

**TİYENİL PİRİDİN MOLEKÜLLERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK
VE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK
İNCELENMESİ**

DENİZ YILDIZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ŞUBAT 2012
ANKARA**

Deniz YILDIZ tarafından hazırlanan “TİYENİL PİRİDİN MOLEKÜLLERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK VE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Mehmet BAHAT

.....

Tez Danışmanı, Fizik Anabilim Dalı

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

Doç. Dr. Celal BAYRAK

.....

Fizik Eğitimi Anabilim Dalı, H.Ü.

Doç. Dr. Mehmet BAHAT

.....

Fizik Anabilim Dalı, G.Ü.

Doç. Dr. M. Mahir BÜLBÜL

.....

Fizik Anabilim Dalı, G.Ü.

Tarih:09/02/2012

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

Prof. Dr. Bilal TOKLU

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Deniz YILDIZ

**TİYENİL PİRİDİN MOLEKÜLLERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK VE
ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK
İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Deniz YILDIZ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Şubat 2012**

ÖZET

Bu çalışmada, tiyofen ve piridin molekülünün üzerinde bulunan N ve S atomlarının konumları değiştirilerek oluşturulan 6 adet tiyenil piridin molekülünün 10 tane izomerinin yapısal parametreleri, elektronik enerjileri, dipol momentleri, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO), en düşük boş moleküler orbital (LUMO) enerjileri, statik polarizebiliteleri, anizotropik polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri DFT B3LYP/6-31++G(2d,p) modeli ile hesaplanmıştır. Elektronik enerji, dipol moment, HOMO-LUMO enerji farkı değerleri dihedral açının fonksiyonu olarak elde edildi, dihedral açı 15° lik aralıklarla 0° dan 180° ye kadar değiştirildi. Polarizebiliteleri ve anizotropik polarizebilite değerleri B3LYP/6-311++G(2d,p) modelinde denge durum geometrisine sahip moleküller için hesaplandı. Ayrıca HF/6-311++G(2d,p) modeli kullanılarak moleküllerin geometrik optimizasyonları yapılmıştır. Hesaplamalarda GAUSSIAN 03W paket programı kullanılmıştır.

Bilim Kodu :21298-55-5
Anahtar Kelime :Tiyenil piridin, Dipol moment, DFT, HF, B3LYP
Sayfa Adedi :62
Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Mehmet BAHAT

**THEORETICAL INVESTIGATION OF STRUCTURAL, ELECTRONIC
AND NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF THIENYL PYRIDINE
MOLECULES
(M.Sc. Thesis)**

Deniz YILDIZ

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
February 2012**

ABSTRACT

In this study, the structure parameters, the electronic energies, dipole moments, the highest occupied molecular orbital (HOMO) energies, the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energies, the static polarizabilities, the anisotropic polarizabilities and the hyperpolarizabilities values of the thiophene and pyridine molecules are created by changing the positions of atoms in the N and S isomer of 10 thienyl pyridine molecule were calculated with DFT B3LYP/6-31 + + G(2d, p) levels. Electronic energy, dipole moment, HOMO-LUMO energy gap values were obtained as a function of dihedral angle, with of 15 ° intervals from 0° up to 180° changed. Also, the geometry optimizations of molecules were performed using with HF/6-311 + + G (2d, p) levels. The calculations were studied via the GAUSSIAN 03W.

