken enerjidir. Optimize edilmiş anyonik durumda ve optimize edilmiş anyonik durumdaki geometriyi değiştirmeden nötr durum arasındaki enerji farkı olarak tanımdan hesaplanmıştır.

$$VDE=E(\text{optimize edilmiş nötr geometride anyon})-E(\text{optimize edilmiş anyon}) \quad (9.4)$$

Malzemelerin elektriksel özelliklerinin belirlenmesi, kuantum hesaplamaları için kubitlerden organik fotovoltaiik cihazlara kadar çeşitli uygulamaları nedeniyle önemli bir ilgi kaynağı olmuştur. Bu durumdan dolayı fullerenlerin lineer olmayan optik özelliklerinin belirlenmesi de önemlidir. Teorik olarak, (hiper)polarizebilite hesaplamaları yapmak, fullerenlerin gelecekteki çalışmaları için veri sağlayacaktır. Zayıf ve homojen elektrik alanında bir sistemin enerjisi olarak tanımlanabilir [36].

$$E = E^0 - \mu_\alpha F_\alpha - \frac{1}{2} \alpha_{\alpha\beta} F_\alpha F_\beta - \frac{1}{6} \beta_{\alpha\beta\gamma} F_\alpha F_\beta F_\gamma - \dots \quad (9.5)$$

Burada E^0 elektrik alanı olmayan durumdaki moleküler toplam enerjidir ve F_α , α yönü boyunca elektrik alan bileşenidir. μ_α , $\alpha_{\alpha\beta}$ ve $\beta_{\alpha\beta\gamma}$ sırasıyla dipol, polarizebilite ve birinci hiperpolarizabilite kavramlarını ifade eder. Dipol (μ), ortalama polarizebilite ($\bar{\alpha}$), anizotropik polarizabilite ($\Delta\alpha$) ve ortalama hiperpolarizebilite (β_0) aşağıda şekilde tanımlanır;

$$\mu^2 = \mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2 \quad (9.6)$$

$$\bar{\alpha} = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})/3 \quad (9.7)$$

$$\Delta\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2 + \alpha_{zx}^2) \right]^{1/2} \quad (9.8)$$

$$\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} \quad (9.9)$$

$$\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx} \quad (9.10)$$

$$\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy} \quad (9.11)$$

$$\beta_{tot} = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2} \quad (9.12)$$

$$\beta_0 = \left[(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{yzz})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yyz})^2 \right]^{1/2} \quad (9.13)$$

Genel olarak Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) haritalarının temel amacı, hesaplanan sistemin yük dağılımını açıklamaktır. Bu hesaplamada çekirdeğin özellikleri ve elektrostatik potansiyel enerjinin doğası gereği bir harita oluşturulur. Bu görselleştirmeler, polarite, elektronegatiflik ve benzer özellikler gibi kavramları tartışmak için kullanılır. Bu haritalar, hesaplanan yapının erişilebilir tüm yüzeyi üzerinden örneklenir. MEP'lerin üç boyutlu izo-yüzeyleri, elektron yoğunluğunun bir yüzeyi üzerine bindirilmiş elektrostatik potansiyelleri gösterir. Negatif elektrostatik potansiyelli bölgeler kırmızı ile gösterilirken, pozitif elektrostatik potansiyelli bölgeler mavi olarak gösterilmektedir [37].

Fukui fonksiyonu, kavramsal yoğunluk fonksiyonel teorisinde önemli bir kavramdır. Reaktif bölgenin tahmininde yaygın olarak kullanılmaktadır. Fukui fonksiyonu, nicel yapı-aktivite ilişkilerinde tanımlayıcı olarak kullanılır. Fukui fonksiyonları aşağıdaki denklemlerle hesaplanır. Bu denklemlerde q_k , r. atomik bölgedeki atomik yüküdür. (N) nötr, (N+1) anyonik, (N-1) katyonik durumlara karşılık gelir [37].

$$f_k^+ = q_k(N + 1) - q_k(N) \text{ Nükleofilik durum için} \quad (9.14)$$

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N - 1) \text{ Elektrofilik durum için} \quad (9.15)$$

$$f_k^0 = \frac{1}{2}[q_k(N + 1) - q_k(N - 1)] \text{ Radikal durum için} \quad (9.16)$$

Aşağıdaki bölümlerde tartışılan sonuçlarda hep Euler teoremi [38]'na atıf yapılacaktır. Bu teoreme göre, C_{20} fullereni ve C_{20} ' den daha büyük atom sayısına sahip fullerenler için beşgen ve altıgen sayıları ile ilgili bir kural ortaya koymaktadır. C_{nm} ($n \geq 2$; m : çift sayı) fulleren kafeslerinde on iki beşgen bulunur. $(\frac{n}{2} - 10)$ ifadesiyle belirlenen altıgen sayısına sahip olabilir. Her fulleren için beşgen ve altıgen sayılar karşılık gelen çizelgelerde verilmiştir.



10. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, nötr, katyonik (tek pozitif yük) ve anyonik (tek negatif yük) fullerenlerin yapısal, elektronik ve doğrusal olmayan optik özellikleri belirlenmiştir. 20, 24, 26, 28, 30, 32, 34, 36 ve 38 atom içeren fullerenlerin her biri için farklı spin çok katlılıklarına sahip bu yüklü durumların geometri optimizasyonu yapıldı. Fullerenlerin en düşük enerjili yapıları, Beşgen/Altıgen sayıları, simetri, bu fullerenlerin optimize edilmiş enerjileri ve göreceli enerjileri Çizelge 10.3-10.11'de listelenmiştir.

Çizelge 10.1. CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) ile C_N ve C_M fulleren kafesinin iyonlaşma potansiyelleri, elektron ilgileri, dikey elektron ilgisi ve dikey ayrılma enerjileri

	C_{20}	C_{24}	C_{26}	C_{28}	C_{30}	C_{32}	C_{34}	C_{36}	C_{38}
IP*	7,142	7,691	7,443	8,349	7,808	8,178	7,450	7,335	7,278
EA _{ad} *	2,391	3,252	2,618	2,864	3,559	3,025	2,955	2,889	2,957
EA _{vert} *	2,089	3,091	2,454	2,733	3,385	2,769	3,062	2,815	2,775
VDE*	2,699	3,572	2,815	3,007	3,689	3,305	3,163	2,962	3,143

* Tüm değerler eV birimlerindedir.

Çizelge 10.2. CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) ile C_N ve C_M fulleren kafesinin dipol momenti (μ), ortalama polarizebilite ($\bar{\alpha}$), Anizotropik polarizebilite ($\Delta\alpha$) ve ortalama birinci dereceden hiperpolarizebilite (β_0)

	C_{20}	C_{24}	C_{26}	C_{28}	C_{30}	C_{32}	C_{34}	C_{36}	C_{38}
μ^*	0,000	0,000	0,000	0,000	0,119	0,000	0,113	0,000	0,033
$\bar{\alpha}^{**}$	27,599	32,043	34,140	35,993	40,151	43,434	46,062	47,561	49,958
$\Delta\alpha^{**}$	1,552	8,242	5,588	0,000	5,438	8,035	8,103	0,909	5,917
β_x^{***}	0,000	0,000	0,000	0,000	-0,600	0,000	0,000	0,000	0,000
β_y^{***}	0,000	0,000	0,000	0,000	-1,289	0,000	0,000	0,000	0,000
β_z^{***}	0,000	0,000	0,000	0,000	-1,493	0,000	-2,656	0,000	-0,289
β_0^{***}	0,000	0,000	0,000	0,000	2,062	0,000	2,656	0,000	0,289
β_{tot}^{***}	0,000	0,000	0,000	0,000	2,062	0,000	2,656	0,000	0,289

* Tüm değerler eV birimlerindedir. Dipol momenti Debye birimlerindedir.

** Ortalama polarizebilite ve anizotropik polarizebilite (10^{-24}) esu birimindedir.

*** Ortalama birinci dereceden hiperpolarizebilite (10^{-30}) esu birimindedir.

10.1. C20 Fullereni

Fullerenler, 12 beşgen ve belirli bir sayıda altıgenden oluşan kapalı kafesli karbon yapılarıdır. Her fullerene için olası altıgen sayıları 0, 2, 3, 4, 5 ve daha fazlası olabilir. Altıgensiz 12 beşgenden oluşan yapı, mümkün olan en küçük fullerendir. Bu nedenle, teorik olarak mümkün olan en küçük fullerene C_{20} 'dir. C_{20} dodekahedral kafes yapısına sahip en küçük fullerene olarak kabul edilir. Sadece 12 beşgen ve 30 bağdan oluşur. Kroto, en kararlı fullerenlerin 12 adet beşgene sahip olmasını ve bu beşgenlerin mümkün olduğunca birbirinden uzak olmasını gerektiğini ifade etmişti [39]. Bu kurallar beşgenlerin izolasyon kuralı olarak isimlendirilmiştir. Bu kural göz önüne alındığında, C_{20} fullerene kafesi oldukça kararsız bir fullerendir. Bazen C_{20} fullereni “geleneksel olmayan fullerene” olarak adlandırılır. Prinzbach ve arkadaşları C_{20} 'nin ilk sentezini gerçekleştirdi [40]. Bu çalışmada, $C_{20}H_{20}$ ilk olarak H atomlarının yerine Br atomları ile ikame edilmesiyle $C_{20}Br_{20}$ 'ye dönüştürüldü. Daha sonra, C_{20} fullereni sentezlemek için $C_{20}Br_{20}$ debromine edildi. Bu çalışma dışında C_{20} sentezi üzerine çalışmalar yapılmıştır [41].

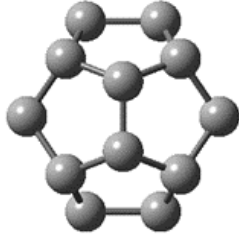
C_{20} kafesinin yapısı I_h simetrisine sahiptir. Ayrıca, C_{20} kafesi ayrıca alt grup simetrisine sahip kadar bir simetri yolu olduğunu öngörmüşlerdir. Bu simetri yolunda tüm yapıları optimize ederek enerjilerini değerlendirmişlerdir. Bu çalışma sonuca göre D_{2h} simetrisine

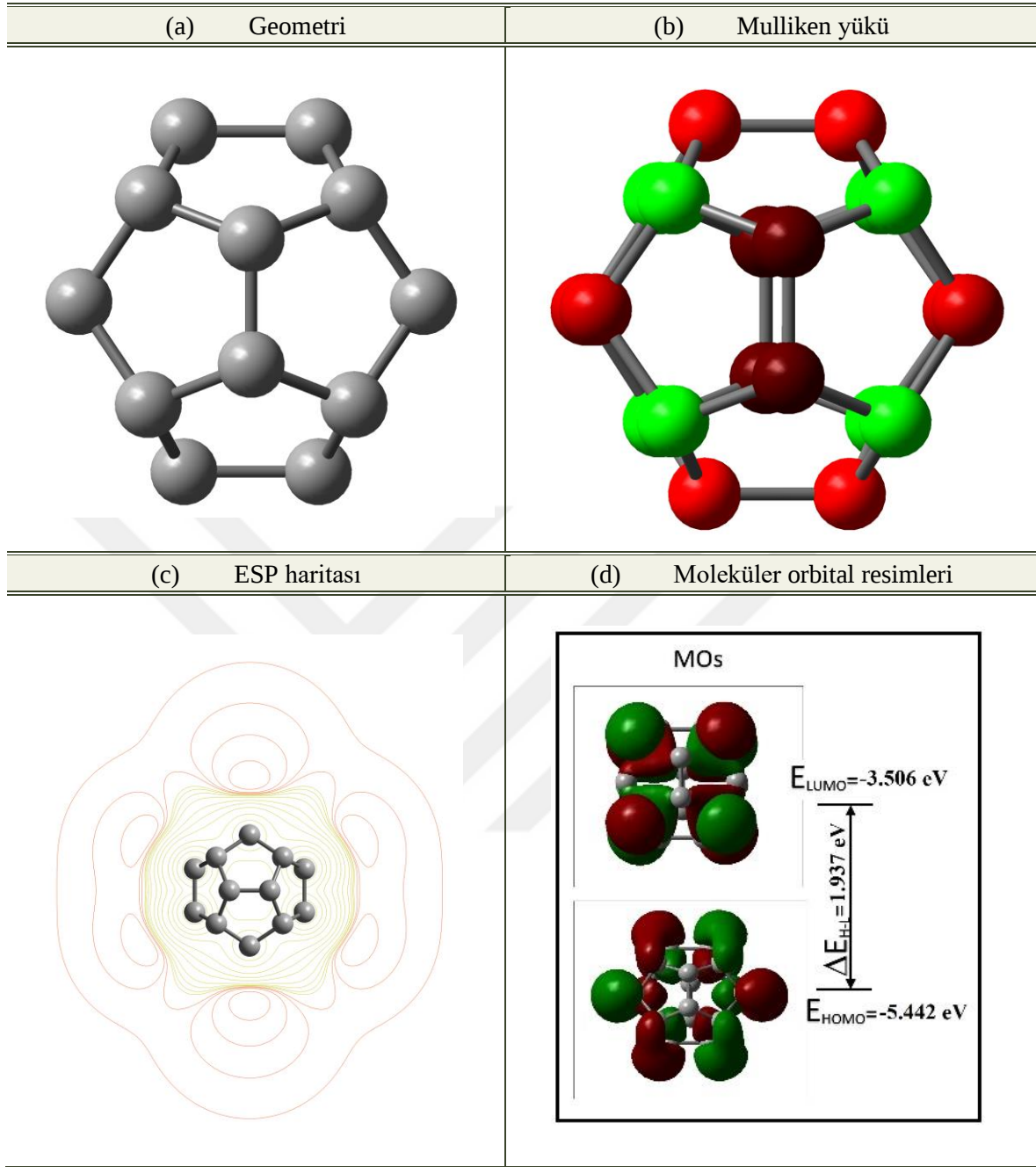
sahip yapının bu yolda en kararlı yapı olduğu belirlenmiştir. Wang'ın C20 için çalışmasını bir başlangıç noktası olarak alarak, D_{2h} geometrisine sahip C20 kafesi için tüm hesaplamalar yapılmıştır. Fakat, D_{2h} simetrisinin frekans hesabında negatif frekanslar elde edilmiştir. Bu yüzden, moleküler yapının değişmediği D_2 simetrisinde hesaplamalar yenilenmiştir. Çizelge 10.3'de çok katlılık, simetri ve geometrik yapı, beşgen ve altıgen sayıları, optimize eneji ve görelî enerji sonuçları verilmektedir. Sonuçlarda, C20 fullerenin nötr durum için Singlet çok katlılıkta ve iyonik durumlar için Doublet çok katlılıkta en kararlı olduğu belirlenmiştir. Şekil 10.1'de C20 fulleren kafesinin en kararlı izomerinin optimize edilmiş geometrisini (a), Mulliken yük dağılımını (b), MEP haritası (c) ve HOMO-LUMO resimleri (d) verilmektedir.

Şekil 10.1'de görüldüğü gibi Mulliken yüklerin dağılımı 0,433 a.u. (Yeşil renkte sekiz atom), -0,409 (üstte ve altta dört kırmızı atom), -0,312 (yan kenarlarda dört kırmızı atom), -0,143 (koyu kırmızı renkte dört atom) olarak belirlenmiştir. Şekil 10.1'de En Yüksek Dolu Moleküler Orbital (HOMO) ve En Düşük Boş Moleküler Orbital (LUMO) enerjileri ve HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı gösterilmektedir. HOMO enerjisi -5,442 eV, LUMO enerjisi -3,506 eV ve HOMO-LUMO gap değeri 1,937 eV olarak B3LYP/6-311 G(d,p) ile hesaplama metodu ile belirlenmiştir.

Prinzbach ve arkadaşları [40]. C20 fulleren kafesinin fotoelektron spektrumu ile 2,25 eV'lik bir elektron ilgisine sahip olduğunu rapor etmişlerdir. Bizim hesaplamalarımızda bu değer CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplama metodu ile 2,391 eV olarak belirlenmiştir (Çizelge 10.1). C20 fulleren kafesi oldukça simetrik bir yapıya sahiptir. Çizelge 10.2' de görüldüğü gibi, C20 fulleren kafesinin dipol momentî ve hiperpolarizebilitenin bileşenlerinin tümü sıfırdır. Bununla birlikte, C20 fulleren nispeten küçük bir polarizebilite değerine sahiptir. CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplama metodu ile ortalama polarizabilite $27,59 \times 10^{-24}$ esu olarak ve anizotropik polarizabilite değeri ise $1,552 \times 10^{-24}$ esu olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 10.3. C₂₀ fullerenin optimize enerjisi, yükü, çok katlılığı ve simetrisi, yükü, çeşitliliği ve simetrisi

Sıra no	Simetri	P/H	Yük	Çok katlılık	Optimize enerji (a.u.)	Görelî enerji (k.cal/mol)	Geometri
1	D ₂	12/0	-1	Doublet	-761,66873178	0,000	
				Quartet	-761,66455267	2,622	
			0	Singlet	-761,59274170	0,000	
				Triplet	-761,58969760	1,910	
			1	Doublet	-761,33639729	0,000	
				Quartet	-761,26045833	47,652	



Şekil 10.1. (a) C20 fullereninin geometrisi, (b) Mulliken yükü, (c) ESP haritası ve (d) Moleküler orbital resimleri

10.2. C24 Fullereni

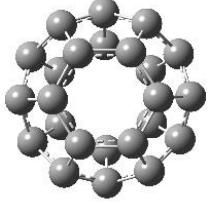
Çizelge 10.4’ de C24 fullerene kafesi her bir çok katlılık için optimizasyon enerjisi, simetri ve geometrik yapısı gibi tüm hesaplama sonuçları verilmektedir. Çizelge 10.4’ deki optimize edilmiş geometri göz önüne alındığında, C24 fullerene kafesi üstte ve altta iki altıgen ve yanlarda 12 beşgen içerir. C24 fullerene kafesinin ideal olarak D_{6d} simetrisine sahip olduğu bildirilmiştir [42]. Jensen tarafından yapılan bu çalışmada, C24 fullerene kafesinin D_{6d}

simetrisine sahip olduğu STO-3G ve 3-21G temel setleri ile belirlenmiştir. Ancak DH(D) ve 6-31G(d) veya bu temel setlerden daha büyük temel set kullanılması durumunda D_{6d} simetrisine sahip C24 fulleren kafesinin geçiş yapısında olduğu tespit edilmiştir. Bu tez çalışmasında optimize edilmiş C24 fulleren kafesi D_{6d} simetrisinde en kararlı yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Benzer şekilde, çalışmalarımızda D_{6d} ile C24 fulleren kafesinin geçiş yapısında olduğu belirlendi. Bu nedenle, C24 simetrisi D_{6d} 'den D_6 'ya düşürülerek hesaplamalar yenilenmiştir. D_{6d} 'li C24 fulleren kafesi ve D_6 yapılı C24 fulleren kafesi yapısal olarak birbirine çok benzerdir. D_6 simetrisine sahip C24 fulleren kafesi en kararlı yapıda olduğu belirlenmiş ve hesaplamalar bu simetri göz önüne alınarak yapılmıştır. C24 fulleren kafesinin en kararlı yapısı, nötr durum için Singlet çok katlılığında, anyonik durum için Doublet çok katlılığında ve katyonik durum için Quartet çok katlılığında olduğu tespit edilmiştir. Şekil 10.2'de C24 fulleren kafesinin en kararlı izomerinin optimize edilmiş geometrisini (a), Mulliken yük dağılımını (b), MEP haritası (c) ve HOMO-LUMO resimleri (d) verilmektedir.