Science Code :21298-55-5

Key Words :Thienyl Pyridine, Dipole Moment, DFT, HF, B3LYP

Page Number: 62

Adviser : Asist. Prof. Dr. Mehmet BAHAT

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimime başladığım günden beri bana her konuda destek olan, iyi niyeti, değerli yardımları, bilgi birikimi ve tecrübeleri ile bana yol gösterip, kolaylık sağlayan ve ayrıca bu tezin teorik kısmındaki bilgiler için sevgili hocam Sayın Doç. Dr. Mehmet BAHAT 'a teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca bana güç veren, benim için çaba sarf edip, benimle mutlu olup benimle üzülen, maddi ve manevi her alanda desteklerini esirgemeyen annem Emine YILDIZ, babam Süleyman YILDIZ ve kardeşlerime teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında manevi desteklerini ve yardımlarını hep hissettiğim sevgili arkadaşlarıma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
2. TEMEL BİLGİLER	2
2.1. Moleküler Modelleme	2
2.1.1. Moleküler mekanik metotlar	3
2.1.2. Elektronik yapı metotları	4
2.2. Hartree–Fock Metodu	6
2.3. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Foksiyoneli Teorisi	10
2.3.1. Nükleer çekim fonksiyonu	12
2.3.2. Coulomb fonksiyonu	12
2.3.3. Hartree kinetik fonksiyonu	12
2.3.4. Fock değiş tokuş fonksiyonu	13
2.3.5. Thomas-Fermi kinetik fonksiyonu	13
2.3.6. Dirac değiş-tokuş fonksiyonu	14
2.3.7. Vosko-Wilk-Nusair fonksiyonu	16
2.3.8. Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonu	17
2.3.9. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi	17
2.4. Temel Setler ve 6-311++G(2d,p) Temel Seti	19
2.5. Geometrik Optimizasyon	21

2.6. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinde Öz Uyumlu Alan Yöntemi (DFT SCF)	25
2.7. Çizgisel Olmayan Optik Özellikler	29
3. TİYENİL PİRİDİN MOLEKÜLLERİNİN ELEKTRONİK VE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ.....	31
3.1. Materyal	31
3.2. Metot	35
3.3. Hesaplamalar	35
3.3.1. Yapısal parametreler ve enerji profili.....	36
3.3.2. Moleküler dipol moment	41
3.3.3. Çizgisel olmayan optik özellikler	43
3.3.4. Moleküler orbital enerji farkları (HOMO-LUMO)	46
4. SONUÇ.....	49
KAYNAKLAR	51
EKLER	55
EK-1 2-(2tiyenil) piridin molekülünün denge durumu geometrilerinin yapı parametreleri.....	56
EK-2 3-(2tiyenil) piridin molekülünün denge durumu geometrilerinin yapı parametreleri.....	57
EK-3 4-(2tiyenil) piridin molekülünün denge durumu geometrilerinin yapı parametreleri.....	58
EK-4 2-(3tiyenil) piridin molekülünün denge durumu geometrilerinin yapı parametreleri.....	59
EK-5 3-(3tiyenil) piridin molekülünün denge durumu geometrilerinin yapı parametreleri.....	60
EK-6 4-(3tiyenil) piridin molekülünün denge durumu geometrilerinin yapı parametreleri.....	61
ÖZGEÇMİŞ	62

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Enerjinin türevlerinden hesaplanabilen moleküler özellikler	6
Çizelge 3.1. 2-(2'-tiyenil) piridin molekülünün geometrik parametreleri	37
Çizelge 3.2. Tiyenil piridin moleküllerinin B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre elektronik enerjileri ve enerji farkları	38
Çizelge 3.3. Moleküllerin hesaplanan torsiyon bariyer yüksekliği	40
Çizelge 3.4. Tiyenil piridin B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre dihedral açıları, bağ uzunlukları ve dipol momentleri	41
Çizelge 3.5. Tiyenil piridin moleküllerinin denge durum geometrisine ait polarizebilite ve anizotropik polarizabilite değerleri	44
Çizelge 3.6. Tiyenil piridin moleküllerinin denge durum geometrisine ait statik hiperpolarizebilite değerleri	45
Çizelge 3.7. Tiyenil piridin molekülünün B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre dipol momentleri, moleküler orbital enerji farkları (HOMO-LUMO), polarizebiliteleri, anizotropik polarizebiliteleri ve statik hiperpolarizabiliteleri	46
Çizelge 3.8. B3LYP/6-311++G(2d,p) ile hesaplanmış furil piridin molekülü için dipol moment, HOMO-LUMO enerji farkı, polarizebilite, anizotropik polarizebilite ve statik hiperpolarizebilite değerleri	48

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı	22
Şekil 2.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi	24
Şekil 2.3. Potansiyel enerji eğrisindeki maksimum ve minimum noktaların karakteristiği.....	25
Şekil 3.1. Piridin ve tiyofen moleküllerinin yapısı.....	31
Şekil 3.2. Tiyenil piridin molekülünün yapısı ve atomların numaralandırılması.....	32
Şekil 3.3. Tiyenil piridin molekülleri ve <i>cis</i> -, <i>trans</i> - izomerleri.....	34
Şekil 3.4. Tiyenil piridin moleküllerinin B3LYP/6-31++G** modeli ile hesaplanan bağıl enerjilerinin dihedral açığa bağlı olarak değişimi.....	40
Şekil 3.5. Tiyenil piridin moleküllerinin B3LYP/6-31++G** modeli ile hesaplanan dipol momentlerinin dihedral açığa bağlı olarak değişimi....	42
Şekil 3.6. Molekülü eklenen A=akseptör (alıcı) ve D=donor (verici) grupları.....	44
Şekil 3.7. Tiyenil piridin moleküllerinin B3LYP/6-31++G** modeli ile hesaplanan HOMO-LUMO enerji farklarının dihedral açığa bağlı olarak değişimi.....	47

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
B3LYP	3 parametrelili Becke, Lee, Yang, Parr fonksiyoneli
C_{μi}	Moleküler orbital açılım katsayısı
DFT	Yoğunluk fonksiyonu teorisi
ε_i	Tek elektron orbital enerjisi
$\vec{E}$	Elektrik alan
E	Molekülün toplam enerjisi
E^C	Korelasyon enerjisi
E_{B3LYP}	B3LYP enerjisi
E_e	Molekülün elektronik enerjisi
E^{XC}_{B3LYP}	B3LYP değiş tokuş ve korelasyon enerjisi
E^C_{LYP}	LYP korelasyon enerjisi
E^C_{VWN}	Vosko, Wilk ve Nussair korelasyon enerjisi
E^J	Coulomb enerjisi
E^T	Kinetik enerji
E^X_{D30}	Dirac değiş tokuş fonksiyoneli
E^X	Değiş tokuş enerjisi
E^X_{Becke88}	Becke 88 değiş tokuş enerjisi
E^X_{F30}	Fock değiş tokuş enerjisi

Simgeler**Açıklama** E_{H28}^T

Hartree kinetik enerjisi

 E_{LDA}^X

Yerel (lokal) değiş tokuş enerjisi

 E_{TF27}^T

Thomas-Fermi kinetik enerjisi

 E^{XC}

Değiş tokuş ve korelasyon enerjisi

 E^V

Nükleer çekim enerjisi

 F_{ij}

Kuvvet sabiti

 g

Gaussian fonksiyonlar, gradyent vektörü

 G

Kuvvet sabiti matrisi, Hessian

GAUSSIAN 03W

Gaussian 03W paket programı

HF

Hartree-Fock metodu

 $\hat{H}$

Moleküler Hamiltoniyen

 V

Potansiyel enerji

 ρ

Elektron yoğunluğu

 ρ_α α spinli elektronların yoğunluğu ρ_β β spinli elektronların yoğunluğu μ

Dipol moment

 Φ_μ

Atomik orbital

 Ψ

Moleküler orbital, dalga fonksiyonu

 α_{ort}

Ortalama polarizebilite

 $\Delta\alpha$

Anizotropik polarizebilite

HOMO

En yüksek dolu moleküler orbital

LUMO

En düşük boş moleküler orbital

1.GİRİŞ

Evrendeki maddelerin çoğunluğunun, atomların aralarında kimyasal bağlar yaparak bir araya gelmeleri ile meydana gelen moleküllerden oluştukları bilinmektedir. Maddelerin özellikleri onları oluşturan moleküllerin özelliklerine bağlıdır. Moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliği, yapısında bulunan atomlar ve atomları bir arada tutan kimyasal bağlarla ilgilidir. Bundan dolayı molekülün yapısını belirlemek, yapı ile fiziksel özellikleri arasındaki ilişkileri bulmak büyük önem taşır. Bir molekülün yapı ve özelliklerinin belirlenmiş olması oluşturduğu maddenin özellikleri hakkında fikir sahibi olmamıza yardımcı olur. Bu nedenle kimya ve fizik alanında çalışanlar maddelerin özelliklerini belirlemek üzere birçok araştırmalar yapmışlardır.