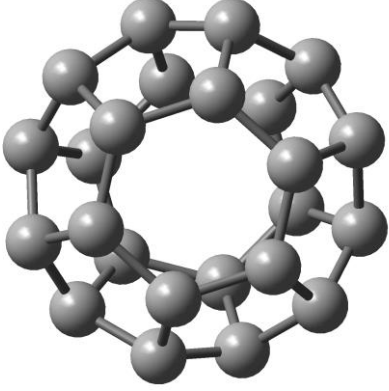
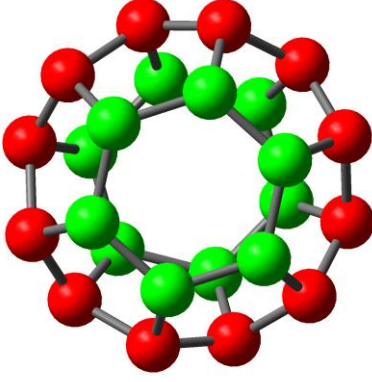
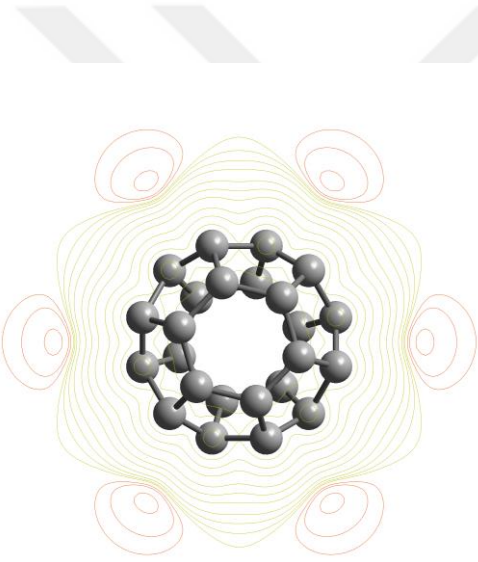
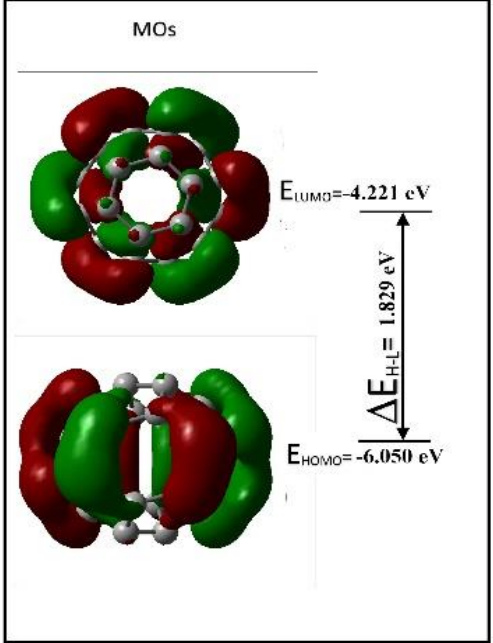
Şekil 10.2'de görüldüğü gibi, kırmızı renkle gösterilen atomların mulliken yükü -0,148 a.u. ve yeşil renkle gösterilen atomların yükü 0,148 a.u. olarak CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplama metodu ile belirlenmiştir. Mulliken yük dağılımı incelendiğinde iki farklı yükün simetrik olarak dağıldığı görülmektedir. C24 fulleren kafesinin HOMO enerjisi -6,050 eV, LUMO enerjisi -4,221 eV ve HOMO-LUMO gap değeri 1,829 eV olarak B3LYP/6-311 G(d,p) yardımıyla hesaplanmıştır.

Janjanpour ve arkadaşları, C24 fulleren kafesinin elektron ilgisi (EA) ve iyonizasyon potansiyeli (IP) sırasıyla 7,47 eV ve 2,98 eV olarak B3LYP/6-31+G (d) metodu kullanılarak hesaplamışlardır [43]. Bu tez çalışmasında hesaplanan IP, EA_{ad} ve VDE değerleri sırasıyla CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) ile 7,691 eV, 3,252 eV ve 3,572 eV olarak hesaplanmıştır (Çizelge 10.1). Sonuçlar, C24 fulleren kafesinin EA_{vert} değeri 3,091 eV olarak CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplama metodu kullanılarak belirlenmiştir. Bu hesaplama metodu ile bulunan değer büyük bir değer olduğunu ifade etmek gerekir. Tüm bu veriler birlikte değerlendirildiğinde, C24 fulleren kafesinin çok iyi elektron alıcısı olduğunu ifade edilebiliriz.

Çizelge 10.4. C24 fulleren kafesinin optimize edilmiş enerjisi, yükü, çeşitliliği ve simetrisi

Sıra no	Simetri	P/H	Yük	Çok katlılık	Optimize enerji (a.u.)	Görelî enerji (k.cal/mol)	Geometri
1	D ₆	12/2	-1	Doublet	-914,117687330	0,000	
				Quartet	-914,095364460	14,008	
			0	Singlet	-914,016223017	0,000	
				Triplet	-914,009088174	4,477	
			+1	Doublet	-913,732812184	3,244	
				Quartet	-913,737981349	0,000	
				Sextet	-913,720383069	11,043	

C24 fulleren kafesinin en kararlı geometrisi D₆ simetri grubuna sahiptir. Bu yapı ile C24'ün oldukça simetrik bir yapıya sahip olduğu ifade edilebilir. Dolayısıyla, C24 fulleren kafesinin dipol momentî ve hiperpolarizebilite bileşenlerinin tümü sıfırdır. Koşar ve arkadaşları, C24 fulleren kafesinin ortalama polarizebilite değerini teorik olarak B3LYP/6-31+G(d) hesaplama metodu ile $31,863 \times 10^{-24}$ esu (215 a.u.) olarak hesaplamışlardır [44]. Mevcut tez çalışmasında, CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplama metodu ile ortalama polarizabilitesi $32,04 \times 10^{-24}$ esu, ve anizotropik polarizabilitesi $8,242 \times 10^{-24}$ esu olarak hesaplanmıştır (Çizelge 10.2).

(a) Geometri	(b) Mull-iken yükü
	
(c) ESP haritası	(d) Moleküler orbital resimleri
	

Şekil 10.2. (a) C24 fullereninin geometrisi, (b) Mulliken yükü, (c) ESP haritası ve (d) Moleküler orbital resimleri

10.3. C26 Fullereni

Boyut olarak C24 fullereninden sonraki kapalı fullerene kafesi, yalnızca bir klasik kapalı kafes izomeri bulunan C26 fullerenidir. C26 fullerene kafesinin mümkün olan en yüksek simetrisi D_{3h} 'dir. C26 kafesi arka arkaya bağlı üç altıgen ve 12 beşgen içerir. Altıgenlerin birleştirilmesiyle halka oluşur. Beşgenler bu halkalara köprü oluşturabilecek bir yapıya sahiptir. Çizelge 10.5'de her bir çok katlılık için optimizasyon enerjisi, C26 fullerene kafesi için simetri ve geometri gibi tüm hesaplama sonuçları verilmiştir. Yapılan çalışmalarda bu

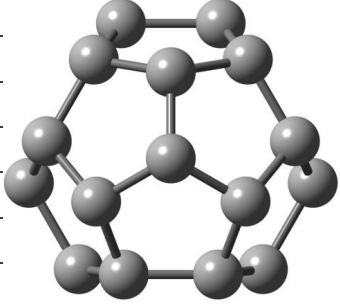
fulleren kafesinin frekans hesaplamalarında negatif frekans elde edilmemiştir. C26 fulleren kafesinin en kararlı durumunun nötr durum için Quintet çok katlılığı, anyonik durum için Quartet çok katlılığı ve katyonik durum için Sextet çok katlılığında olduğu belirlenmiştir. Şekil 10.3'te C26 fulleren kafesinin en kararlı izomerinin optimize edilmiş geometrisini (a), Mulliken yük dağılımını (b), MEP haritası (c) ve HOMO-LUMO resimleri (d) verilmektedir.

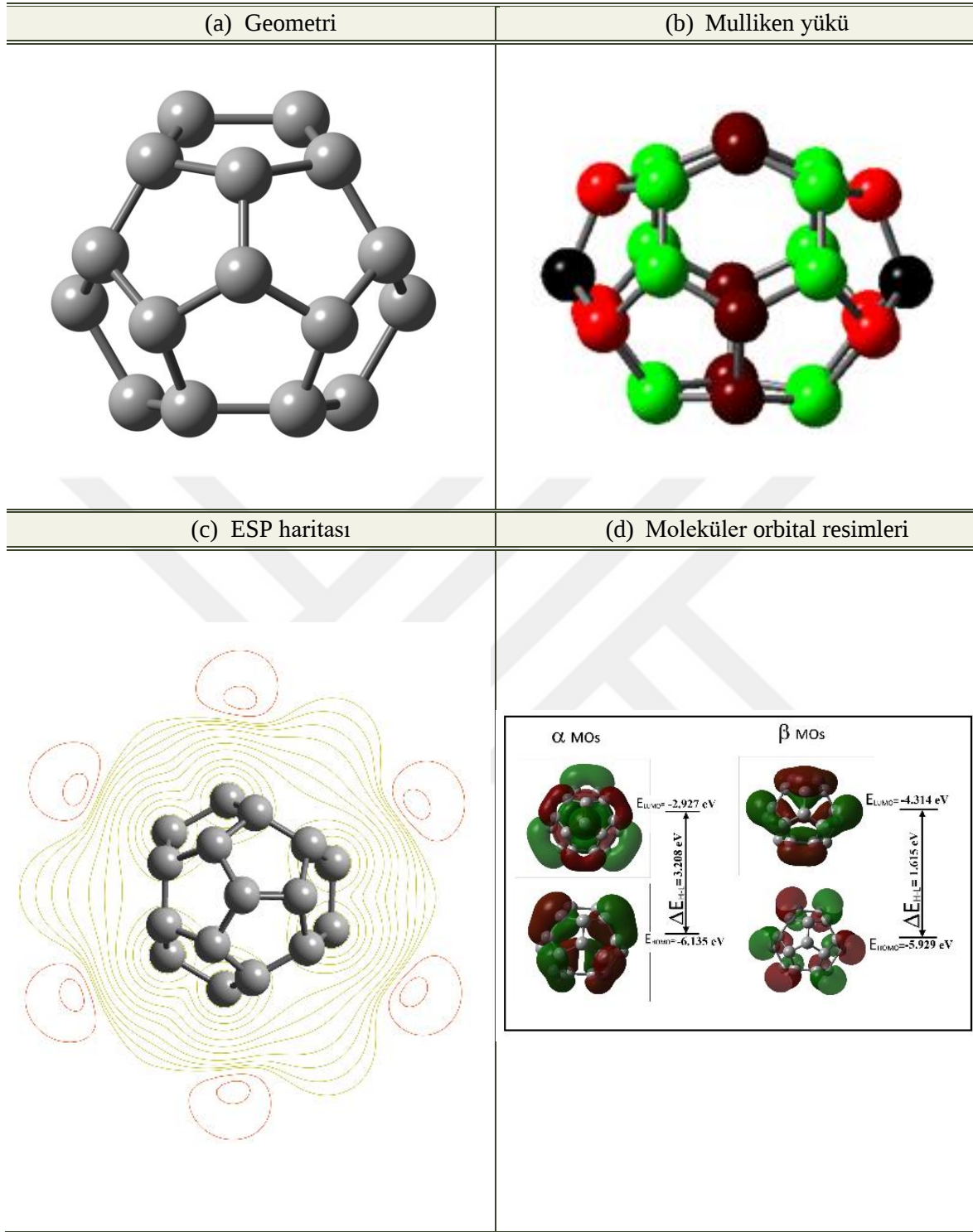
Şekil 10.3'te görüldüğü gibi, C26 kafesindeki C üzerindeki Mulliken atom yükleri dört gruba ayrılır: -0,145 a.u. (koyu kırmızı renkte altı atom), 0,290 a.u. (yeşil renkte on iki atom), -0,434 a.u. (kırmızı renkte altı atom) ve -0,001 a.u. (siyah renkte iki atom). Balevicius ve arkadaşları, C26 fulleren kafesinin HOMO ve LUMO enerjileri sırasıyla -8,61 eV ve -4,64 eV olarak belirlemişlerdir [45]. C26 fulleren kafesinin en kararlı durumu, nötr durum için Quintet çok katlılığı olarak belirlediğinden, C26 kafesinin HOMO ve LUMO α ve β orbitalleri olarak ayırmak gerekmektedir. Yazarlar -6,135 eV (α orbitalinin HOMO enerjisi) ve -2,927 eV (α orbitalinin LUMO enerjisi), -5,929 eV (β orbitalinin HOMO enerjisi) ve -4,314 eV (β orbitalinin HOMO enerjisi) olarak hesaplanmıştır.

En düşük enerjili izomerin elektronik özellikleri hakkında fikir edinmek için, C26 fulleren kafesinin iyonlaşma potansiyelini, elektron ilgisini ve dikey ayrılma enerjisini CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplama metodu ile belirlenmiştir (Çizelge 10.1). Mevcut çalışmada, 7,443 eV (IP), 2,618 eV ve 2,454 eV (adyabatik ve dikey EA), 2,815 eV (Dikey ayrılma enerjisi) elde edilmiştir. Janjanpour ve arkadaşları, C26 fulleren kafesindeki iyonizasyon potansiyelinin ve elektron ilgisinin B3LYP/6-31+G (d) tarafından sırasıyla 2,95 eV ve 3,34 eV olarak hesaplandığını bildirmişlerdir [43]. An ve arkadaşları, C26 fulleren kafesinin en kararlı geometrisinin dikey elektron ilgisinin 2,72 eV olduğunu rapor etmişlerdir [46].

C26 fulleren kafesinin en kararlı geometrisi D_{3h} simetri grubuna sahiptir. Bu geometriye bakıldığında, C26'nın oldukça simetrik bir yapıya sahip olduğu ifade edilebilir. Dolayısıyla, C26 fulleren kafesinin dipol moment ve hiperpolarizabilite bileşenlerinin tümü sıfırdır. C26 fulleren kafesinin ortalama polarizabilitesi, CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplama metodunda $34,14 \times 10^{-24}$ esu olarak hesaplanmıştır. Ek olarak C26 fulleren kafesinin anizotropik polarizabilitesi $5,588 \times 10^{-24}$ esu olarak CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplama metodu ile hesaplanmıştır (Çizelge 10.2).

Çizelge 10.5. C₂₆ fullerene kafesinin optimize edilmiş enerjisi, yükü, çeşitliliği ve simetrisi

Sıra no	Simetri	P/H	Yük	Çok katlılık	Optimize enerji (a.u.)	Görelî enerji (k.cal/mol)	Geometri
1	D _{3h}	12/3	-1	Doublet	-990,34751324	12,64	
				Quartet	-990,36767126	0,000	
				Sextet	-990,31978879	30,04	
				Singlet	-990,22775763	20,88	
				Triplet	-990,23847751	14,15	
				Quintet	-990,26103602	0,000	
			0	Septet	-990,214870013	28,97	
				Doublet	-989,96104259	19,08	
				Quartet	-989,97396762	10,97	
				Sextet	-989,99145726	0,000	
				Octet	-989,92919267	39,07	



Şekil 10.3. (a) C26 fullereninin geometrisi, (b) Mulliken yükü, (c) ESP haritası ve (d) Moleküler orbital resimleri

10.4. C28 Fullereni

C28 fullerene kafesi, C30' dan daha küçük fullerenler üzerine yapılan teorik çalışmalarda özel bir yere sahiptir. Çünkü fullerene kafes ailesinin sihirli sayıda elektrona “*magic number*”

sahip ilk üyesi C28 fulleren kafesidir. C28'in T_d ve D_2 simetrisine sahip iki izomere sahip olduğunu belirlenmiştir. En kararlı geometriyi elde etmek için geometrik durumlar farklı çok katlılıkları göz önüne alınarak optimize edilmiştir. Optimizasyon hesaplamaları sonucunda, C28 fulleren kafesinin T_d simetrisinin izomeri en kararlı izomer olduğu ortaya çıkmıştır. C28'in, her köşede birer tane olmak üzere izole edilmiş üç beşgenin doğrudan kaynaşmadığı dört yüzlü bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. C28 kafesi 4 altıgen ve 12 beşgenden oluşur. T_d simetrikli izomerde, C28 fulleren kafesinin en kararlı halinin nötr durum için Quintet spin çokluğunu, iyonik durumlar için Quartet spin çokluğu olarak belirlenmiştir. Çizelge 10.6' da her bir çok katlılık için optimizasyon enerjisi, C28 fulleren kafesi için simetri ve geometri gibi tüm hesaplama sonuçları verilmiştir. Yazarlar bu yapının frekans hesaplamalarında negatif frekans elde edilmemiştir. Şekil 10.4'te C28 fulleren kafesinin en kararlı izomerinin optimize edilmiş geometrisini (a), Mulliken yük dağılımını (b), MEP haritası (c) ve HOMO-LUMO resimleri (d) verilmektedir.

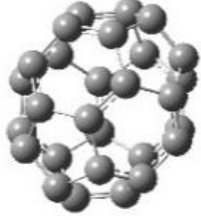
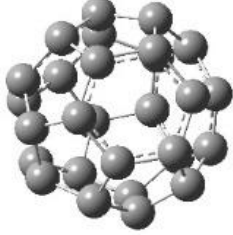
Şekil 10. 4'te görüldüğü gibi, C28 kafesindeki C üzerindeki Mulliken atom yükleri üç gruba ayrılır: 0.318 a.u. elektron yükleri (yeşil renkte on iki atom), -0,109 a.u. (koyu kırmızı renkte on iki atom), -0,627 a.u. (kırmızı renkte dört atom). T_d simetrikli nötr C28 fulleren kafesinin HOMO-LUMO gap değeri, B3LYP/6-311G(d,p) teori seviyesi ile α orbitalleri için 4,201 eV ve β moleküler orbital için 2,321 eV olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, C60 ve C70 fulleren kafeslerin değerleri ile karşılaştırıldığında oldukça büyüktür.

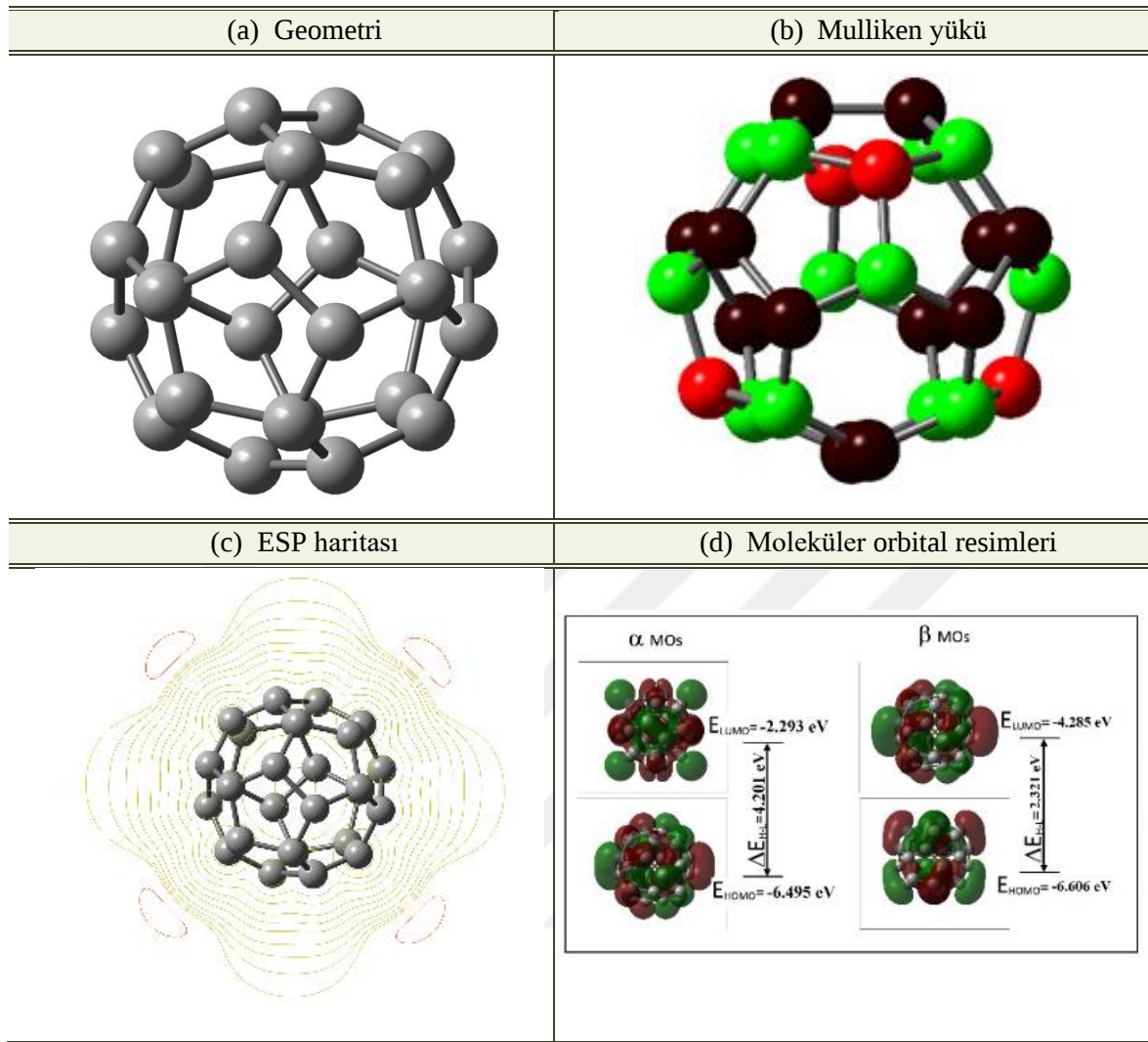
Castro ve arkadaşları, iyonizasyon potansiyeli ve elektron ilgisinin karakteristik davranışlarının anlaşılmasını sağlamak amacı için C28 fulleren kafesi için iyonizasyon enerjilerini ve elektron ilgilerini belirlemişlerdir [47]. Hesaplanan iyonizasyon potansiyelleri (IP) ve adyabatik elektron ilgileri (EA_{vert}) sırasıyla 7,69 eV ve 3,39 eV olarak elde edilmiştir. Yaptığımız hesaplama sonuçlarına göre, iyonlaşma potansiyeli 8,349 eV ve adyabatik elektron ilgisi ise 2,864 eV olarak CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplama metodu ile belirlenmiştir. CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplama metodu ile dikey elektron ilgisi için 2,733 eV ve dikey ayrılma enerjisi için 3,007 eV değerleri elde edilmiştir (Çizelge 10.1).