Maddelerin fiziksel özelliklerine göre kullanım alanları belirlenmektedir. Birçok molekül, moleküler elektronik teknolojide ve ilaç sanayisinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Özellikle önemi olan moleküller altı halkalı benzen, piridin, pirimidin, piridazin, vb moleküllerdir. Beş halkalı moleküllerde ise tiyofen, furan, pirol gibi moleküller ve bu moleküllerin birçok şekilde bağ yapmasından oluşan yeni moleküllerdir. Bu çalışmada tiyofen ve piridin moleküllerinin tekli C-C bağı ile birbirine bağlanması ile oluşan 6 tane tiyenil piridin molekülünün 10 tane izomerinin birçok fiziksel özelliği teorik olarak incelenmiştir. Tiyenil piridin moleküllerinin geometrik optimizasyonu yapılarak yapısal parametreleri, elektronik enerjileri, dipol momentleri, moleküler orbital enerji farkları (HOMO-LUMO) ve çizgisel olmayan optik özelliklerinden statik polarizebiliteleri, anizotropik polarizebilite ve hiperpolarizebiliteleri hesaplanmıştır. İncelenen bu fiziksel büyüklükler moleküler teknolojide kullanılmaktadır. İlaç tasarımı ise bu büyüklükler kuantum mekaniksel belirleyiciler (descriptors) olarak bilinmektedir [1,2].

Hesaplamaların tamamı Gaussian 03W paket programında kodlanmış bulunan, yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT)'nin B3LYP modeli ile gerçekleştirilmiştir. Geometri optimizasyonu Hartree-Fock (HF) metodu ile tekrar yapılmıştır. Her iki metod ile hesaplamalar 6-311++G(2d,p) temel seti ile yapılmıştır [3].

2. TEMEL BİLGİLER

2.1. Moleküler Modelleme

Kuantum teorisinin geliştirilmesinden sonra, kuantum mekanik kanunları kuantum sistemler olan atom ve moleküllere uygulanmaya başlanmıştır. Kuantum mekaniği bir molekülün enerjisini ve diğer büyüklüklerini hesaplamayı Schrödinger denkleminin çözümü ile mümkün kılmaktadır. Schrödinger denklemi yalnızca hidrojen atomu için tam olarak çözülebilmektedir. Birden fazla elektrona sahip sistemler için Schrödinger denkleminin tam çözümü mümkün değildir. Bu nedenle çok elektronlu sistemler için matematiksel yaklaşımlar yapılarak, yaklaşık çözüm metotları geliştirilmiştir [1,2].

Moleküler modelleme; bir molekülün fiziksel büyüklüklerinin fizik yasalarından hareketle bilgisayarda hesaplanmasıdır. Moleküler modelleme sonucunda hesaplanan fiziksel büyüklüklerin fizik, kimya, biyoloji, ilaç sanayisi, malzeme bilimi vb. alanlarda yoğun uygulaması vardır [1,2].

Moleküler modelleme ile yapılan hesaplamalar orijinal bir çalışma olabildiği gibi, deneysel çalışmaları desteklemek amacı ile de yapılabilir. Kullanılan fiziksel metotlar iki ana gruba ayrılabilir.

1. Moleküler mekanik metotlar

2. Elektronik yapı metotları

- Ab initio moleküler orbital yöntemleri
- Yarı deneysel (semi- empirical) metotlar

Molekülün fiziksel büyüklükleri geometrisini oluşturan yapısal büyüklükler (bağ uzunlukları, bağ açıları), dipol moment, titreşim frekansları, polarizebilite, iyonizasyon potansiyeli, elektrostatik potansiyel vb. olabilir. Tüm bu özelliklerin hesabı sistemin enerjisinin analitik olarak bilinmesine bağlıdır [1,2].

2.1.1. Moleküler mekanik metotlar

Moleküler mekanik herhangi bir molekülün toplam potansiyel enerjisinin minimum olduğu molekül yapısını bulmak için kullanılan genellikle klasik fizik yasalarına dayalı hesaplama metotlarıdır. Moleküler mekanik hesaplarında elektronlar dikkate alınmadan, molekülü oluşturan atomlar birer kütle ve aralarındaki kimyasal bağlar ise bu kütleleri bağlayan yaylar gibi düşünülerek sistem temsil edilmeye çalışılır. Atomlar arası elektronik etkileşimler ise Coulomb yasası ile göz önüne alınır. Burada atomlar arası etkileşimler iki kısımda incelenir;

1. Birbirine kimyasal bağlarla bağlanmış atomlar arası etkileşimler

- a)Bağ gerilmesi titreşimi
- b)Düzlem içi ve düzlem dışı açılı bükülme titreşimi
- c)Burulma(torsiyon) titreşimi

2. Birbirine kimyasal bağlarla bağlanmamış atomlar arası etkileşimler

- a)Van der Waals etkileşimleri
- b)Elektrostatik etkileşimler

olarak ifade edilebilir.