Bu çalışmada, $35,99 \times 10^{-24}$ esu C28 fulleren kafesinin ortalama polarizabilite değeri $40,44 \times 10^{-24}$ esu teorik değeri ile uyumludur [19,48]. Ayrıca, C28 fulleren kafesinin anizotropik polarizabilite değerinin sıfır olduğu CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak belirlenmiştir. C28 fulleren kafesi yüksek bir simetriye (T_d simetrisi) sahip

olduğundan, dipol momentinin tüm bileşenleri ve hiperpolarizebilite değerleri sıfır olarak hesaplanmıştır (Çizelge 10.2).

Çizelge 10.6. C28 fullerene kafesinin optimize edilmiş enerjisi, yükü, çeşitliliği ve simetrisi

Sıra no	Simetri	P/H	Yük	Çok katlılık	Optimize enerji (a.u.)	Görelî enerji (k.cal/mol)	Geometri
1	D ₂	12/4	0	-1 Doublet	-1066,61371802	0,000	
				Quartet	-1066,56763002	28,92	
				Singlet	-1066,49407671	0,000	
				Triplet	-1066,48517587	5,585	
				+1 Doublet	-1066,21361706	0,000	
				Quartet	-1066,20488704	5,478	
2-	T _d	12/4	0	Doublet	-1066,62648336	11,50	
				-1 Quartet	-1066,64480935	0,000	
				Sextet	-1066,57795655	41,95	
				Singlet	-1066,50408346	21,86	
				Triplet	-1066,51690226	13,82	
				Quintet	-1066,53892935	0,000	
				Septet	-1066,43942701	62,43	
				Doublet	-1066,23327072	8,493	
				+1 Quartet	-1066,24680463	0,000	
				Sextet	-1066,24157373	3,282	



Şekil 10.4. (a) C28 fullereninin geometrisi, (b) Mulliken yükü, (c) ESP haritası ve (d) Moleküler orbital resimleri

10.5. C30 Fullereni

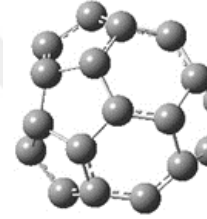
Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları sonucunda, üç C30 izomeri, D_{5h} -I-C30 izomeri, C_{2v} -II-C30 izomeri ve C_{2v} -III-C30 şeklinde teorik olarak belirlenmiştir. Singlet çok katlılığına sahip C_{2v} -II-C30 izomerinin, C_{2v} -I-C30 ve D_{5h} -I-C30 izomerlerinden daha kararlı olduğu belirlenmiştir. C_{2v} -I-C30 ve D_{5h} -I-C30 izomerlerinin bağl enerjileri $5,28 \text{ kcal mol}^{-1}$ ve $55,81 \text{ kcal mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. C30 kafesi 5 altıgen ve 12 beşgenden meydana gelir. C30 fullerene kafesinin her bir çok katlılık için optimizasyon enerjisi, simetri ve geometri gibi tüm hesaplama sonuçları Çizelge 10.7’ de verilmektedir. Yapılan bu çalışmada yapının frekans hesaplamalarında negatif frekans elde edilmemiştir. Katyonik ve anyonik C_{2v} -II-C30 izomerinin en kararlı hali, Doublet çok katlılığında elde edilmiştir.

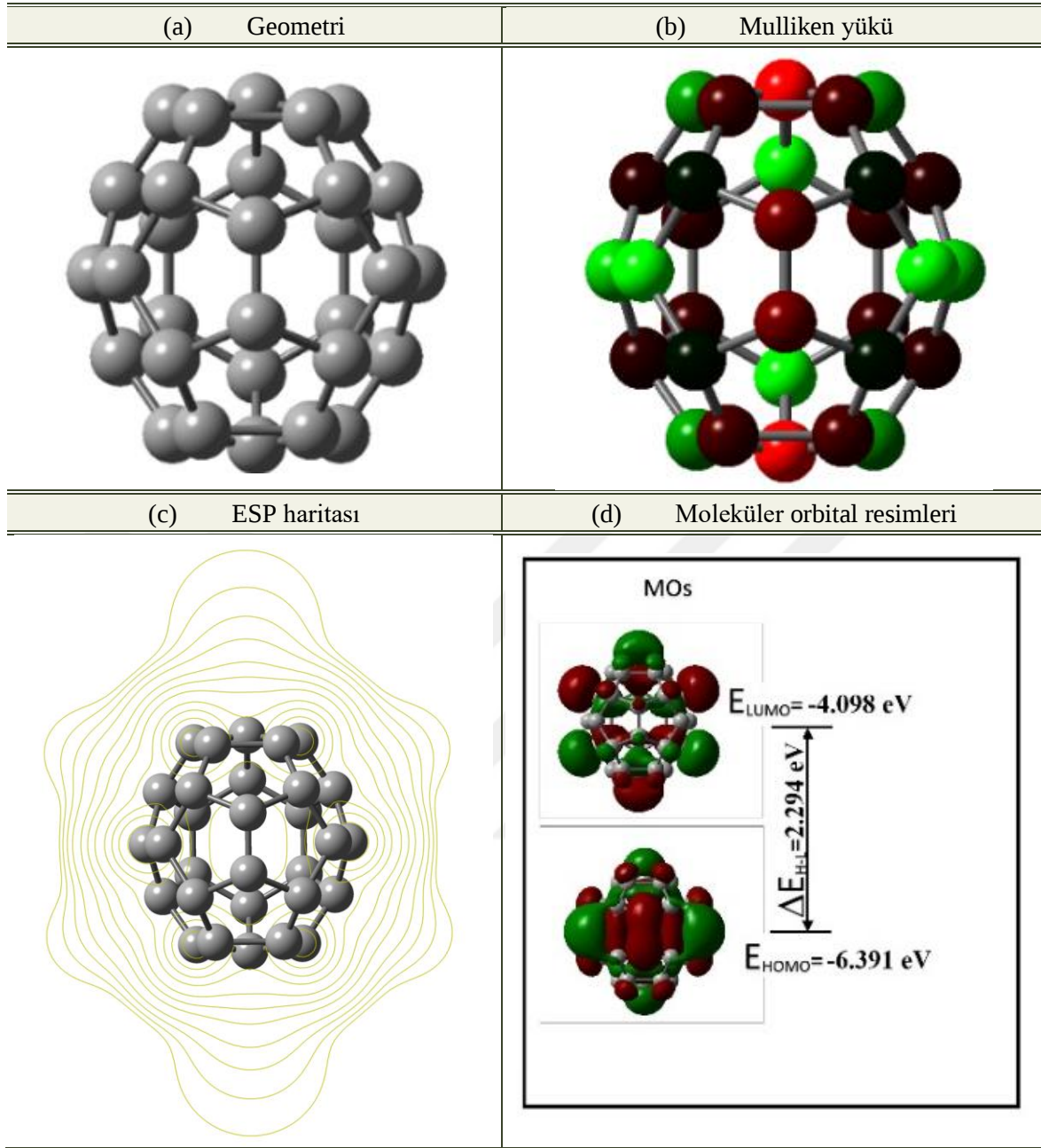
Şekil 10.5’de C30 fulleren kafesinin en kararlı izomerinin optimize edilmiş geometrisi (a), Mulliken yük dağılımı (b), MEP haritası (c) ve HOMO-LUMO resimleri (d) verilmektedir.

Şekil 10.5’de görüldüğü gibi, C30 fulleren kafesindeki C üzerindeki Mulliken atom yükleri on gruba ayrılır. Üç grubun Mulliken yükü 0.289 a.u., 0.188 a.u. ve 0.183 a.u. Yükler altı atom üzerindedir ve renkleri yeşil ve tonlarıdır. Üç grubun Mulliken yükü 0.029 a.u., 0.008 a.u. ve 0.001 a.u. Bu yükler koyu yeşil renk ve tonlarındadır ve on bir atom üzerindedir. İki grubun Mulliken yükü 0.251 a.u. ve -0.195 a.u. Bu yükler kırmızı renkte ve dört atom üzerindedir. İki grubun Mulliken yükü -0.078 a.u. ve -0.068 a.u. Bu yükler koyu kırmızı renkte olup sekiz atom üzerindedir.

Paul ve arkadaşları, tarafından yapılan çalışmada, iyonlaşma potansiyeli 7,352 eV ve elektron ilgisi 2,761 eV olarak ω B97XD/6–311+G (d, p) fonksiyonel ve temel set kullanılarak elde edilmiştir [5]. Bizim çalışmamızda, IP için 7,808 eV ve EA_{ad} 3,559 eV olarak CAM-B3LYP/6–311+G (d, p) metodu ile hesaplanmıştır. Ayrıca EA_{vert} özelliği 3,385 eV ve VDE değeri ise 3,689 eV olarak belirlenmiştir (Çizelge 10.1). Paul ve arkadaşları C30 fulleren kafesinin dipol momentinin, B3LYP/6-311+G (d, p) fonksiyonel ve temel seti için 0,12 Debye olarak hesaplandığını bildirmişlerdir [5]. Hesaplamalarımızda bu değer CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplama metodu kullanılarak 0,119 Debye olarak bulunmuştur. Paul ve arkadaşlarının aynı çalışmasında C30 fulleren kafesinin ortalama polarizebilite değeri $43,79 \times 10^{-24}$ esu olarak hesaplanmış, bizim çalışmamızda ise bu değer $40,151 \times 10^{-24}$ esu olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde, Paul ve arkadaşları tarafından C30 fulleren kafesinin anizotropik polarizebilitesi $17,64 \times 10^{-24}$ esu olarak belirlenirken, bizim çalışmamızda $5,438 \times 10^{-24}$ esu olarak belirlenmiştir. C30 fulleren kafesinin statik hiperpolarizebilite değeri, Paul ve arkadaşları tarafından $0,76 \times 10^{-30}$ esu olarak (B3LYP/6–311+G (d, p)) elde edilirken, hesaplama sonuçlarımızda bu değer $2,062 \times 10^{-30}$ esu (CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)) olarak hesaplanmıştır (Çizelge 10.2).

Çizelge 10.7. C30 fullerene kafesinin optimize edilmiş enerjisi, yükü, çeşitliliği ve simetrisi

Sıra no	Simetri	P/H	Yük	Çok katlılık	Optimize enerji (a.u.)	Görelî enerji (k.cal/mol)	Geometri
1	D _{5h}	12/5	-1	Doublet	-1142,78997183	0,000	
				Quartet	-1142,78733949	1,652	
			0	Singlet	-1142,68662099	0,000	
				Triplet	-1142,68338898	2,028	
			+1	Doublet	-1142,42978072	0,000	
				Quartet	-1142,40357980	16,44	
2	C _{2v}	12/5	-1	Doublet	-1142,86772010	0,000	
				Quartet	-1142,83982842	17,50	
			0	Singlet	-1142,76714208	0,000	
				Triplet	-1142,74033678	16,82	
			+1	Doublet	-1142,48175205	0,000	
				Quartet	-1142,45602872	16,14	
3	C _{2v}	12/5	-1	Doublet	-1142,90170966	0,000	
				Quartet	-1142,86665052	22,00	
			0	Singlet	-1142,77329993	1,423	
				Triplet	-1142,77556826	0,000	
			+1	Quintet	-1142,73456302	25,73	
				Doublet	-1142,49658278	0,000	
				Quartet	-1142,48698280	6,024	



Şekil 10.5. (a) C30 fullereninin geometrisi, (b) Mulliken yükü, (c) ESP haritası ve (d) Moleküler orbital resimleri

10.6. C32 Fullereni

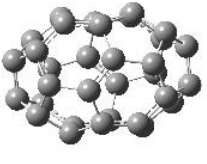
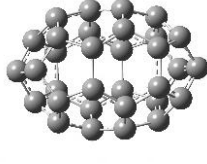
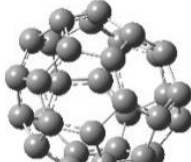
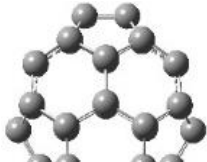
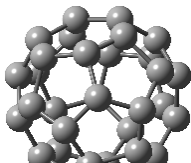
C32 fullerene kafesinde altı izomer bulunur. Bu izomerler D₃-VI-C32, C₂-IV-C32, C₂-I-C32, D₂-II-C32, D_{3d}-III-C32 ve D_{3h}-V-C32 fullerene kafesleri olarak adlandırılmıştır. DFT hesaplama sonuçlarına göre D₃-VI-C32 fullerene kafesi, C₂-IV-C32, C₂-I-C32, D₂-II-C32, D_{3d}-III-C32 ve D_{3h}-V-C32 fullerene kafeslere göre en kararlı olanıdır. En kararlı izomere göre, diğer C32 fullerene kafeslerin göreceli enerjileri 25,74 k.cal mol⁻¹ (C₂-IV-C32), 54,59

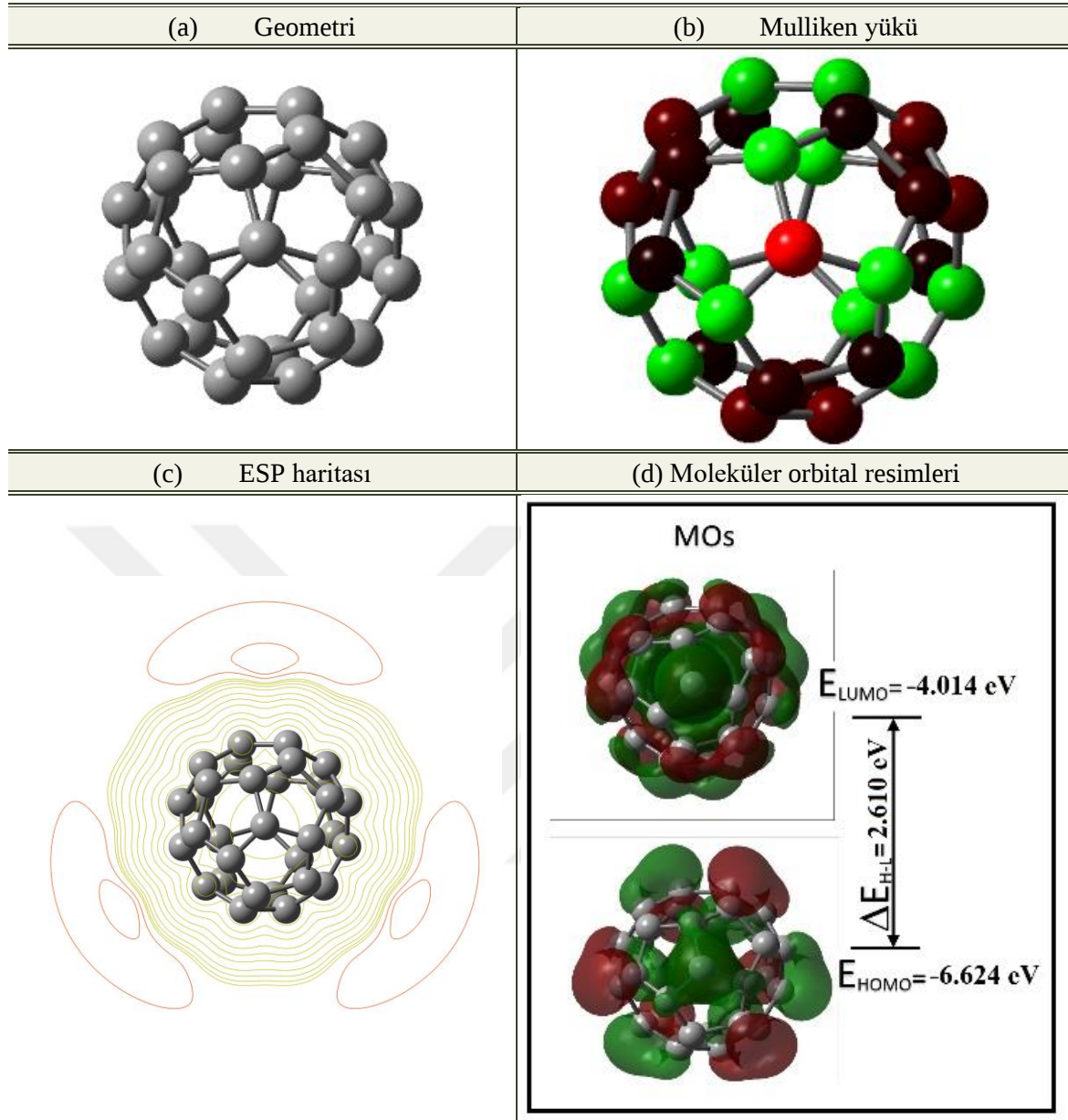
k.cal mol⁻¹ (C₂-I-C32), 65,59 k.cal mol⁻¹ (D₂ -II-C32), 74,24 k.cal mol⁻¹ (D_{3d}-III-C32) ve 78,24 k.cal mol⁻¹ (D_{3h}-V-C32) olarak hesaplanmıştır. C32 kafesi 6 altıgen ve 12 beşgenden oluşur. Çizelge 10.8’ de C32 fulleren kafesi için her bir çok katlılık için optimizasyon enerjisi, simetri ve geometri gibi tüm hesaplama sonuçları sunulmaktadır. Yapılan hesaplamalarda en kararlı izomerin frekans hesaplamalarında negatif frekans elde edilmemiştir. Şekil 10.6’da C32 fulleren kafesinin en kararlı izomerinin optimize edilmiş geometrisini (a), Mulliken yük dağılımını (b), MEP haritası (c) ve HOMO-LUMO resimleri (d) verilmektedir.