Ayrıca bir moleküldeki bağlar ve açılar birbirinden bağımsız değildir. Bu sebeple molekülde meydana gelen gerilme, bükülme ve burulma hareketlerinin komşu bağlar ve bağ açılarından farklı olması düşünülemez. Bağ gerilmesi olurken açı bükümünde olabilir, bunlara etkileşim terimi diyoruz. Yukarıda belirtilen etkileşimlerin oluşturduğu enerjiye ‘konformasyon enerjisi’ diyoruz. Bu enerji molekülün gerçek enerjisi değildir.

Atomlar arası etkileşimlerin her biri bir potansiyel enerji ile tanımlanır. Molekülün sahip olduğu toplam potansiyel enerji ise bu etkileşimlere karşılık gelen potansiyel enerjilerin toplamı olarak ortaya çıkar.

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

Bu ifadede,

E_{str} : Gerilme enerjisi

E_{bend} : Açık bükülme enerjisi

E_{tors} : Burulma(torsiyon) enerjisi

E_{vdw} : Van der Waals enerjisi

E_{el} : Elektronik enerjisi

E_{cross} : Çapraz etkileşim enerjisi

terimlerine karşılık gelir. Buradaki E_{cross} enerjisi gerilme, bükülme ve torsiyon arasındaki etkileşimi verir. Moleküler mekanik modelleri kullanan MM2, MMF, CHARM, AMBER, B10, MMFF gibi değişik paket programları vardır [1-2].

2.1.2. Elektronik yapı metotları

Elektronik yapı hesabına dayanan moleküler orbital yöntemleri kuantumsal mekaniksel temellere dayanır. Kuantumsal mekaniksel metotlar ve yarı deneysel metotlar bir molekülün enerjisi ve fiziksel büyüklükleri Schrödinger denklemini çözerek elde edilir.

Bunun içinde iki metot vardır.

1. Yarı deneysel metotlar

Kuantum mekaniksel yöntemler kullanılarak hesaplamalar yapılır. Bu metotlarda tam çözümlere ulaşacak şekilde moleküler parametrelerin, deneysel değerlerine yakın sonuçlar verecek parametreler kullanılır. Bu parametreler deneysel değerlerden alınarak elde edildiği için yarı deneysel metot adını alır. Ab initio metotlar ile moleküler mekanik metotlar arasında bir durumda olduğu söylenebilir.

Çok küçük sistemlerden kompleks sistemlere kadar her duruma uygulanabilen bu metotlarda hesaplama süresi ab initio hesaplarına oranla oldukça kısadır. Bu metotlardan bazıları CNDO, INDO, MINDO/3, AM1 ve PM3'tür.

2. Ab initio metotlar

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

Ab initio metotlarda diğer yöntemlerden farklı olarak hesaplama yapılan molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi ve hızı gibi temel fiziksel büyüklükler hariç deneysel değerler kullanılmaz. Moleküllerin titreşim spektrumlarının ve kuvvet alanlarının kuantum mekaniksel ab initio yöntemler ile hesaplanması, P. Pulay'ın 1969 yılındaki klasik çalışmasına dayanır. Bu çalışmada; "kuvvet metodu" ya da "gradyent metodu" denilen metot önerilmiştir. Bu metot çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi bir yaklaşımdır. Pulay bu çalışmasında enerjinin çekirdeğin koordinatlarına göre birinci türevinin (potansiyelin gradyentinin) ab initio metotları ile analitik olarak elde edilebileceğini göstermiştir. Ab initio metotlarından Hartree – Fock (HF), yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT), Möller Plesset teorisi (MP2) için enerji ifadesinin 1. ve 2. analitik türevleri alınarak spektroskopik büyüklüklerin hesabı için kullanılmıştır [6,7]. Birinci türevlerin hesaplanması ile geometri optimizasyonu yapılır. İkinci türevler bize kuvvet sabitini dolayısıyla titreşim frekansını verir. IR şiddetlerinin hesaplanması için dipol momentlerin türevlerinden yararlanır. Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler ile hesaplama yapan GAUSSIAN XX, GAMESS, HONDO, HYPERCHEM, Q-CHEM gibi paket programların tamamında değişik mertebelerden analitik türevler kullanılır. Çizelge 2.1'de enerjinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabileceği verilmektedir [1,2,4].

Çizelge 2.1. Enerjinin türevlerinden hesaplanan moleküler özellikler

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

Buradaki E_e toplam elektronik enerji, R atomik koordinat, ϵ elektrik alan bileşeni terimlerine karşılık gelir [2,4].

2.2. Hartree-Fock (HF)

Moleküler bir sistem için Schrödinger denklemi $H\Psi=E\Psi$ olarak verilir. Bu sistem için Hamiltoniyen operatörü aşağıdaki şekilde yazılır.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^n \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + e^2 \left(\sum_{\alpha < \beta}^N \sum \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} + \sum_{i < j}^n \sum \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^n \sum_\alpha^N \left[\frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} \right] \right) \quad (2.2)$$

Born-Oppenheimer yaklaşımı elektrondan çok ağır olan çekirdeklerin, bağıl olarak daha yavaş hareket ettiği için sabit kabul edilebileceğini ve elektronların çekirdek etrafında hareket ettiğini varsayar. Böylece, çok elektronlu sistemin toplam dalga fonksiyonu Ψ , çekirdek ve elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılabilir.

$$\psi = \psi_{\text{ç}} \psi_{\text{e}} \quad (2.3)$$

Born-Oppenheimer yaklaşımından gidilen metotlarda amaç elektronik Schrödinger denklemini çözmektir (çekirdeğin kinetik enerjisi ihmal edilir). Schrödinger denklemleri kapalı formda,

$$\hat{H}_{\text{e}} \psi_{\text{e}} = E_{\text{e}} \psi_{\text{e}} \quad (2.4)$$

İfadesi ile verilir. Eş. 2.2 ile verilen hamiltoniyen ifadesi Born-Oppenheimer yaklaşımı yapıldığında ayrı ayrı $\hat{H}_0, \hat{H}_1, \hat{H}_2$ operatörleri olarak yazılır;

$$\hat{H}_0 = e^2 \sum_{\alpha < \beta} \sum \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (2.5)$$

$$\hat{H}_1 = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{\alpha} \frac{e^2 Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} \right) = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i(i) \quad (2.6)$$

$$\hat{H}_2 = \sum_{i < j} \sum \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.7)$$

Buradaki problem $\hat{H}_2$ teriminin değişkenlerine ayrılamamasıdır. Bunun giderilmesi için Hartree bağımsız parçacık modelini öne sürmüştür. Bu modele göre her elektron, çekirdeğin potansiyel alanı ve diğer elektronlardan kaynaklanan ortalama bir potansiyel etkisinde hareket eder.

$$\sum_{i < j} \sum \frac{e^2}{r_{ij}} \rightarrow \sum_i V_{\text{stat}}(i) \quad (2.8)$$

Böylece, çok elektronlu sistemdeki her elektron kendi dalga fonksiyonu ile tanımlanır ve çok elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonunu tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak veririz.

$$\Psi(1,2,3,\dots,n) \rightarrow \Phi_1(1)\Phi_2(2)\dots\Phi_n(n) \quad (2.9)$$

Bu ifadeye Hartree çarpımı denilir. Hartree toplam dalga fonksiyonu elektron koordinatlarına göre anti simetrik değildir. Bu Pauli dışarlama ilkesi ile çelişir. Bunun düzeltilmesi Fock ve Slater tarafından sistemin dalga fonksiyonu bir determinant (Eş. 2.10) şeklinde yazılarak yapılmıştır [1].

$$\Phi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(r_1) & \Phi_2(r_2) & \dots & \dots & \dots & \Phi_N(r_N) \\ \Phi_1(r_2) & \Phi_2(r_2) & \dots & \dots & \dots & \Phi_N(r_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_1(r_N) & \Phi_2(r_N) & \dots & \dots & \dots & \Phi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (2.10)$$

Anti simetrik dalga fonksiyonlarına göre etkin potansiyel Eş. 2.11 ile verilmiştir.

$$V_1^{st}(i) = \sum_{j=1}^n \int \Phi_j(j) \frac{e^2}{r_{ij}} (1 - \hat{P}_{ij}) \Phi_j(j) d\tau_1 = \sum_{j=1}^n \langle \Phi_j(j) | (1 - \hat{P}_{ij}) \Phi_j(j) \rangle \quad (2.11)$$