Şekil 10.6’da görüldüğü gibi, C32 fulleren kafesindeki C üzerindeki Mulliken atom yükleri iki gruba ayrılır. Birinci grubun Mulliken yükleri 0.280 a.u. ve 0.210 a.u. Yükler yirmi atom üzerindedir ve renkleri yeşil ve tonlarıdır. İkinci grubun Mulliken yükleri -0.049 a.u., -0.097 a.u., -0.176 a.u. ve -0.503 a.u. Yükler on iki atom üzerindedir ve renkleri kırmızı ve tonlarıdır. Lin ve arkadaşları, D₃ simetrlili C32 fulleren kafesinin en kararlı izomerinin HOMO-LUMO enerji aralığının 2,602 eV olarak B3LYP/6-31G(d,p) hesaplama metodu ile elde etmişlerdir [49]. Sunulan bu çalışmada, C32 fulleren kafesinin HOMO, LUMO ve HOMO-LUMO gap enerjileri B3LYP/6-311G(d,p) hesapalama metodu ile sırasıyla -6,624 eV, -4,014 eV ve 2,610 eV olarak belirlenmiştir. C70 ve C60 fulleren kafesleri, C32 fulleren kafesinden çok daha büyük ve çok daha kararlıdır. Bununla birlikte, nötr C32’nin HOMO-LUMO gap değeri C70 (1,3 eV) ve C60 (1,6 eV) Lin ve arkadaşlarının değerlerinden çok daha büyük bir değere sahip olduğu görülmektedir.

C32’nin elektron ilgisi deneysel olarak ~2,8 eV olarak bildirilmiştir [34]. Teorik sonuçlarımızda (CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplama metodu), C32 fulleren kafesinin adyabatik elektron ilgisi (EA_{ad}) 3,025 eV’de elde edilmiştir. Benzer şekilde dikey elektron ilgisi (EA_{vert}) 2,769 eV olarak hesaplanmıştır. CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplama metoduna göre C32 fulleren kafesinin iyonlaşma potansiyeli ve Dikey ayrılma enerji değerleri 8,178 eV ve 3,305 eV olarak elde edilmiştir (Çizelge 10.1). CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde C30 fulleren kafesinin ortalama polarizebilite ve anizotropik polarizabilite değeri 43,434x10⁻²⁴ esu ve 8,035 x10⁻²⁴ esu olarak bulunmuştur (Çizelge 10.2) Dipol momentinin tüm bileşenleri ve hiperpolarizebilite değerleri sıfır olarak hesaplandı.

Çizelge 10.8. C32 fulleren kafesinin optimize edilmiş enerjisi, yükü, çeşitliliği ve simetrisi

Sıra no	Simetri	P/H	Yük	Çok katlılık	Optimize enerji (a.u.)	Görelî enerji (k.cal/mol)	Geometri
1	C ₂	12/6	-1	Doublet	-1219,08433028	0,000	
				Quartet	-1219,07827134	3,802	
			0	Singlet	-1218,97653261	0,000	
				Triplet	-1218,97517418	0,852	
			+1	Doublet	-1218,71726794	0,000	
				Quartet	-1218,68828371	18,18	
2	D ₂	12/6	-1	Doublet	-1219,05993514	0,000	
				Quartet	-1219,04491956	9,422	
			0	Singlet	-1218,95901242	0,000	
				Triplet	-1218,95071300	5,208	
			+1	Doublet	-1218,69594891	0,000	
				Quartet	-1218,66507947	19,37	
3	D _{3d}	12/6	-1	Doublet	-1219,05276807	0,000	
				Quartet	-1219,04889752	2,429	
			0	Singlet	-1218,94522008	0,000	
				Triplet	-1218,93837565	4,295	
			+1	Doublet	-1218,68441781	0,000	
				Quartet	-1218,65787494	16,65	
4	C ₂	12/6	-1	Doublet	-1219,12744119	0,000	
				Quartet	-1219,09503162	20,33	
			0	Singlet	-1219,02251592	0,000	
				Triplet	-1219,00146252	13,21	
			+1	Doublet	-1218,74578313	0,000	
				Quartet	-1218,71681096	18,18	
5	D _{3h}	12/6	-1	Doublet	-1219,02835019	0,000	
				Quartet	-1218,99567738	20,50	
			0	Singlet	-1218,93884942	0,000	
				Triplet	-1218,89209592	29,33	
			+1	Doublet	-1218,65609040	0,000	
				Quartet	-1218,62677574	18,39	
6	D ₃	12/6	-1	Doublet	-1219,16518266	0,000	
				Quartet	-1219,10423510	38,24	
			0	Singlet	-1219,06353687	0,000	
				Triplet	-1219,01991849	27,37	
			+1	Doublet	-1218,76939309	0,000	
				Quartet	-1218,72831882	25,77	



Şekil 10.6. (a) C32 fullereninin geometrisi, (b) Mulliken yükü, (c) ESP haritası ve (d) Moleküler orbital resimleri

10.7. C34 Fullereni

Çizelge 10.9 C34 fullerene kafesinin her birçok katlılığı için simetrisi, geometrisi ve optimizasyon enerjisi gibi tüm hesaplama sonuçları sunulmaktadır. C34 fullerene kafesi için altı izomer vardır. Bu izomerler B3LYP/6-311G(d,p) teori seviyesi kullanılarak optimize edilmiştir. Çizelge 10.9’da gösterildiği gibi izomerler simetrilerine göre şu şekilde dağılmıştır; üç C₂, iki C₁ ve bir C_{3v}. DFT hesaplamalarında en kararlı C34 fullerene kafesi C₂-V-C34 geometrisidir. En kararlı geometriye göre diğer izomerlerin bağıl enerjileri 13,661

k.cal mol⁻¹ (C₂-IV-C34), 28,413 k.cal mol⁻¹ (C_s-II-C34), 29,318 k.cal mol⁻¹ (C_s-III-C34), 30,887 k.cal mol⁻¹ (C_{3v}-VI-C34), 73,936 k.cal mol⁻¹ (C₂-I-C34) olarak B3LYP/6-311G(d,p) hesaplama metodu ile belirlenmiştir. Şekil 10.7’de C34 fulleren kafesinin en kararlı izomerinin optimize edilmiş geometrisi (a), Mulliken yük dağılımı (b), MEP haritası (c) ve HOMO-LUMO resimleri (d) verilmektedir.

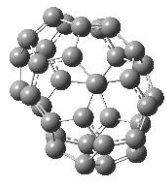
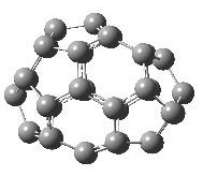
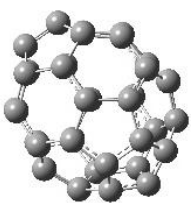
C34 kafesindeki negatif atomik yükler -0,146 a.u., -0,068 a.u., -0,047 a.u., -0,117 a.u., -0,021 a.u., -0,066 a.u., -0,436 a.u., -0,034 a.u. ve -0,278 a.u. olarak belirlenmiştir. Bu yükler, aşağıdaki Şekil 7’de kırmızı renk ve tonları ile gösterilmiştir. C34 kafesindeki C üzerindeki pozitif atom yükleri 0,222 a.u., 0,073 a.u., 0,261 a.u., 0,005 a.u., 0,163 a.u., 0,313 a.u., 0,064 a.u. ve 0,112 a.u. olarak belirlenmiştir. Bu yükler, aşağıdaki Şekil 10.7’de yeşil renk ve tonları ile gösterilmiştir.

S. A. Halim, B3PW91/6-31G(d) hesaplama metodunu kullanarak C34 ve geçiş metali katkılı türevlerinin elektronik yapısını ve kararlılığını belirlemiştir [35]. Bu çalışmada, C34 fulleren kafesinin HOMO, LUMO ve HOMO-LUMO gap enerjileri sırasıyla -5,53 eV, 4,06 eV ve 1,47 eV olarak rapor edilmiştir. Hesaplamalarımızda, C34’ün en kararlı yapısı triplet çok katlılığına sahip olduğundan, C34 fulleren kafesi α ve β moleküler orbitallere sahiptir. B3LYP/6-311G(d,p) hesaplama metodunda -5,693 eV α moleküler orbitalinin ve -6,524 eV β moleküler orbitalinin HOMO enerjileri olarak hesaplanmıştır. Bununla beraber -3,865 eV α moleküler orbitalinin ve -4,376 eV β moleküler orbitalinin LUMO enerjileri olarak tespit edilmiştir. C34’ün α ve β orbitalleri için HOMO-LUMO gap değeri 1,828 eV ve 2,148 eV olarak bulunmuştur.

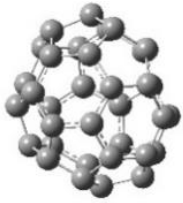
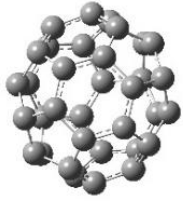
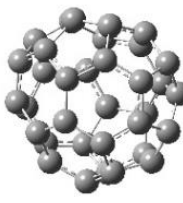
S.A. Halim, saf C34 fulleren kafesi ve geçiş metali katkılı C34 fulleren kafeslerinin iyonlaşma potansiyeli, elektron ilgisi, kimyasal sertliği, elektronegatifliği, kimyasal potansiyeli ve elektrofiliğinin hesaplama sonuçlarını yayınlamıştır [35]. Bu çalışmada bu veriler Koopman teoremine göre hesaplanmıştır. Sadece EA ve IP değerlerine atıfta bulunacağız. B3PW91/6-31G(d) teori seviyesinde tahmin edilen IP değerinin 5,530 eV ve tahmini EA değerinin 4,057 eV olduğu not edilmiştir. Sunulan çalışmamızda C34 fulleren kafesinin IP, EA_{ad}, EA_{vert} ve VDE değerleri sırasıyla 7,450 eV, 2,955 eV, 3,062 eV ve 3,163 eV olarak elde edilmiştir (Çizelge 10.1).

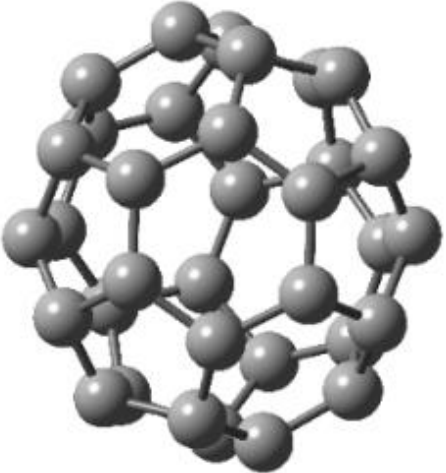
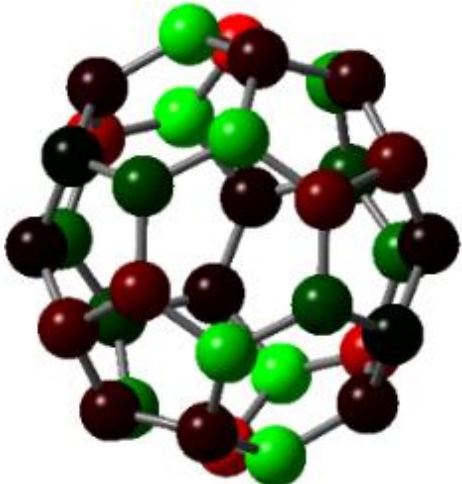
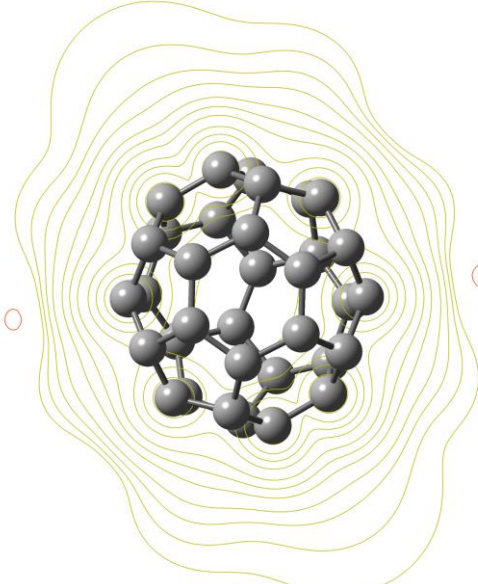
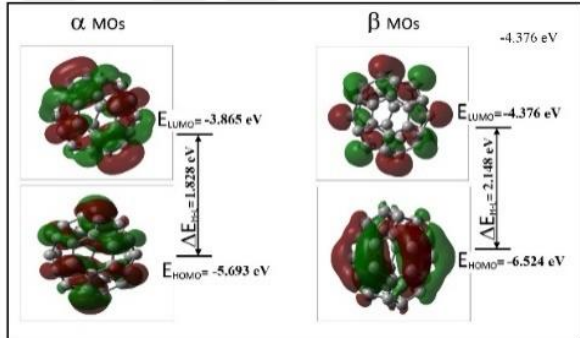
S.A. Halim, C34 fulleren kafesinin dipol momentinin tüm bileşenleri, polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri hesaplanmış ve rapor etmiştir [35]. Aynı çalışmada, B3PW91/6-31G (d) hesaplama metodu ile ortalama polarizebilite, anizotropik polarizebilite, dipol momenti ve hiperpolarizabilite (β_{tot}) değerleri de elde edilmiştir. Bu çalışmada sırasıyla $40,07 \times 10^{-24}$ esu, $8,613 \times 10^{-24}$ esu, 0,155 Debye ve $0,955 \times 10^{-30}$ esu değerleri ortalama polarizebilite, anizotropik polarizebilite, dipol momenti ve hiperpolarizabilite (β_{tot}) olarak belirlenmiştir. Sunulan çalışmamızda ortalama polarizebilite $46,062 \times 10^{-24}$ esu, anizotropik polarizebilite $8,103 \times 10^{-24}$ esu, dipol momenti 0,113 Debye ve hiperpolarizabilite (β_{tot}) $2,656 \times 10^{-30}$ esu olarak CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplama metodu ile belirlenmiştir (Çizelge 10.2).

Çizelge 10.9. C34 fulleren kafesinin optimize edilmiş enerjisi, yükü, çeşitliliği ve simetrisi

Sıra no	Simetri	P/H	Yük	Çok katlılık	Optimize enerji (a.u.)	Görelî enerji (k.cal/mol)	Geometri
1	C ₂	12/7	-1	Doublet	-1295,26317654	0, 000	
				Quartet	-1295,25263333	6,616	
			0	Singlet	-1295,15244632	0, 000	
				Triplet	-1295,14537342	4,438	
			+1	Doublet	-1294,88870999	0,000	
				Quartet	-1294,88459276	2,584	
2	C _s	12/7	-1	Doublet	-1295,34358001	0,000	
				Quartet	-1295,33931547	2,676	
			0	Singlet	-1295,21709231	4,956	
				Triplet	-1295,22499074	0,000	
				Quintet	-1295,22289551	1,315	
			+1	Doublet	-1294,95826980	7,474	
				Quartet	-1294,97018078	0,000	
				Sextet	-1294,93313045	23,24	
3	C _s	12/7	-1	Doublet	-1295,33572233	0,000	
				Quartet	-1295,31562528	12,61	
			0	Singlet	-1295,22354998	0,000	
				Triplet	-1295,22147101	1,305	
			+1	Doublet	-1294,96501613	0,000	
				Quartet	-1294,93524096	18,68	

Çizelge 10.9. (devam) C34 fulleren kafesinin optimize edilmiş enerjisi, yükü, çeşitliliği ve simetrisi

Sıra no	Simetri	P/H	Yük	Çok katlılık	Optimize enerji (a.u.)	Görelî enerji (k.cal/mol)	Geometri
4	C ₂	12/7	-1	Doublet	-1295,35512283	0,000	
				Quartet	-1295,33867809	10,31	
				Singlet	-1295,24849989	0,000	
				Triplet	-1295,23782771	6,697	
			+1	Doublet	-1294,98245467	0,000	
				Quartet	-1294,96396884	11,60	
				Doublet	-1295,37425385	0,000	
				Quartet	-1295,36423778	6,285	
5	C ₂	12/7	0	Singlet	-1295,25734143	8,113	
				Triplet	-1295,27027046	0,000	
				Quintet	-1295,22843301	26,25	
				Doublet	-1295,00596497	0,000	
			+1	Quartet	-1294,98313270	14,32	
				Doublet	-1295,33159628	0,000	
				Quartet	-1295,32747151	2,588	
				Singlet	-1295,21726312	2,375	
6	C _{3v}	12/7	0	Triplet	-1295,22104828	0,000	
				Quintet	-1295,18492272	22,66	
				Doublet	-1294,96297733	0,000	
				Quartet	-1294,93224286	19,28	
			+1	Doublet	-1295,33159628	0,000	
				Quartet	-1295,32747151	2,588	
				Singlet	-1295,21726312	2,375	
				Triplet	-1295,22104828	0,000	

(a) Geometri	(b) Mulliken yükü
	
(c) ESP haritası	(d) Moleküler orbital resimleri
	

Şekil 10.7. (a) C34 fullereninin geometrisi, (b) Mulliken yükü, (c) ESP haritası ve (d) Moleküler orbital resimleri

10.8. C36 Fullereni

C36, kütle spektroskopisi ile ilk tesipt edilebilen küçük fullerenlerden bir tanesidir. C36 fullerene kafesi 15 geleneksel fullerene izomerine sahiptir. Çizelge 10.10' da C36 fullerene kafesinin her birçok katlılığına göre simetrisi ve geometrik optimizasyon enerjisi gibi tüm hesaplama sonuçları sunulmaktadır. D_{6h} ve D_{2d} izomerleri, minimum sayıda bitişik beşgen içerir. Bu nedenle en kararlı yapıya adaydırlar. DFT hesaplamalarında triplet çok katlılığında D_{6h} -XV-C36 fullerene kafesinin en kararlı yapıya sahip olduğu ortaya çıkmıştır.

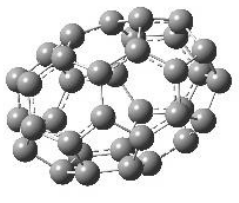
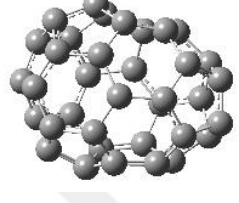
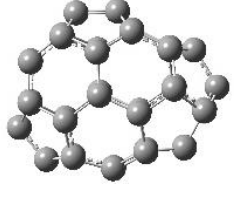
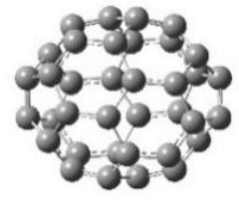
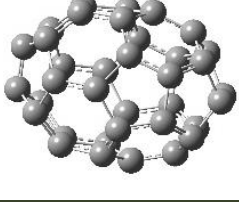
Diğer yapıların simetri ve bağıl enerjileri D_{2d} -XIV-C36 için 1,800 k.cal mol⁻¹, C_2 -XII-C36 için 6,727 k.cal mol⁻¹, C_{2v} -IX-C36 için 7,173 k.cal mol⁻¹, C_2 -XI-C36 için 13,17 k.cal mol⁻¹, C_s -VIII-C36 için 24,42 k.cal mol⁻¹, D_{2d} -VI-C36 için 31,98 k.cal mol⁻¹, C_1 -VII-C36 için 37,01 k.cal mol⁻¹, D_{3h} -XIII-C36 için 40,61 k.cal mol⁻¹, C_2 -X-C36 için 47,86 k.cal mol⁻¹, C_1 -III-C36 için 59,02 k.cal mol⁻¹, C_s -IV-C36 için 76,27 k.cal mol⁻¹, C_2 -I-C36 için 84,41 k.cal mol⁻¹, D_{2v} -C36 için 90,66 k.cal mol⁻¹ ve D_2 -II-C36 için 117,5 k.cal mol⁻¹ olarak belirlenmiştir. Şekil 10.8'de C36 fulleren kafesinin en kararlı izomerinin optimize edilmiş geometrisi (a), Mulliken yük dağılımı (b), MEP haritası (c) ve HOMO-LUMO resimleri (d) verilmektedir.