Burada $\hat{P}_{ij}$ elektronların koordinatlarını değiştiren operatör;

$$\hat{P}_{ij}[\Phi_i(1)\Phi_j(2)] = \Phi_i(2)\Phi_j(1) \quad (2.12)$$

Çok elektronlu sistemlerde enerjinin beklenen değeri Eş. 2.13 ile verilmiştir.

$$E = \langle \Phi | \hat{H} \Phi \rangle = \langle \Phi | \hat{H}_0 \Phi \rangle + \langle \Phi | \sum_{i=1}^n \hat{h}_1(i) \Phi \rangle + \langle \Phi | \sum_{i < j}^n \sum \hat{h}_2(ij) \Phi \rangle \quad (2.13)$$

Φ sistemin Slater determinantı dalga fonksiyonudur. Determinant tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımının lineer kombinasyonudur. Buna göre enerjinin beklenen değeri Eş. 2.14 ile verilir.

$$E = E_0 + \sum_{i=1}^n \langle \Phi_i(i) | \hat{h}_1(i) | \Phi_i(i) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \Phi_i(i) \Phi_j(j) | \hat{h}_2(ij) (1 - \hat{P}_{ij}) | \Phi_i(i) \Phi_j(j) \rangle \quad (2.14)$$

Eş. 2.14 de çift katlı toplam ifadesindeki ilk terim Coulomb etkileşimini ve ikinci terim değiş-tokuş etkileşimini gösterir. Sistemin taban durum enerjisine karşılık gelen dalga fonksiyonu varyasyon prensibinden, dalga fonksiyonunun ortanormal olması Lagrange çarpımı yardımı ile yapılır. Bu işlemlerden sonra Hartree-Fock (HF) eşitliği;

$$\hat{F}(i)\Phi_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \Phi_j \quad i=1,2,\dots,n \quad (2.15)$$

şeklinde yazılır. Burada n elektronların ve Fock operatörlerinin (F) sayısıdır. Bu ifadenin matris gösterimi aşağıdaki gibidir [1].

$$\hat{F}\Phi = \varepsilon\Phi = (\Phi_1 \Phi_2 \dots \dots \dots \Phi_n) \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{22} & \dots & \dots & \varepsilon_{1n} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \dots & \dots & \varepsilon_{2n} \\ & & \dots & & \\ & & & & \varepsilon_{nn} \end{bmatrix} \quad (2.16)$$

2.3. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

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

Bir molekülün enerjisi veya diğer fiziksel büyüklükleri kuantum mekaniğinin dalga fonksiyonu gösteriminde Schrödinger denkleminin çözülmesi ile elde edilir. Moleküller kuantum mekaniksel olarak incelenirken moleküler hareket; çekirdeğin hareketi ve elektronların hareketi olmak üzere iki kısma ayrılır. Çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinden çok büyük olduğu için bu iki hareket ayrı incelenebilir.

Bu yaklaşıma Born-Oppenheimer yaklaşımı adı verilir. Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak kapalı formda,

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.17)$$

şeklinde yazılabilir. Burada;

- E^T elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji,
- E^V çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisidir,
- E^J elektron-elektron itme terimi (elektron yoğunluğunun Coulomb özetkileşimi olarak da tanımlanır),
- $E^{XC} = E^X + E^C$ ise değiş tokuş (E^X) ve (E^C) korelasyon terimidir ve elektron-elektron etkileşimlerinin geri kalan kısmını kapsar. Değiş tokuş enerjisi spin kaynaklı etkileşim enerjisidir. Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrikliğinden dolayı ortaya çıkar. Bu enerjilerin büyüklükleri hakkında bir fikir edinmek için Ne atomunun enerjilerini verebiliriz.

Atomik birimler cinsinden Ne atomunun hesaplanmış enerjileri: $E_s = -129.4$, $E^T = 129$, $E^V = -312$, $E^J = 66$, $E^X = -12$, $E^C = -0.4$ atomik birim (hartree) dir. (1 hartree (H)=-27,192 eV dir). Eğer enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu ψ ’ ye bağımlı ise bu Hartre-Fock (HF) modeli olarak bilinir. HF modeli korelasyon yani etkileşim enerjisini dikkate almaz. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu ρ ’ ya bağılı ise bu yoğunluk fonksiyonu modeli DFT olarak bilinir [4,5].