Şekil 10.8'de görüldüğü gibi, C36 kafesindeki C üzerindeki Mulliken atom yükleri üç gruba ayrılır: -0,057 a.u. (on iki atom, kırmızı renk), 0,052 a.u. (on iki atom, yeşil renk) ve 0,005 a.u. (on iki atom, koyu renk). C36 fulleren kafesi teorik olarak B3LYP/6-311G(d,p) hesaplama metodu ile yapılan hesaplamalarda 1,718 eV (α moleküler orbital) ve 1,744 eV (β moleküler orbital) HOMO-LUMO gap değerine sahiptir. C36 fulleren kafesinin HOMO-LUMO boşluk değerinin (~1,7 eV), çok kararlı ve kendisinden çok daha büyük olan C60'a (1,6 eV) oldukça yakın olduğu ortaya çıkmıştır.

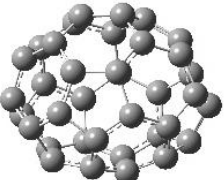
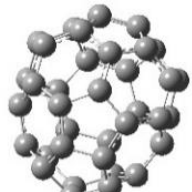
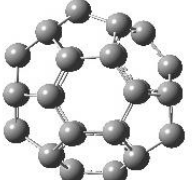
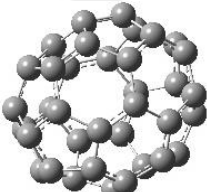
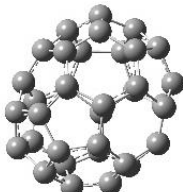
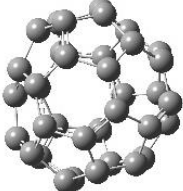
Fotoelektron spektroskopisi kullanılarak gaz fazındaki C36 anyonunun elektron ilgisi 3,0 eV olarak ölçülmüştür [38]. Teorik bir çalışmada, D_{6h} simetrisine sahip C36 fulleren kafesinin EA ve IP değerleri B3LYP/6-31G(d) hesaplama metodu ile 6,70 eV ve 2,50 eV olarak hesaplanmıştır [34]. Sunulan bu çalışmada da bu özellikler CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplama metodu ile 7,335 eV (IP), 2,889 eV (EA_{ad}), 2,815 eV (EA_{vert}) ve 2,962 eV (VDE) olarak hesaplanmıştır (Çizelge 10.1).

Bu çalışmada, C36 fulleren kafesinin hesaplanan ortalama polarizabilite değeri CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplama metodu ile $47,561 \times 10^{-24}$ esu olarak elde edilmiştir. Sabirov ve arkadaşları, C36 fulleren kafesinin ortalama polarizabilite değerini $52,41 \times 10^{-24}$ esu olduğunu bildirmişlerdir [48]. C36 fulleren kafesinin anizotropik polarizabilitesi CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplama metodu ile $0,909 \times 10^{-24}$ esu olarak hesaplanmıştır. C36 fulleren kafesi D_{6h} simetrisine sahip olduğundan, dipol momentinin ve hiperpolarizabilitenin tüm bileşenlerinin değerleri sıfır olarak bulunmuştur (Çizelge 10.2).

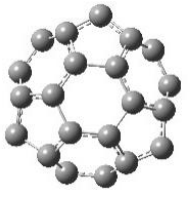
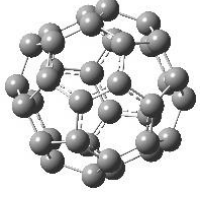
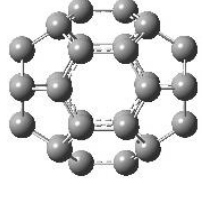
Çizelge 10.10. C36 fulleren kafesinin optimize edilmiş enerjisi, yükü, çeşitliliği ve simetrisi

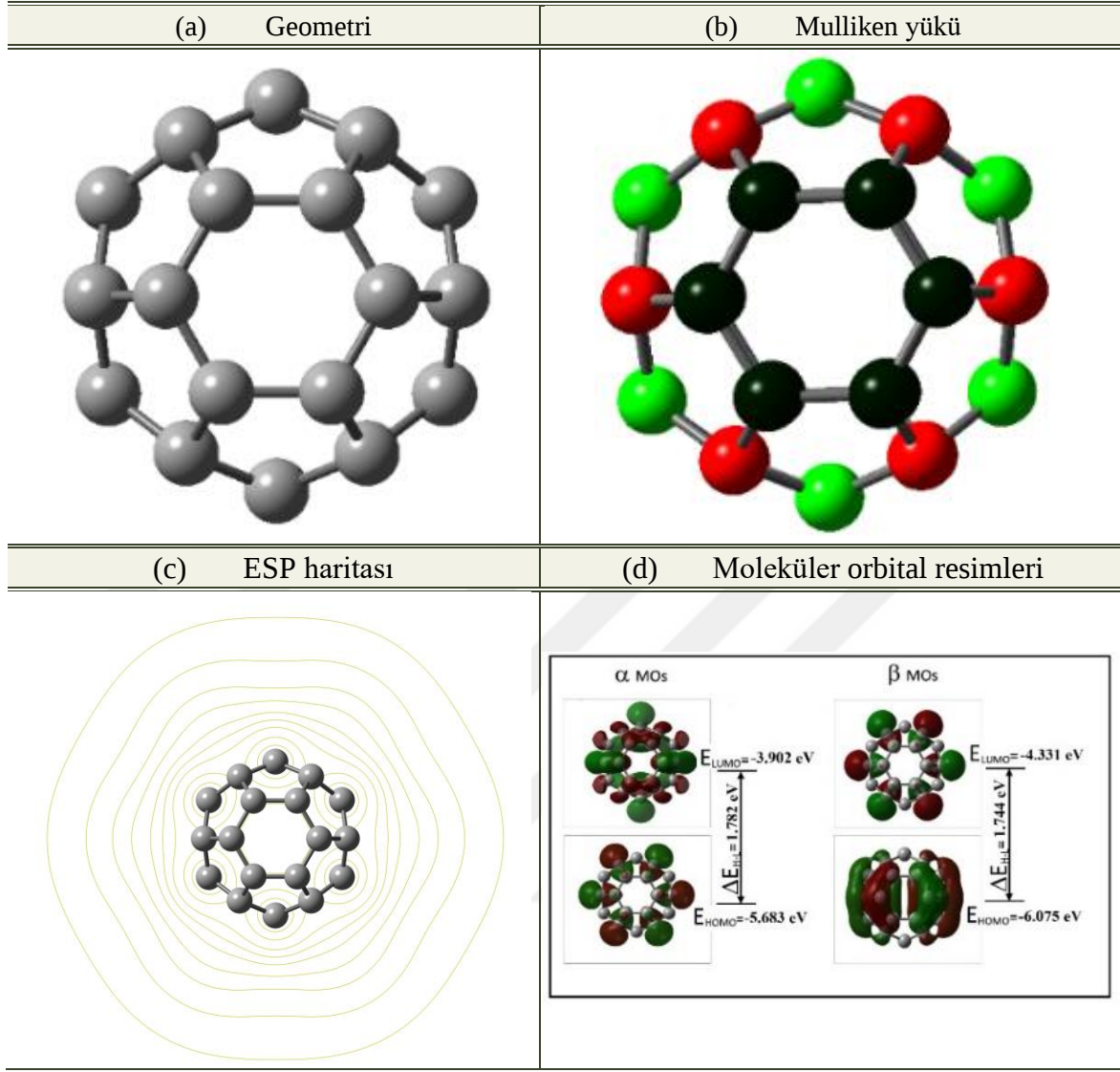
Sıra no	Simetri	P/H	Yük	Çok katlılık	Optimize enerji (a.u.)	Görelî enerji (k.cal/mol)	Geometri
1	C ₂	12/8	-1	Doublet	-1371,50226748	0,000	
				Quartet	-1371,49487652	4,638	
			0	Singlet	-1371,37921052	3,302	
				Triplet	-1371,38447219	0,000	
			+1	Quartet	-1371,37693594	4,729	
				Doublet	-1371,11859922	4,102	
				Quintet	-1371,12513618	0,000	
				Sextet	-1371,10451275	12,94	
2	D ₂	12/8	-1	Doublet	-1371,44874083	0,000	
				Quartet	-1371,42811728	12,94	
			0	Singlet	-1371,34322711	0,000	
				Triplet	-1371,33167320	7,250	
			+1	Doublet	-1371,08315179	0,000	
				Quintet	-1371,05389722	18,35	
3	C ₁	12/8	-1	Doublet	-1371,54303060	0,000	
				Quartet	-1371,53802337	3,142	
			0	Singlet	-1371,42372598	0,755	
				Triplet	-1371,42492853	0,000	
			+1	Quartet	-1371,41346696	7,192	
				Doublet	-1371,16507121	0,000	
4	C _s	12/8	-1	Doublet	-1371,51590814	0,000	
				Quartet	-1371,49570673	12,67	
			0	Singlet	-1371,39495343	1,562	
				Triplet	-1371,39744268	0,000	
			+1	Quartet	-1371,37509289	14,02	
				Doublet	-1371,12875885	3,442	
				Quintet	-1371,13424460	0,000	
				Sextet	-1371,10458482	18,61	
5	D ₂	12/8	-1	Doublet	-1371,48612304	0,000	
				Quartet	-1371,45620964	18,77	
			0	Singlet	-1371,37450366	0,000	
				Triplet	-1371,36282390	7,329	
			+1	Doublet	-1371,10702614	0,000	
				Quintet	-1371,08497140	13,84	
6	D _{2d}	12/8	-1	Doublet	-1371,57042980	0,000	
				Quartet	-1371,56267249	4,868	
			0	Singlet	-1371,46801640	0,000	
				Triplet	-1371,45425193	8,637	
			+1	Doublet	-1371,20680805	0,000	
				Quintet	-1371,18075775	16,34	

Çizelge 10.10. (devam) C36 fulleren kafesinin optimize edilmiş enerjisi, yükü, çeşitliliği ve simetrisi

Sıra no	Simetri	P/H	Yük	Çok katlılık	Optimize enerji (a.u.)	Görelî enerji (k.cal/mol)	Geometri
7	C ₁	12/8	-1	Doublet	-1371,57760790	0,000	
				Quartet	-1371,55553841	13,84	
				Singlet	-1371,45943847	0,362	
			0	Triplet	-1371,46001463	0,000	
				Quartet	-1371,43228920	17,39	
				Doublet	-1371,19845555	0,000	
			+1	Quintet	-1371,19382641	2,905	
8	C _s	12/8	-1	Doublet	-1371,59409724	0,000	
				Quartet	-1371,57483121	12,09	
				Singlet	-1371,48007237	0,000	
			0	Triplet	-1371,46928588	6,769	
				Doublet	-1371,21436488	0,000	
				Quintet	-1371,20339699	6,882	
			+1	Quintet	-1371,20339699	6,882	
9	C _{2v}	12/8	-1	Doublet	-1371,61493839	0,000	
				Quartet	-1371,60015262	9,278	
				Singlet	-1371,50756305	0,000	
			0	Triplet	-1371,50339270	2,617	
				Doublet	-1371,24830478	0,000	
				Quintet	-1371,24024800	5,056	
			+1	Quintet	-1371,24024800	5,056	
10	C ₂	12/8	-1	Doublet	-1371,55962597	0,000	
				Quartet	-1371,55317800	4,046	
				Singlet	-1371,44211576	0,373	
			0	Triplet	-1371,44270968	0,000	
				Quartet	-1371,43068846	7,543	
				Doublet	-1371,18396947	0,000	
			+1	Quintet	-1371,17784423	3,844	
11	C ₂	12/8	-1	Doublet	-1371,61471502	0,000	
				Quartet	-1371,58669279	17,58	
				Singlet	-1371,49799941	0,000	
			0	Triplet	-1371,49627672	1,081	
				Doublet	-1371,23523838	0,000	
				Quintet	-1371,22932153	3,713	
			+1	Quintet	-1371,22932153	3,713	
12	C ₂	12/8	-1	Doublet	-1371,62122176	0,000	
				Quartet	-1371,59869851	14,13	
				Singlet	-1371,50827452	0,000	
			0	Triplet	-1371,50696255	0,823	
				Doublet	-1371,24961710	0,000	
				Quintet	-1371,23968410	6,233	
			+1	Quintet	-1371,23968410	6,233	

Çizelge 10.10. (devam) C36 fulleren kafesinin optimize edilmiş enerjisi, yükü, çeşitliliği ve simetrisi

Sıra no	Simetri	P/H	Yük	Çok katlılık	Optimize enerji (a.u.)	Görelî enerji (k.cal/mol)	Geometri
13	D_{3h}	12/8	-1	Doublet	-1371,57416643	0,000	
				Quartet	-1371,54661194	17,29	
			0	Singlet	-1371,45426904	0,000	
				Triplet	-1371,44987918	2,755	
			+1	Doublet	-1371,18967959	0,000	
				Quintet	-1371,18622995	2,165	
14	D_{2d}	12/8	-1	Doublet	-1371,61579884	3,574	
				Quartet	-1371,62149511	0,000	
				Sextet	-1371,59444617	16,97	
			0	Singlet	-1371,50211233	8,794	
				Triplet	-1371,51612630	0,000	
				Quartet	-1371,49275653	14,66	
			+1	Doublet	-1371,25946386	0,000	
				Quintet	-1371,24624250	8,297	
15	D_{6h}	12/8	-1	Doublet	-1371,62912672	0,000	
				Quartet	-1371,61463525	9,094	
			0	Singlet	-1371,51474954	2,664	
				Triplet	-1371,51899435	0,000	
				Quartet	-1371,48784602	19,54	
			+1	Doublet	-1371,25962754	0,000	
				Quintet	-1371,24649496	8,241	



Şekil 10.8. (a) C36 fullereninin geometrisi, (b) Mulliken yükü, (c) ESP haritası ve (d) Moleküler orbital resimleri

10.9. C38 Fullereni

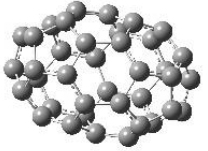
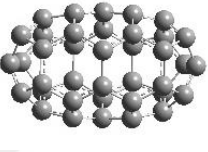
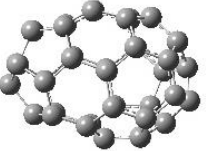
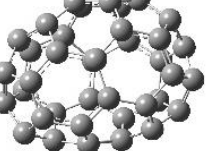
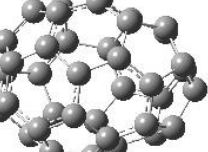
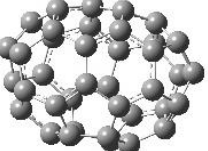
C38 fullerene kafesinin 17 izomeri vardır. Çizelge 10.11’ de C38 fullerene kafesinin her bir çok katlılığına göre simetrisi ve geometrik optimizasyon enerjisi gibi tüm hesaplama sonuçları sunulmaktadır. Bu izomerlerin simetrilere göre dağılımı; beş C_2 simetrisi, yedi C_1 simetrisi, iki C_{2v} simetrisi, bir C_{3v} simetrisi, bir C_{3v} simetrisi, bir D_3 simetrisi ve bir D_{3h} simetrisi olarak belirlendi. DFT hesaplamalarında Singlet çok katlılık durumunda C_2 -XVII-C38 fullerene kafesinin en kararlı yapıda olduğu ortaya çıkmıştır. Diğer izomerlerin bağli enerjileri C_2 -XIII-C38 izomeri için 18,78 kcal. mol⁻¹, C_2 -X-C38 izomeri için 23,339 kcal. mol⁻¹, C_2 -VI-C38 izomeri için 54,390 kcal. mol⁻¹, C_2 -I-C38 izomeri için -102,601 kcal. mol⁻¹

¹, C₁-XIV-C38 izomeri için 26.738 kcal. mol⁻¹, C₁-VIII-C38 izomeri için 38.048 kcal. mol⁻¹, C₁-V-C38 izomeri için 41,387 kcal. mol⁻¹, C₁-XI-C38 izomeri için 45,983 kcal. mol⁻¹, C₁-III-C38 izomeri için 62,956 kcal. mol⁻¹, C₁-VII-C38 izomeri için 69,114 kcal. mol⁻¹, C₁-IV-C38 izomeri için 77,544 kcal. mol⁻¹, C_{2v}-XII-C38 izomeri için 87,537 kcal. mol⁻¹, C_{2v}-XV-C38 izomeri için 50,486 kcal. mol⁻¹, C_{3v}-XVI-C38 izomeri için 25,978 kcal. mol⁻¹, D₃-IX-C38 izomeri için 70,905 kcal. mol⁻¹ ve D_{3h}-II-C38 izomeri için 131,451 kcal. mol⁻¹ olarak belirlenmiştir. Şekil 10.9'da C38 fulleren kafesinin en kararlı izomerinin optimize edilmiş geometrisi (a), Mulliken yük dağılımı (b), MEP haritası (c) ve HOMO-LUMO resimleri (d) verilmektedir.

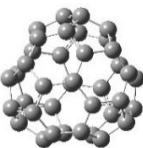
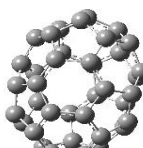
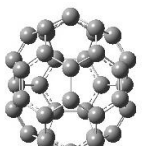
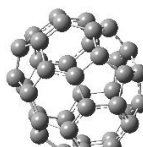
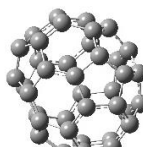
C38 kafesindeki C üzerindeki negatif atomik yükler -0,003 au, -0,009 au, -0,012 au, -0,013 au, -0,020 au, -0,040 au, -0,045 au, -0,050 au, -0,080 au, -0,104 au, -0,114 au, -0,130 au, -0,140 au ve -0,16 a.u. olarak her yük iki atom üzerinde olacak şekilde belirlenmiştir. Bu yükler Şekil 10.9'da kırmızı renk ve tonları ile gösterilmiştir. C38 kafesindeki C üzerindeki pozitif atom yükleri 0,189 au., 0,083 au., 0,189 au., 0,247 au. ve 0,218 au. olarak her yük iki atom üzerinde olacak şekilde belirlenmiştir. Bu yükler Şekil 10.9'da yeşil renk ve tonları ile gösterilmiştir. C38 fulleren kafesindeki C₂-XVII-C38 izomerinin HOMO, LUMO ve HOMO-LUMO gap değerlerinin B3LYP/6-311G(d,p) hesaplama metodu ile -5,832 eV, -4,064 eV ve 1,768 eV olduğu bulunmuştur. C₂-XVII-C38 izomerinin HOMO-LUMO gap değeri C60'ın değerine oldukça (1,6 eV) yakın olduğu tespit edilmiştir.

Bu çalışmada, C38 fulleren kafesinin IP, EA_{ad}, EA_{vert} ve VDE değerleri CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplama metodu ile 7,278 eV, 2,957 eV, 2,775 eV ve 3,143 eV olarak hesaplanmıştır (Çizelge 10.1). C38 fulleren kafesinin elde edilen ortalama polarizabilite değeri CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplama metodu ile 49,958 x10⁻²⁴ esu, anizotropik polarizabilite değeri 5,917x10⁻²⁴ esu olarak hesaplanmıştır. Dipol momenti 0,033 Debye ve hiperpolarizebilite değeri ise 0,289 x10⁻³⁰ esu olarak bulunmuştur (Çizelge 10.2).

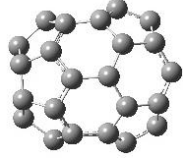
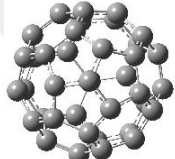
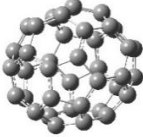
Çizelge 10.11. C38 fulleren kafesinin optimize edilmiş enerjisi, yükü, çeşitliliği ve simetrisi

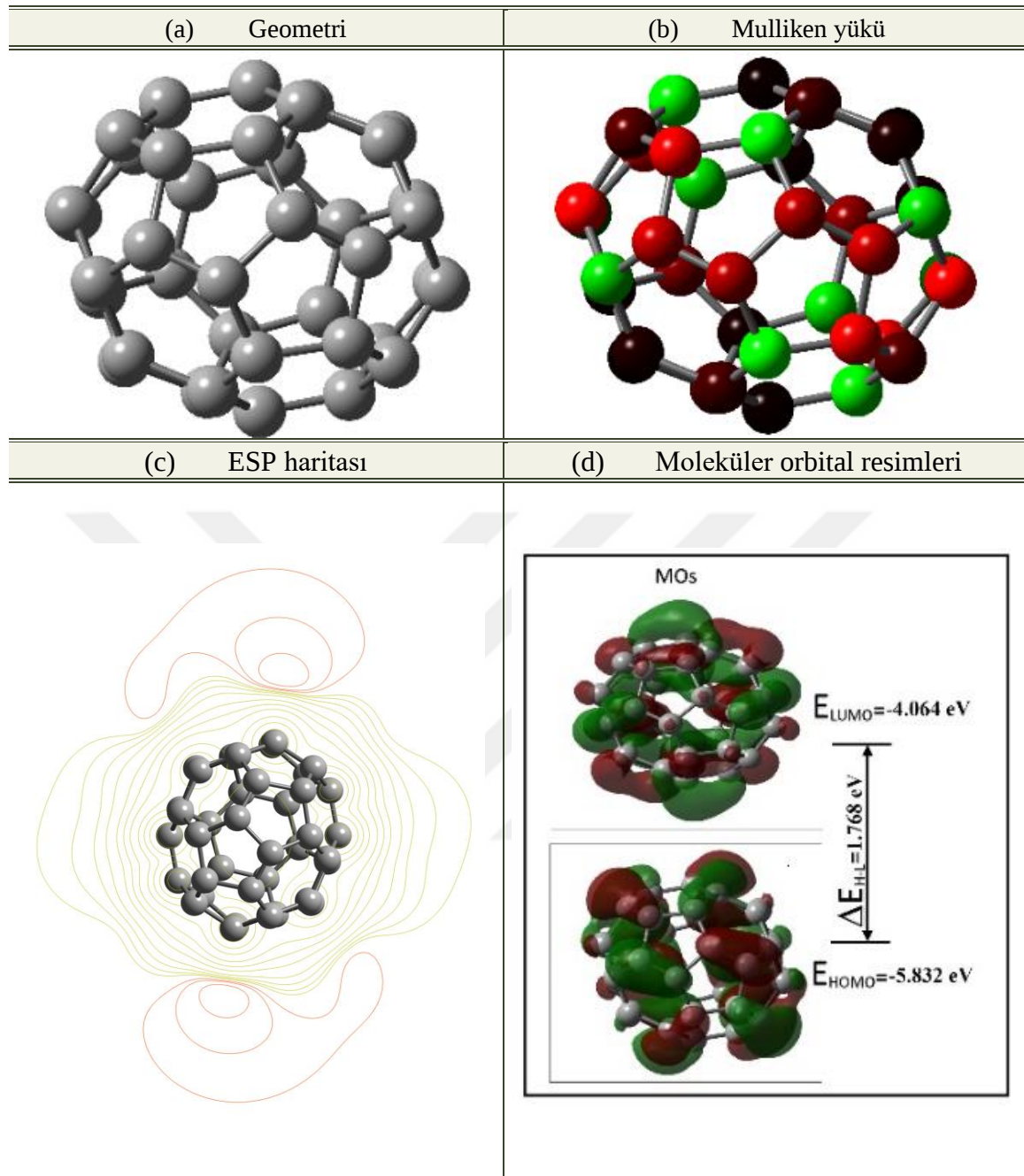
Sıra no	Simetri	P/H	Yük	Çok katlılık	Optimize enerji (a.u.)	Görelî enerji (k.cal/mol)	Geometri
1	C ₂	12/9	-1	Doublet	-1447,72498557	0,000	
				Quartet	-1447,70406439	13,12	
			0	Singlet	-1447,60233477	0,000	
				Triplet	-1447,59856881	2,363	
			+1	Doublet	-1447,33427578	0,000	
				Quartet	-1447,33401782	0,162	
2	D _{3h}	12/9	-1	Doublet	-1447,68213906	0,000	
				Quartet	1447,64726440	21,88	
			0	Singlet	-1447,55635956	0,000	
				Triplet	-1447,55499448	0,857	
			+1	Doublet	-1447,28956779	3,324	
				Quartet	-1447,29486485	0,000	
3	C ₁	12/9	-1	Doublet	-1447,78889547	0,000	
				Quartet	-1447,77249551	10,29	
			0	Singlet	-1447,66551219	0,000	
				Triplet	-1447,66400765	0,944	
			+1	Doublet	-1447,40145323	0,000	
				Quartet	-1447,39795218	2,197	
4	C ₁	12/9	-1	Doublet	-1447,75466813	0,000	
				Quartet	-1447,73075753	15,00	
			0	Singlet	-1447,64226581	0,000	
				Triplet	-1447,62952521	7,995	
			+1	Doublet	-1447,37255333	0,000	
				Quartet	-1447,35854702	8,789	
5	C ₁	12/9	-1	Doublet	-1447,81793607	0,000	
				Quartet	-1447,80081562	10,74	
			0	Singlet	-1447,69988597	0,000	
				Triplet	-1447,69583425	2,542	
			+1	Doublet	-1447,43841593	0,000	
				Quartet	-1447,42593054	7,835	
6	C ₂	12/9	-1	Doublet	-1447,78788532	0,000	
				Quartet	-1447,76264726	15,83	
			0	Singlet	-1447,67916336	0,000	
				Triplet	-1447,66621957	8,122	
			+1	Doublet	-1447,41498417	0,000	
				Quartet	-1447,39177139	14,56	
7	C ₁	12/9	-1	Doublet	-1447,77494744	0,000	
				Quartet	-1447,75528753	12,33	
			0	Singlet	-1447,65557812	0,076	
				Triplet	-1447,65569935	0,000	
			+1	Quintet	-1447,62515359	19,16	
				Doublet	-1447,39659684	0,000	
				Quartet	-1447,38403590	7,882	

Çizelge 10.11. (devam) C38 fulleren kafesinin optimize edilmiş enerjisi, yükü, çeşitliliği ve simetrisi

Sıra no	Simetri	P/H	Yük	Çok katlılık	Optimize enerji (a.u.)	Görelî enerji (k.cal/mol)	Geometri
8	C ₁	12/9	-1	Doublet	-1447,82218034	0,000	
				Quartet	-1447,80307767	11,98	
			0	Singlet	-1447,70520579	0,000	
				Triplet	-1447,69784565	4,619	
			+1	Doublet	-1447,44041023	0,000	
				Quartet	-1447,43388474	4,095	
9	D ₃	12/9	-1	Doublet	-1447,75769177	0,000	
				Quartet	-1447,74195111	9,877	
			0	Singlet	-1447,65284576	0,000	
				Triplet	-1447,63547393	10,90	
			+1	Doublet	-1447,38997682	0,000	
				Quartet	-1447,37145100	11,62	
10	C ₂	12/9	-1	Doublet	-1447,84860119	0,000	
				Quartet	-1447,82169370	16,88	
			0	Singlet	-1447,72167745	4,374	
				Triplet	-1447,72864739	0,000	
			+1	Quintet	-1447,69510289	21,05	
				Doublet	-1447,45720241	1,181	
11	C ₁	12/9	-1	Quartet	-1447,45908481	0,000	
				Sextet	-1447,42121136	23,76	
			0	Doublet	-1447,80836738	0,000	
				Quartet	-1447,79922647	5,736	
			+1	Singlet	-1447,69256101	0,000	
				Triplet	-1447,68866502	2,445	
12	C _{2v}	12/9	-1	Doublet	-1447,43185300	0,000	
				Quartet	-1447,42062465	7,046	
			0	Doublet	-1447,76523612	0,000	
				Quartet	-1447,72045764	28,09	
			+1	Singlet	-1447,60459198	13,64	
				Triplet	-1447,62634092	0,000	
13	C ₂	12/9	-1	Quintet	-1447,60155015	15,55	
				Doublet	-1447,36055673	4,074	
			0	Quartet	-1447,36704937	0,000	
				Sextet	-1447,33830890	18,03	
			+1	Doublet	-1447,85367097	0,000	
				Quartet	-1447,83317481	12,86	
14	C ₂	12/9	-1	Singlet	-1447,73590378	0,000	
				Triplet	-1447,73114799	2,984	
			0	Doublet	-1447,47066494	0,000	
				Quartet	-1447,46006009	6,655	
			+1	Doublet	-1447,47066494	0,000	
				Quartet	-1447,46006009	6,655	

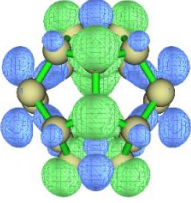
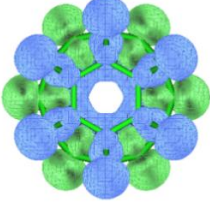
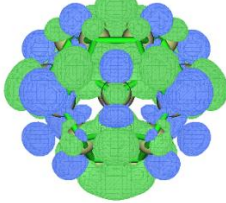
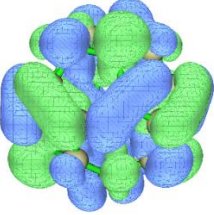
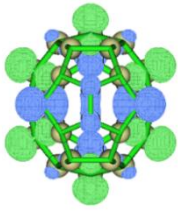
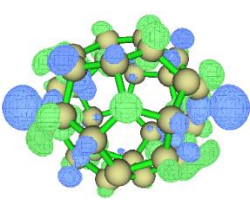
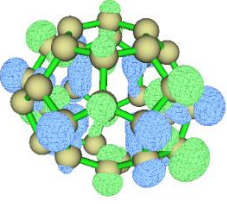
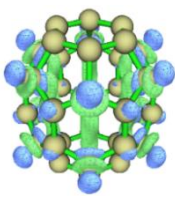
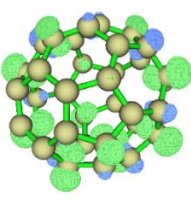
Çizelge 10.11. (devam) C38 fulleren kafesinin optimize edilmiş enerjisi, yükü, çeşitliliği ve simetrisi

Sıra no	Simetri	P/H	Yük	Çok katlılık	Optimize enerji (a.u.)	Görelî enerji (k.cal/mol)	Geometri
14	C ₁	12/9	-1	Doublet	-1447,84269474	0,000	
				Quartet	-1447,82495770	11,13	
			0	Singlet	-1447,72322978	0,000	
				Triplet	-1447,72198896	0,779	
			+1	Doublet	-1447,46401717	0,000	
				Quartet	-1447,45884494	3,246	
15	C _{2v}	12/9	-1	Doublet	-1447,80483141	0,000	
				Quartet	-1447,80313218	1,066	
			0	Singlet	-1447,67562348	6,126	
				Triplet	-1447,68538558	0,000	
			+1	Quintet	-1447,67905982	3,969	
				Doublet	-1447,42014746	1,115	
16	C _{3v}	12/9	-1	Quartet	-1447,42192377	0,000	
				Sextet	-1447,40807349	8,691	
			0	Doublet	-1447,83962989	0,000	
				Quartet	-1447,81609741	14,76	
			+1	Singlet	-1447,70717454	10,83	
				Triplet	-1447,72444084	0,000	
17	C ₂	12/9	-1	Quintet	-1447,69466815	18,68	
				Doublet	-1447,45401618	4,662	
			0	Quartet	-1447,46144532	0,000	
				Sextet	-1447,43547389	16,29	
			+1	Doublet	-1447,86856339	0,000	
				Quartet	-1447,84479775	14,91	
18	C ₁	12/9	-1	Singlet	-1447,76583967	0,000	
				Triplet	-1447,74670360	12,00	
			0	Doublet	-1447,50273440	0,000	
				Quartet	-1447,47589880	16,84	
			+1	Doublet	-1447,50273440	0,000	
				Quartet	-1447,47589880	16,84	



Şekil 10.9. (a) C36 fullereninin geometrisi, (b) Mulliken yükü, (c) ESP haritası ve (d) Moleküler orbital resimleri

11. FULLERENLERİN FUKUI FONKSİYONU

Fu20	Fu24	Fu26
		
Fu28	Fu30	Fu32
		
Fu34	Fu36	Fu38
		

Şekil 11.1. Negatif izoyüzeylerin kapsadığı bölge (Mavi), Pozitif eşyüzeylerin kapsadığı bölge (yeşil)

Genellikle kuramsal hesaplamalarda, Fukui fonksiyonları, yapının nükleofilik ve elektrofilik bölgelerini belirlemek için tanımlayıcılar olarak da kullanılabilir. Şekil 11.1’de çalışılan fullerene kafesleri için hem elektrofilik hem de nükleofilik bölgeler Fukui fonksiyonları yardımı ile gösterilmektedir. Fukui fonksiyon hesaplamaları Hirshfeld yükünden elde edilen sonuçlar güvenilir olduğundan, Mulliken yükleri yerine Hirshfeld yükleri kullanarak Fukui fonksiyonları hesaplandı. Nümerik veriler tablolar halinde ekler kısmında, görsel veriler ise Şekil 11.1’de verilmektedir. Negatif izoyüzeylerin kapsadığı nükleofilik bölge mavi renkle gösterilen bölgelerdir ve pozitif izoyüzeylerin kapsadığı elektrofilik bölge yeşil renkle gösterilen bölgelerdir. Şekilden de görülebileceği gibi, fullerene kafeslerini oluşturan karbon atomlarının hem nükleofilik (Şekillerde mavi alanlar) hem de elektrofilik (Şekillerde yeşil alanlar) bölgelere sahip olabildikleri belirlenmiştir. Fukui fonksiyonlarının görselleri Multiwfn 3.8.8 programı aracılığıyla belirlenmiştir [50].

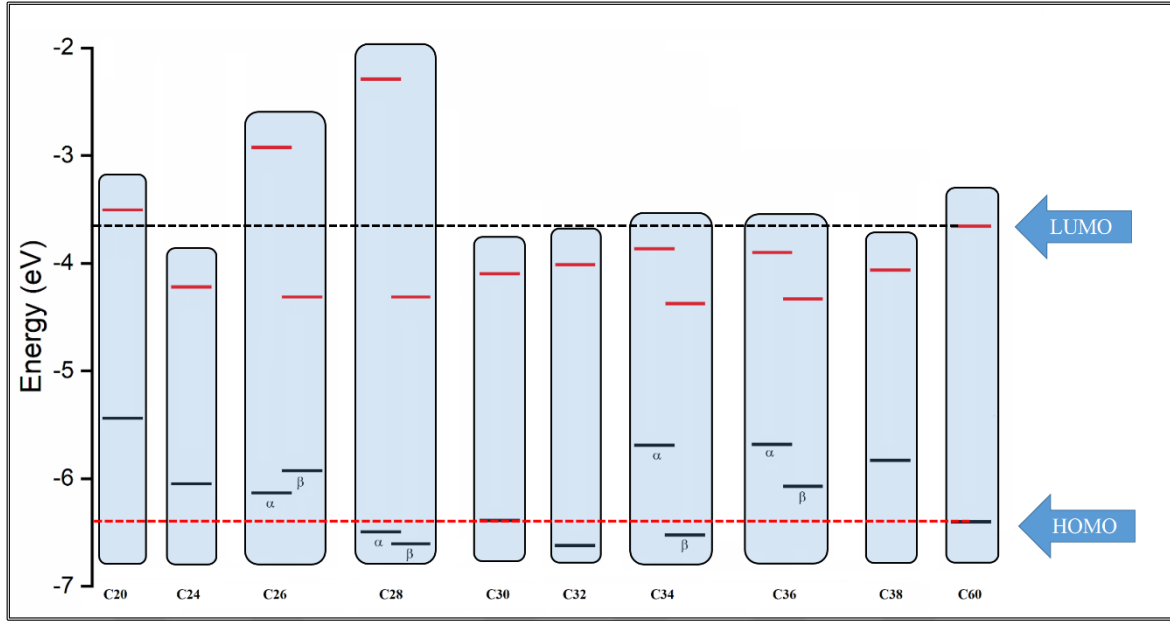


12. HOMO-LUMO GAP DEĞERLENDİRMESİ

C60, 20 altıgen ve 12 beşgen'den oluşan en kararlı fullerendir. Bu nedenle fullerenlerle ilgili deneysel çalışmaların çoğunun odak noktası C60 fullerendir. Bu çalışmada hesaplanan fullerenlerin HOMO, LUMO ve HOMO-LUMO gap değerlerini C60 verileriyle karşılaştırdık. Bu sayede çalışılan fullerenlerin HOMO, LUMO ve HOMO-LUMO gap değerleri, bu fullerenlerin kararlılıklarını belirlemede önemli bir parametre olduğu da göz önüne alınmalıdır. Örneğin, HOMO-LUMO gap değeri 1,3 eV'den büyük olan fullerenler yüksek kararlılığa sahiptir denilebilir. Ancak bu 1,3 eV'dan daha düşük HOMO-LUMO gap değerinin düşük kararlılığın bir göstergesi olduğu söylenebilir. Çalışılan fullerenler, 1,3 eV'den büyük HOMO-LUMO boşluk değerlerine sahiptir.

C26 ve C28 fulleren kafesleri Quartet çok katlılığında en kararlı iken, C34 ve C36 fulleren kafesleri triplet çok katlılığında en karardır. Şekil 12.1'de görüldüğü gibi, çokluk arttığında özellikle α orbitallerinin LUMO değeri artar. Bu nedenle, sadece singlet çok katlılığında kararlı olan fullerenlerle C60 değerlerini karşılaştıracamız. C26 C28, C34 ve C36 fulleren kafeslerinin yüksek çok katlılıklarında kararlı olduğu tespit edildiğinden, C60 verileriyle karşılaştırma yapmayacağız.

Wang ve arkadaşları, C60'ın HOMO, LUMO ve HOMO-LUMO gap değerlerini B3LYP/6-311G(d,p) hesaplama metodu ile hesaplamıştır [51]. Bu çalışmada, C60'ın HOMO değeri – 6,402 eV, LUMO değeri -3,658 eV ve HOMO-LUMO gap değeri 2,744 eV olarak tahmin edilmiştir. Mevcut çalışmada, C32 fulleren kafesi en yüksek HOMO-LUMO boşluk değerine (2,610 eV) sahiptir. C32, gaz fazı deneylerinde her zaman çok yoğun sinyaller veren bir karbon kümesidir. PES çalışmalarında nötr C32 molekülünün C70 ve C60 ile karşılaştırılabilir bir HOMO-LUMO gap sahip olduğu belirtilmektedir [47]. Bu çalışmada, C60'ın HOMO-LUMO değerine en yakın C32 fulleren kafesinin HOMO-LUMO değeri DFT hesaplaması ile belirlenmiştir.



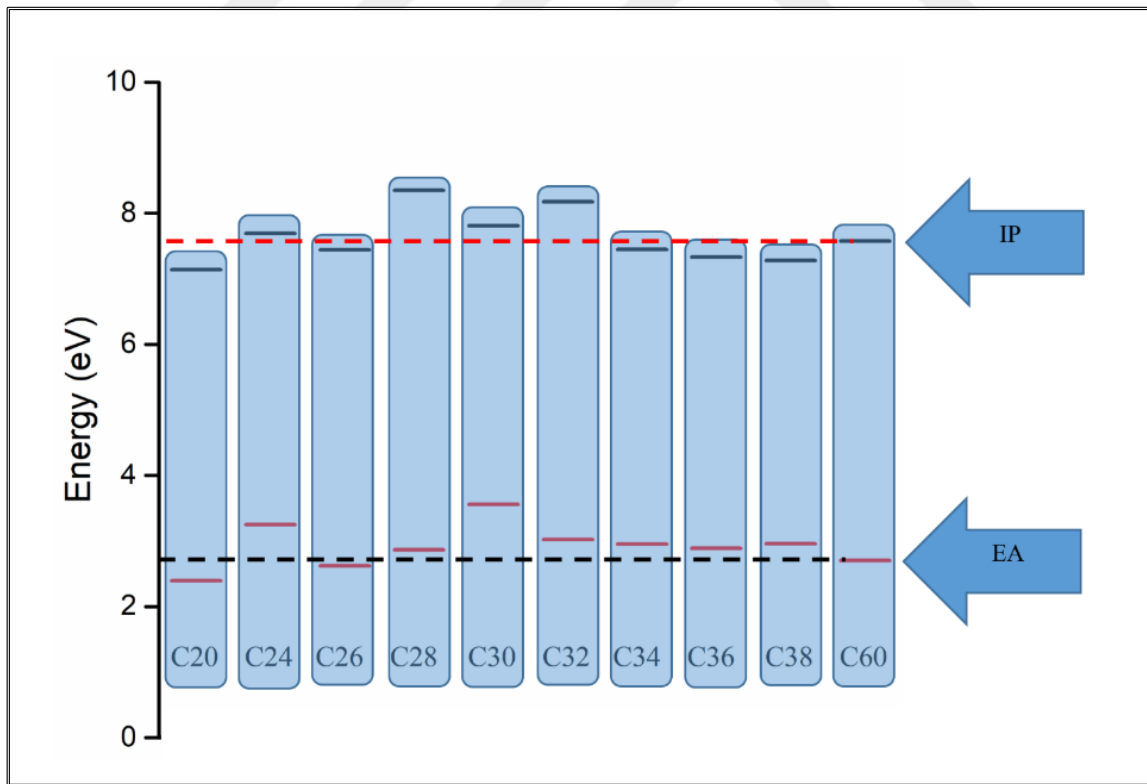
Şekil 12.1. HOMO-LUMO gap değerleri karşılaştırması

Çizelge 12.1. HOMO-LUMO değerleri

Fullerenler	E _{HOMO} (eV)		E _{LUMO} (eV)		ΔE _{HOMO-LUMO} (eV)	
C20	-5,442		-3,506		1,936	
C24	-6,050		-4,221		1,829	
C26	-6,135 (α)	-5,929 (β)	-2,927 (α)	-4,314 (β)	3,208	1,615
C28	-6,495 (α)	-6,606 (β)	-2,293 (α)	-4,285 (β)	4,202	2,321
C30	-6,391		-4,098		2,293	
C32	-6,624		-4,014		2,61	
C34	-5,693 (α)	-6,524 (β)	-3,865 (α)	-4,376 (β)	1,828	2,148
C36	-5,683 (α)	-6,075 (β)	-3,902 (α)	-4,331 (β)	1,781	1,744
C38	-5,832		-4,064		1,768	
C60	-6,402		-3,658		2,744	

13. İYONİZASYON POTANSİYELİ VE ELEKTRON İLGİSİ DEĞERLENDİRMESİ

Vries ve arkadaşları C60'ın iyonizasyon potansiyelinin deneysel olarak tek foton iyonizasyonu (single-photon ionization) yöntemi kullanılarak 7,58 eV olarak belirlemiştir [52]. Yaptığımız çalışmada, IP değerlerinin büyüklük sırası $C28 > C32 > C30 > C24 > C26 > C36 > C38 > C20$ olarak belirlenmiştir. IP verileri üzerinde değerlendirildiğinde, C24, C28, C30 ve C32 fulleren kafeslerinin değerlerini, C60'ın deneysel değerinden çok az büyük belirlenmiştir. Diğer fulleren kafesinin IP değeri, C60 deneysel verilerinden çok az küçük hesaplandı. C60'ın en doğru elektron ilgisi, yüksek çözünürlüklü fotoelektron görüntüleme ile 2,6835 eV olarak belirlendi [47]. Çalışılan fullerenlerin EA değeri C60 ile karşılaştırılmasında sadece C20 ve C26 fulleren kafes değerleri çok az küçük, diğer fulleren kafesleri çok az büyük hesaplanmıştır. Genel bir değerlendirme yapıldığında incelenen fullerenlerin IP ve EA değerlerinin C60 verileriyle uyumlu olduğu ifade edilebilir.

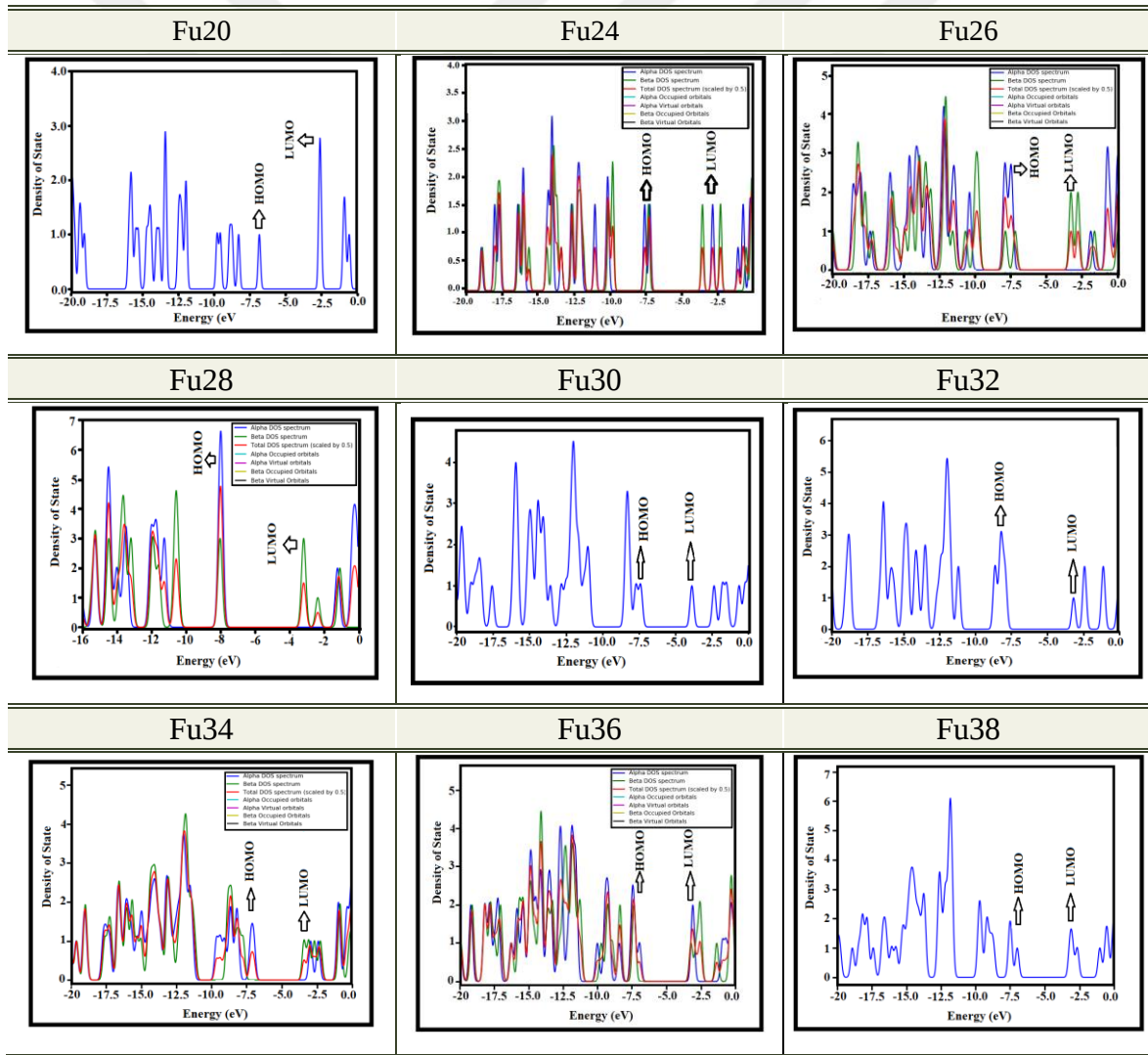


Şekil 13.1. İyonizasyon potansiyeli ve elektron ilgisi değerlendirilmesi



14. FULLERENLERİN DURUM YOĞUNLUKLARI

Durum yoğunlukları (DOS) birim yükseklikteki Gaussian eğrilerinden elde edilir. Buradaki moleküler bilgiler Mulliken populasyon analiz sonuçları kullanılarak elde edilmiştir. Fullerenlere ait DOS şekillenimleri GaussSum 2.2 programı kullanılarak elde edilmiştir [53]. Yarı yükseklikteki tam genişlik (Full width at half maximum, FWHM) 0.3 eV olarak kullanılmıştır. Moleküllerin orbital bilgilerini taşıyan ve Gaussian tipi eğriler ile ortaya çıkan durum yoğunluklarına ait spektrumlar Şekil 14.1’de verilmektedir. Buradaki durum yoğunluğu grafikleri orbital başına popülasyon analizini vermektedir. HOMO ve LUMO’lar kimyasal reaksiyonda rol alan gerçek orbitallerdir.



Şekil 14.1. Fullerenlerin durum yoğunlukları



KAYNAKLAR

1. Kroto, H. (1997). Symmetry, space, stars and C₆₀. *Reviews of Modern Physics*, 69(3), 703-722.
2. Dunk, P. W., Kaiser, N. K., Mulet-Gas, M., Rodríguez-Forteza, A., Poblet, J. M., Shinohara, H., ve Kroto, H. W. (2012). The smallest stable fullerene, M@C₂₈ (M= Ti, Zr, U): stabilization and growth from carbon vapor. *Journal of the American Chemical Society*, 134(22), 9380-9389.
3. Chen, Y. M., Shi, J., Rui, L., ve Guo, Q. X. (2009). Theoretical study on C₃₂ fullerenes and their endohedral complexes with noble gas atoms. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 907(1-3), 104-108.
4. Sun, Q., Wang, Q., Yu, J. Z., Ohno, K., ve Kawazoe, Y. (2001). First-principles studies on pure and doped C₃₂ clusters. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(9), 1931.
5. Paul, D., Deb, J., ve Sarkar, U. (2020). A Detailed DFT Study on electronic structures and nonlinear optical properties of doped C₃₀. *ChemistrySelect*, 5(23), 6987-6999.
6. Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Gill, P. M. W., Johnson, B. G., Robb, M. A., ve Fox, D. J. (2016). *Gaussian 16, Revision B. 01*, Wallingford CT: Gaussian, Inc.
7. Wang, R. Y., Ji, H. Y., Song, X. N., Ma, Y., ve Wang, C. K. (2021). Electronic structures and spectral characteristics of five C₂₈ fullerene and C₃₀ fullerene isomers by XPS and NEXAFS spectra. *Molecular Physics*, 119(11), e1921297.
8. Hirsch, A. (1994). *The chemistry of fullerenes*. Georg Theme Verlag, 203, Stuttgart, Germany.
9. Krätschmer, W., Lamb, L. D., Fostiropoulos, K. H. D. R., ve Huffman, D. R. (1990). Solid C₆₀: A new form of carbon. *Nature*, 347(6291), 354-358.
10. H. W., Heath, J. R., O'Brien, S.C., Curl, R. F., ve Smalley, R. E. (1985). C₆₀ Buckminsterfullerene. *Nature*, 318, (3), 162-163
11. Haufler, R. E., Wang, L. S., Chibante, L. P. F., Jin, C., Conceicao, J., Chai, Y., ve Smalley, R. E. (1991). Fullerene triplet state production and decay: R2PI probes of C₆₀ and C₇₀ in a supersonic beam. *Chemical Physics Letters*, 179(5-6), 449-454.
12. Howard, J. B., McKinnon, J. T., Makarovsky, Y., Lafleur, A. L., ve Johnson, M. E. (1991). Fullerenes C₆₀ and C₇₀ in flames. *Nature*, 352(6331), 139-141.
13. Broyer, M., Goeres, A., Pellarin, M., Sedlmayr, E., Louis Vialle, J., ve Wöste, L. (1992). Experimental studies on the formation process of C₆₀. *Chemical Physics Letters*, 198(1), 128-134.
14. Parker, D. H., Wurz, P., Chatterjee, K., Lykke, K. R., Hunt, J. E., Pellin, M. J., ve Stock, L. M. (1991). High-yield synthesis, separation, and mass-spectrometric characterization of fullerenes C₆₀ to C₂₆₆. *Journal of the American Chemical Society*, 113(20), 7499-7503.

15. Chatterjee, K., Parker, D. H., Wurz, P., Lykke, K. R., Gruen, D. M., ve Stock, L. M. (1992). Fast one-step separation and purification of buckminsterfullerene, C₆₀, from carbon soot. *The Journal of Organic Chemistry*, 57(11), 3253-3254.
16. Khemani, K. C., Prato, M., ve Wudl, F. (1992). A simple Soxhlet chromatographic method for the isolation of pure fullerenes C₆₀ and C₇₀. *The Journal of Organic Chemistry*, 57(11), 3254-3256.
17. Meier, M. S., ve Selegue, J. P. (1992). Efficient preparative separation of C₆₀ and C₇₀. Gel permeation chromatography of fullerenes using 100% toluene as mobile phase. *The Journal of Organic Chemistry*, 57(6), 1924-1926.
18. Schmalz, T. G., Seitz, W. A., Klein, D. J., ve Hite, G. E. (1986). C₆₀ carbon cages. *Chemical Physics Letters*, 130(3), 203-207.
19. Kroto, H. W. (1987). The stability of fullerenes C_n (n= 24, 28, 32, 50, 60 and 70). *Nature*, 329, 529-531.
20. Hltje, H. D., Folkers, G., ve Rognan, D. (2003). *Molecular modeling*. Germany: Willey-Vch, 18-78.
21. Frank, J. (1999). *Introduction to computational chemistry*. New York: John Wiley & Sons Ltd., 26-38.
22. Popelier, P. (2000). *Atoms in Molecules: An Introduction*, Hawthorne, USA: Pearson Education, 164.
23. Hohenberg, P., ve Kohn W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3), 864-875.
24. Bahat, M. (2000). *Kinazolin molekülünün kuvvet alanının DFT B3LYP/6-31G* tabanlı SQM metodu ile hesabı ve bazı Hoffman-tipi komplekslerin titreşimsel spektroskopisi ile incelenmesi*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 20-50.
25. Hehre, W. J., Radom, L., Schleyer, P. V. R., ve Pople, J. A. (1986) *AB initio molecular orbital theory*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 52.
26. Csizmadia, G. L. (1990). Computational advances inorganic chemistry. *Molecular Str. and Reactivity*, Eds. C. Öğretir, G. L. Csizmadia, *NATO ASI series*. Kluwer Academic Publishers, 125.
27. Özkan, B. (2014). *4-metilamino benzoik asit molekülü ve türevlerinin lineer ve lineer olmayan optik özellikleri, yapısal parametreleri ve elektronik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars, 19-21.
28. Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *The Journal of Chemical Physics*, 98, 5648-5653.

29. Lee, C., Yang, W., ve Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2), 785-789.
30. Yanai, T., Tew, D. P., ve Handy, N. C. (2004). A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters*, 393(1-3), 51-57.
31. Lee, C., Yang, W., ve Parr, R. G. (1988). B3LYP-2, *Physical Review B*, 37, 785–789.
32. İnternet: Yoshida, M. Fullerene Structure Library. (n.d.). URL: <https://nanotube.msu.edu/fullerene/fullerene-isomers.html>, Son Erişim Tarihi: 15.09.2021.
33. Erdogdu, Y., ve Erkoc, S. (2012). Structural and Electronic Properties of Ti Doped Aluminum Clusters: Density Functional Theory Calculations. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 9(6), 837-850.
34. Lu, X., ve Chen, Z. (2005). Curved pi-conjugation, aromaticity, and the related chemistry of small fullerenes (< C₆₀) and single-walled carbon nanotubes. *Chemical Reviews*, 105(10), 3643-3696.
35. Abdel Halim, S. (2018). Electronic structures and stabilities of endohedral metallofullerenes TM@ C₃₄ using DFT approach. *International Journal of Nano Dimension*, 9(4), 421-434.
36. Subashchandrabose, S., Saleem, H., Erdogdu, Y., Dereli, Ö., Thanikachalam, V., ve Jayabharathi, J. (2012). Structural, vibrational and hyperpolarizability calculation of (E)-2-(2-hydroxybenzylideneamino)-3-methylbutanoic acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 86, 231-241.
37. Atilgan, A., Yurdakul, Ş., Erdogdu, Y., ve Güllüoğlu, M. T. (2018). DFT simulation, quantum chemical electronic structure, spectroscopic and structure-activity investigations of 4-acetylpyridine. *Journal of Molecular Structure*, 1161, 55-65.
38. Rad, A. S., and Ayub, K. (2018). Nonlinear optical and electronic properties of Cr-, Ni-, ve Ti-substituted C₂₀ fullerenes: A quantum-chemical study. *Materials Research Bulletin*, 97, 399-404.
39. Kroto, H. (1997). Symmetry, space, stars and C 60. *Reviews of Modern Physics*, 69(3), 703-722.
40. Prinzbach, H., Weiler, A., Landenberger, P., Wahl, F., Wörth, J., Scott, L. T., ve Issendorff, B. V. (2000). Gas-phase production and photoelectron spectroscopy of the smallest fullerene, C₂₀. *Nature*, 407(6800), 60-63.
41. Rad, A. S., ve Ayub, K. (2019). Change in the electronic and nonlinear optical properties of fullerene through its incorporation with Sc-, Fe-, Cu-, and Zn transition metals. *Applied Physics A*, 125(6), 430.
42. Jensen, F., ve Koch, H. (1998). C₂₄: Ring or fullerene?. *The Journal of Chemical Physics*, 108(8), 3213-3217.

43. Heidari Nezhad Janjanpour, M., Vakili, M., Daneshmehr, S., Jalalierad, K., ve Alipour, F. (2018). Study of the ionization potential, electron affinity and HOMO-LUMO gaps in the small fullerene nanostructures. *Chemical Review and Letters*, 1(2), 45-48.
44. Kosar, N., Tahir, H., Ayub, K., ve Mahmood, T. (2021). DFT studies of single and multiple alkali metals doped C₂₄ fullerene for electronics and nonlinear optical applications. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 105, 107867.
45. Balevišius, L. M., Stumbrys, E., ve Tamulis, A. (1997). Conformations and electronic structure of fullerene C₂₄ and C₂₆ molecules. *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, 5(1), 85-96.
46. An, J., Gan, L. H., Zhao, J. Q., ve Li, R. (2010). A global search for the lowest energy isomer of C₂₆. *The Journal of Chemical Physics*, 132(15), 154304.
47. Muñoz-Castro, A., ve Bruce King, R. (2017). Evaluation of bonding, electron affinity, and optical properties of M@C₂₈ (M= Zr, Hf, Th, and U): Role of d-and f-orbitals in endohedral fullerenes from relativistic DFT calculations. *Journal of Computational Chemistry*, 38(1), 44-50.
48. Sabirov, D. S., ve Bulgakov, R. G. (2010). Polarizability exaltation of endofullerenes X@C_n (n= 20, 24, 28, 36, 50, and 60; X is a noble gas atom). *JETP Letters*, 92(10), 662-665.
49. Lin, J., Hu, J., Zhang, J. R., Wang, S. Y., Ma, Y., ve Song, X. N. (2019). Electronic structures and spectral characteristics of the six C₃₂ fullerene isomers. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 212, 180-187.
50. Lu, T., ve Chen, F. (2012). Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of Computational Chemistry*, 33(5), 580-592.
51. Wang, Z., Lian, K., Pan, S., ve Fan, X. (2005). A path from Ih to C1 symmetry for C₂₀ cage molecule. *Journal of Computational Chemistry*, 26(12), 1279-1283.
52. De Vries, J., Stegr, H., Kamke, B., Menzel, C., Weisser, B., Kamke, W., ve Hertel, I. (1992). Single-photon ionization of C₆₀-and C₇₀-fullerene with synchrotron radiation: determination of the ionization potential of C₆₀. *Chemical Physics Letters*, 188(3-4), 159-162.
53. N.M. O'boyle, A.L. Tenderholt, K.M. Langner, J. Comput. Chem. 29 (2008) 839– 845. <https://doi.org/10.1002/jcc.20823>.



EKLER

EK 1. C20 fulleren kafesinin Hirschfeld yükleri ve Fukui fonksiyon verileri

	CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)					
	q_N	q_{N+1}	q_{N-1}	f_k^+	f_k^-	f_k^0
C1	0,022	0,002	0,088	0,020	0,066	0,043
C2	-0,029	-0,084	0,031	0,055	0,060	0,058
C3	-0,029	-0,084	0,015	0,055	0,044	0,050
C4	-0,029	-0,084	0,015	0,055	0,044	0,050
C5	0,022	0,002	0,088	0,020	0,066	0,043
C6	0,022	0,002	0,088	0,020	0,066	0,043
C7	-0,029	-0,084	0,031	0,055	0,060	0,058
C8	0,022	0,002	0,088	0,020	0,066	0,043
C9	0,015	-0,084	0,028	0,099	0,013	0,056
C10	0,022	0,002	0,088	0,020	0,066	0,043
C11	-0,029	-0,084	0,031	0,055	0,060	0,058
C12	0,015	-0,084	0,028	0,099	0,013	0,056
C13	0,022	0,002	0,088	0,020	0,066	0,043
C14	-0,029	-0,084	0,015	0,055	0,044	0,050
C15	-0,029	-0,084	0,031	0,055	0,060	0,058
C16	0,022	0,002	0,088	0,020	0,066	0,043
C17	-0,029	-0,084	0,015	0,055	0,044	0,050
C18	0,022	0,002	0,088	0,020	0,066	0,043
C19	0,015	-0,084	0,028	0,099	0,013	0,056
C20	0,015	-0,084	0,028	0,099	0,013	0,056

EK 2. C24 fulleren kafesinin Hirschfeld yükleri ve Fukui fonksiyon verileri

	CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)					
	q_N	q_{N+1}	q_{N-1}	f_k^+	f_k^-	f_k^0
C2	-0,002	-0,025	-0,001	0,024	0,001	0,012
C3	-0,002	-0,025	-0,001	0,024	0,001	0,012
C4	0,002	-0,022	0,060	0,024	0,057	0,041
C5	0,002	-0,022	0,060	0,024	0,057	0,041
C7	-0,002	-0,025	-0,001	0,024	0,001	0,012
C8	0,002	-0,022	0,060	0,024	0,057	0,041
C16	-0,002	-0,025	-0,001	0,024	0,001	0,012
C19	-0,002	-0,025	-0,001	0,024	0,001	0,012
C21	-0,002	-0,025	-0,001	0,024	0,001	0,012
C22	0,002	-0,022	0,060	0,024	0,057	0,041
C23	0,002	-0,022	0,060	0,024	0,057	0,041
C24	0,002	-0,022	0,060	0,024	0,057	0,041
C9	0,002	-0,029	0,053	0,031	0,050	0,041
C10	0,002	-0,029	0,053	0,031	0,050	0,041
C11	0,002	-0,029	0,053	0,031	0,050	0,041
C12	0,002	-0,029	0,053	0,031	0,050	0,041
C13	0,002	-0,029	0,053	0,031	0,050	0,041
C14	0,002	-0,029	0,053	0,031	0,050	0,041
C1	-0,002	-0,089	0,056	0,088	0,057	0,073
C6	-0,002	-0,089	0,056	0,088	0,057	0,073
C15	-0,002	-0,089	0,056	0,088	0,057	0,073
C17	-0,002	-0,089	0,056	0,088	0,057	0,073
C18	-0,002	-0,089	0,056	0,088	0,057	0,073
C20	-0,002	-0,089	0,056	0,088	0,057	0,073

EK 3. C26 fulleren kafesinin Hirschfeld yükleri ve Fukui fonksiyon verileri

	CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)					
	q_N	q_{N+1}	q_{N-1}	f_k^+	f_k^-	f_k^0
C1	0,014	-0,004	0,098	0,018	0,084	0,051
C4	0,014	-0,004	0,049	0,018	0,036	0,027
C8	0,014	-0,004	0,098	0,018	0,084	0,051
C20	0,014	-0,004	0,098	0,018	0,084	0,051
C22	0,014	-0,004	0,098	0,018	0,084	0,051
C26	0,014	-0,004	0,049	0,018	0,036	0,027
C2	0,001	-0,032	0,029	0,033	0,027	0,030
C6	0,001	-0,032	0,032	0,033	0,031	0,032
C7	0,001	-0,032	0,032	0,033	0,031	0,032
C9	0,001	-0,032	0,032	0,033	0,031	0,032
C10	0,001	-0,032	0,029	0,033	0,027	0,030
C11	0,001	-0,032	0,015	0,033	0,014	0,023
C12	0,001	-0,032	0,015	0,033	0,014	0,023
C15	0,001	-0,032	0,015	0,033	0,014	0,023
C16	0,001	-0,032	0,015	0,033	0,014	0,023
C18	0,001	-0,032	0,029	0,033	0,027	0,030
C24	0,001	-0,032	0,032	0,033	0,031	0,032
C25	0,001	-0,032	0,029	0,033	0,027	0,030
C5	-0,005	-0,053	0,027	0,047	0,033	0,040
C13	-0,006	-0,053	0,044	0,047	0,049	0,048
C14	-0,006	-0,053	0,044	0,047	0,049	0,048
C17	-0,006	-0,053	0,047	0,047	0,052	0,050
C19	-0,006	-0,053	0,047	0,047	0,052	0,050
C23	-0,005	-0,053	0,027	0,047	0,033	0,040
C3	-0,031	-0,136	-0,012	0,105	0,019	0,062
C21	-0,031	-0,136	-0,012	0,105	0,019	0,062

EK 4. C28 fulleren kafesinin Hirschfeld yükleri ve Fukui fonksiyon verileri

	CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)					
	q_N	q_{N+1}	q_{N-1}	f_k^+	f_k^-	f_k^0
C1	-0,019	-0,044	0,003	0,024	0,022	0,023
C3	-0,019	-0,044	0,003	0,024	0,022	0,023
C7	-0,019	-0,044	0,003	0,024	0,022	0,023
C11	-0,019	-0,044	0,003	0,024	0,022	0,023
C13	-0,019	-0,044	0,003	0,024	0,022	0,023
C16	-0,019	-0,044	0,003	0,024	0,022	0,023
C22	-0,019	-0,044	0,003	0,024	0,022	0,023
C24	-0,019	-0,044	0,003	0,024	0,022	0,023
C9	-0,019	-0,044	0,003	0,025	0,022	0,023
C20	-0,019	-0,044	0,003	0,025	0,022	0,023
C26	-0,019	-0,044	0,003	0,025	0,022	0,023
C28	-0,019	-0,044	0,003	0,025	0,022	0,023
C2	0,014	-0,020	0,049	0,034	0,034	0,034
C10	0,014	-0,020	0,049	0,034	0,034	0,034
C12	0,014	-0,020	0,049	0,034	0,034	0,034
C15	0,014	-0,020	0,049	0,034	0,034	0,034
C18	0,014	-0,020	0,049	0,034	0,034	0,034
C21	0,014	-0,020	0,049	0,034	0,034	0,034
C25	0,014	-0,020	0,049	0,034	0,034	0,034
C27	0,014	-0,020	0,049	0,034	0,034	0,034
C5	0,016	-0,028	0,097	0,044	0,081	0,062
C8	0,016	-0,028	0,097	0,044	0,081	0,062
C17	0,016	-0,028	0,097	0,044	0,081	0,062
C23	0,016	-0,028	0,097	0,044	0,081	0,062
C4	0,014	-0,050	0,049	0,064	0,034	0,049
C6	0,014	-0,050	0,049	0,064	0,034	0,049
C14	0,014	-0,050	0,049	0,064	0,034	0,049
C19	0,014	-0,050	0,049	0,064	0,034	0,049

EK 5. C30 fulleren kafesinin Hirschfeld yükleri ve Fukui fonksiyon verileri

	CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)					
	q_N	q_{N+1}	q_{N-1}	f_k^+	f_k^-	f_k^0
C10	-0,012	-0,027	0,002	0,015	0,013	0,014
C19	-0,012	-0,027	0,002	0,015	0,013	0,014
C6	-0,015	-0,035	0,003	0,020	0,018	0,019
C17	-0,015	-0,035	0,003	0,020	0,018	0,019
C24	-0,015	-0,035	0,003	0,020	0,018	0,019
C28	-0,015	-0,035	0,003	0,020	0,018	0,019
C8	-0,012	-0,033	0,012	0,021	0,025	0,023
C14	-0,012	-0,033	0,012	0,021	0,025	0,023
C15	-0,012	-0,033	0,012	0,021	0,025	0,023
C21	-0,012	-0,033	0,012	0,021	0,025	0,023
C3	-0,012	-0,037	0,016	0,025	0,028	0,027
C4	-0,012	-0,037	0,016	0,025	0,028	0,027
C22	-0,012	-0,037	0,016	0,025	0,028	0,027
C23	-0,012	-0,037	0,016	0,025	0,028	0,027
C7	0,004	-0,028	0,028	0,032	0,024	0,028
C16	0,004	-0,028	0,028	0,032	0,024	0,028
C26	0,004	-0,028	0,028	0,032	0,024	0,028
C29	0,004	-0,028	0,028	0,032	0,024	0,028
C9	0,015	-0,018	0,086	0,033	0,071	0,052
C20	0,015	-0,018	0,086	0,033	0,071	0,052
C25	0,015	-0,018	0,086	0,033	0,071	0,052
C27	0,015	-0,018	0,086	0,033	0,071	0,052
C12	-0,004	-0,047	0,033	0,043	0,038	0,040
C13	-0,004	-0,047	0,033	0,043	0,038	0,040
C1	0,009	-0,044	0,029	0,053	0,021	0,037
C2	0,017	-0,035	0,086	0,053	0,069	0,061
C5	0,009	-0,044	0,029	0,053	0,021	0,037
C30	0,017	-0,035	0,086	0,053	0,069	0,061
C11	0,033	-0,038	0,061	0,071	0,028	0,050
C18	0,033	-0,038	0,061	0,071	0,028	0,050

EK 6. C32 fulleren kafesinin Hirschfeld yükleri ve Fukui fonksiyon verileri

	CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)					
	q_N	q_{N+1}	q_{N-1}	f_k^+	f_k^-	f_k^0
C2	-0,007	-0,017	0,015	0,011	0,022	0,016
C4	-0,007	-0,017	0,015	0,011	0,022	0,016
C14	-0,007	-0,017	0,015	0,011	0,022	0,016
C24	-0,007	-0,017	0,015	0,011	0,022	0,016
C27	-0,007	-0,017	0,015	0,011	0,022	0,016
C31	-0,007	-0,017	0,015	0,011	0,022	0,016
C5	-0,004	-0,028	0,032	0,023	0,036	0,030
C6	-0,004	-0,028	0,032	0,023	0,036	0,030
C10	-0,004	-0,028	0,032	0,023	0,036	0,030
C11	-0,004	-0,028	0,032	0,023	0,036	0,030
C17	-0,004	-0,028	0,032	0,023	0,036	0,030
C18	-0,004	-0,028	0,032	0,023	0,036	0,030
C3	-0,007	-0,035	0,015	0,029	0,022	0,025
C13	-0,007	-0,035	0,015	0,029	0,022	0,025
C21	-0,007	-0,035	0,015	0,029	0,022	0,025
C22	-0,007	-0,035	0,015	0,029	0,022	0,025
C28	-0,007	-0,035	0,015	0,029	0,022	0,025
C32	-0,007	-0,035	0,015	0,029	0,022	0,025
C9	-0,002	-0,032	0,027	0,030	0,029	0,030
C12	-0,002	-0,032	0,027	0,030	0,029	0,030
C16	-0,002	-0,032	0,027	0,030	0,029	0,030
C19	-0,002	-0,032	0,027	0,030	0,029	0,030
C20	-0,002	-0,032	0,027	0,030	0,029	0,030
C23	-0,002	-0,032	0,027	0,030	0,029	0,030
C7	0,011	-0,029	0,053	0,041	0,042	0,041
C8	0,011	-0,029	0,053	0,041	0,042	0,041
C15	0,011	-0,029	0,053	0,041	0,042	0,041
C25	0,011	-0,029	0,053	0,041	0,042	0,041
C29	0,011	-0,029	0,053	0,041	0,042	0,041
C30	0,011	-0,029	0,053	0,041	0,042	0,041
C1	0,027	-0,071	0,073	0,098	0,046	0,072
C26	0,027	-0,071	0,073	0,098	0,046	0,072

EK 7. C34 fulleren kafesinin Hirschfeld yükleri ve Fukui fonksiyon verileri

	CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)					
	q_N	q_{N+1}	q_{N-1}	f_k^+	f_k^-	f_k^0
C18	0,002	-0,004	0,025	0,006	0,023	0,015
C27	0,002	-0,004	0,025	0,006	0,023	0,015
C15	-0,003	-0,015	0,030	0,012	0,033	0,023
C33	-0,003	-0,015	0,030	0,012	0,033	0,023
C8	0,009	-0,005	0,049	0,014	0,040	0,027
C9	0,009	-0,005	0,049	0,014	0,040	0,027
C22	-0,005	-0,023	0,016	0,017	0,022	0,020
C29	-0,005	-0,023	0,016	0,017	0,022	0,020
C2	0,005	-0,014	0,024	0,019	0,019	0,019
C5	0,005	-0,014	0,024	0,019	0,019	0,019
C10	0,005	-0,014	0,040	0,019	0,035	0,027
C25	0,005	-0,014	0,040	0,019	0,035	0,027
C3	-0,007	-0,028	0,015	0,020	0,022	0,021
C4	-0,007	-0,028	0,015	0,020	0,022	0,021
C13	-0,015	-0,037	0,002	0,022	0,016	0,019
C20	-0,015	-0,037	0,002	0,022	0,016	0,019
C14	0,000	-0,025	0,053	0,025	0,053	0,039
C23	0,000	-0,025	0,053	0,025	0,053	0,039
C24	-0,001	-0,026	0,019	0,025	0,020	0,022
C31	-0,001	-0,026	0,019	0,025	0,020	0,022
C12	-0,002	-0,031	0,024	0,028	0,027	0,027
C26	-0,002	-0,031	0,024	0,028	0,027	0,027
C21	0,008	-0,023	0,029	0,031	0,021	0,026
C30	0,008	-0,023	0,029	0,031	0,021	0,026
C1	0,005	-0,027	0,025	0,033	0,020	0,026
C6	0,005	-0,027	0,025	0,033	0,020	0,026
C16	0,006	-0,029	0,058	0,035	0,052	0,043
C32	0,006	-0,029	0,058	0,035	0,052	0,043
C17	0,008	-0,031	0,039	0,038	0,032	0,035
C28	0,008	-0,031	0,039	0,038	0,032	0,035
C7	0,000	-0,051	0,028	0,051	0,028	0,040
C11	0,000	-0,051	0,028	0,051	0,028	0,040
C19	-0,011	-0,114	0,025	0,103	0,036	0,069
C34	-0,011	-0,114	0,025	0,103	0,036	0,069

EK 8. C36 fulleren kafesinin Hirschfeld yükleri ve Fukui fonksiyon verileri

FU36	CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)					
	q_N	q_{N+1}	q_{N-1}	f_k^+	f_k^-	f_k^0
C3	0,003	-0,011	0,017	0,014	0,014	0,014
C4	0,003	-0,011	0,017	0,014	0,014	0,014
C11	0,003	-0,011	0,017	0,014	0,014	0,014
C12	0,003	-0,011	0,017	0,014	0,014	0,014
C15	0,003	-0,011	0,017	0,014	0,014	0,014
C17	0,003	-0,011	0,017	0,014	0,014	0,014
C19	0,003	-0,011	0,017	0,014	0,014	0,014
C21	0,003	-0,011	0,017	0,014	0,014	0,014
C24	0,003	-0,011	0,017	0,014	0,014	0,014
C25	0,003	-0,011	0,017	0,014	0,014	0,014
C30	0,003	-0,011	0,017	0,014	0,014	0,014
C31	0,003	-0,011	0,017	0,014	0,014	0,014
C5	-0,011	-0,034	0,013	0,023	0,024	0,024
C6	-0,011	-0,034	0,013	0,023	0,024	0,024
C7	-0,011	-0,034	0,013	0,023	0,024	0,024
C8	-0,011	-0,034	0,013	0,023	0,024	0,024
C9	-0,011	-0,034	0,013	0,023	0,024	0,024
C10	-0,011	-0,034	0,013	0,023	0,024	0,024
C26	-0,011	-0,034	0,013	0,023	0,024	0,024
C27	-0,011	-0,034	0,013	0,023	0,024	0,024
C28	-0,011	-0,034	0,013	0,023	0,024	0,024
C29	-0,011	-0,034	0,013	0,023	0,024	0,024
C35	-0,011	-0,034	0,013	0,023	0,024	0,024
C36	-0,011	-0,034	0,013	0,023	0,024	0,024
C1	0,008	-0,038	0,054	0,046	0,046	0,046
C2	0,008	-0,038	0,054	0,046	0,046	0,046
C13	0,008	-0,038	0,054	0,046	0,046	0,046
C14	0,008	-0,038	0,054	0,046	0,046	0,046
C16	0,008	-0,038	0,054	0,046	0,046	0,046
C18	0,008	-0,038	0,054	0,046	0,046	0,046
C20	0,008	-0,038	0,054	0,046	0,046	0,046
C22	0,008	-0,038	0,054	0,046	0,046	0,046
C23	0,008	-0,038	0,054	0,046	0,046	0,046
C32	0,008	-0,038	0,054	0,046	0,046	0,046
C33	0,008	-0,038	0,054	0,046	0,046	0,046
C34	0,008	-0,038	0,054	0,046	0,046	0,046

EK 9. C38 fulleren kafesinin Hirschfeld yükleri ve Fukui fonksiyon verileri

	CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)					
	q_N	q_{N+1}	q_{N-1}	f_k^+	f_k^-	f_k^0
C11	0,010	-0,003	0,022	0,013	0,012	0,012
C16	0,010	-0,003	0,022	0,013	0,012	0,012
C8	0,010	-0,005	0,038	0,014	0,029	0,021
C23	0,010	-0,005	0,038	0,014	0,029	0,021
C22	-0,012	-0,027	0,031	0,015	0,043	0,029
C38	-0,012	-0,027	0,031	0,015	0,043	0,029
C5	0,002	-0,017	0,020	0,018	0,018	0,018
C24	0,002	-0,017	0,020	0,018	0,018	0,018
C2	-0,009	-0,028	0,014	0,019	0,022	0,021
C9	0,005	-0,015	0,018	0,019	0,013	0,016
C17	0,005	-0,015	0,018	0,019	0,013	0,016
C32	-0,009	-0,028	0,014	0,019	0,022	0,021
C25	0,000	-0,021	0,023	0,021	0,023	0,022
C29	0,000	-0,021	0,023	0,021	0,023	0,022
C14	0,007	-0,015	0,023	0,022	0,017	0,019
C35	0,007	-0,015	0,023	0,022	0,017	0,019
C26	-0,004	-0,029	0,032	0,025	0,036	0,030
C30	-0,004	-0,029	0,032	0,025	0,036	0,030
C4	0,000	-0,026	0,018	0,026	0,018	0,022
C7	0,003	-0,023	0,024	0,026	0,020	0,023
C20	0,006	-0,020	0,029	0,026	0,022	0,024
C21	0,003	-0,023	0,024	0,026	0,020	0,023
C27	0,000	-0,026	0,018	0,026	0,018	0,022
C37	0,006	-0,020	0,029	0,026	0,022	0,024
C1	-0,009	-0,036	0,013	0,027	0,023	0,025
C33	-0,009	-0,036	0,013	0,027	0,023	0,025
C6	-0,006	-0,035	0,015	0,028	0,021	0,025
C28	-0,006	-0,035	0,015	0,028	0,021	0,025
C12	-0,004	-0,035	0,039	0,030	0,044	0,037
C18	-0,004	-0,035	0,039	0,030	0,044	0,037
C3	-0,006	-0,041	0,017	0,035	0,023	0,029
C31	-0,006	-0,041	0,017	0,035	0,023	0,029
C13	-0,003	-0,040	0,045	0,037	0,049	0,043
C36	-0,003	-0,040	0,045	0,037	0,049	0,043
C15	0,013	-0,025	0,029	0,038	0,016	0,027
C34	0,013	-0,025	0,029	0,038	0,016	0,027
C10	0,001	-0,058	0,053	0,059	0,052	0,055
C19	0,001	-0,058	0,053	0,059	0,052	0,055



GAZİ GELECEKTİR..