Yoğunluk fonksiyonu teorisinde sıkça kullanılan üç temel kavramın tanımı aşağıdaki gibi verilmektedir.

1. *Elektron yoğunluğu:* $\rho = \rho(\vec{r})$ herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu,
2. *Tekdüze elektron gazı modeli:* Bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış n tane elektron ve sistemi nötr duruma getirecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealize edilmiş bir modeldir. Klasik DFT modellerinde enerji ifadeleri elde edilirken elektron dağılımının V hacimli bir küp içinde olduğu ve elektron yoğunluğunun $\rho = n/V$ ile verildiği ve sistemde n, $V \rightarrow \infty$ olduğu varsayımı yani ρ sabit kabul edilmiştir.
3. *Fonksiyonel:* Bağımsız x değişkenine bağımlı değişkene fonksiyon denilir ve $f(x)$ ile gösterilir. Bir F fonksiyonu $f(x)$ bağımlı ise bu bağımlılığa fonksiyonel denilir ve $F[f]$ ile gösterilir. Fonksiyonel kavramı DFT’de sıkça kullanılmaktadır. Bu çalışmada fonksiyonel kavramı yerine fonksiyon kavramı tercih edilecek fakat sembol gösterimi olduğu gibi kullanılacaktır.

$$E_s = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.17)$$

ile verilen enerji fonksiyonlarını (fonksiyonelleri) daha detaylı inceleyelim.

2.3.1. Nükleer çekim fonksiyonu

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

$$E^V = -\sum_a^N Z_a \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} d\vec{r} \quad (2.18)$$

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

2.3.2. Coulomb fonksiyoneli

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

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.19)$$

ifadesi ile verilir.

2.3.3. Hartree kinetik fonksiyoneli

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

$$E_{H28}^T = -\frac{1}{2} \sum_i^n \int \psi_i(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.20)$$

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

2.3.4. Fock değiş tokuş fonksiyoneli

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

$$E_{F30}^x = -\frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n \iint \frac{\psi_i(\vec{r})\psi_j(\vec{r}')\psi_i(\vec{r})\psi_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.21)$$

Burada ψ_i antisimetrik dalga fonksiyonu olup birim dönüşümünde invaryanttır.

2.3.5. Thomas-Fermi kinetik fonksiyoneli

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

$$E_{TF27}^T = \frac{3}{10} (6\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.22)$$

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

2.3.6. Dirac değiş tokuş fonksiyoneli

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

$$E_{D30}^X = E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.23)$$

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

Yoğunluk fonksiyonu teorisi DFT' nin bugünkü anlamda temelleri 1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından atılmıştır. Hohenberg ve Kohn yoğunluk ve enerjiyi tanımlayan tek bir fonksiyonun varlığını gösterdiler. Fakat bu teorem fonksiyonun açık ifadesini vermemiştir [4-7]. DFT' de toplam enerji yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak verilmektedir.

$$E[\rho] = E^T[\rho] + E^V[\rho] + E^J[\rho] + E^{XC}[\rho] \quad (2.24)$$

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

$$E^{XC}[\rho] = \int f[\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha(\vec{r}), \nabla\rho_\beta(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (2.25)$$

Burada ρ_α : α spin yoğunluğunu, ρ_β : β spin yoğunluğunu, ρ ise toplam elektron yoğunluğunu ($\rho_\alpha + \rho_\beta$) göstermektedir. E^{XC} ise aynı spin etkileşimlerine karşılık gelen değiş tokuş ve karışık spin etkileşimlerine karşılık gelen korelasyon enerjileri olmak üzere iki kısma ayrılır.

$$\begin{aligned}
E^{XC}[\rho] &= E^X[\rho] + E^C[\rho] \\
E^X[\rho] &= E_\alpha^X[\rho_\alpha] + E_\beta^X[\rho_\beta] \\
E^C[\rho] &= E_{\alpha\alpha}^C[\rho_\alpha] + E_{\beta\beta}^C[\rho_\beta] + E_{\alpha\beta}^C[\rho_\alpha, \rho_\beta]
\end{aligned} \tag{2.26}$$

Her üç terimde yine elektron yoğunluğunun fonksiyoneli. Eşitliğin sağındaki ilk terim değiş tokuş fonksiyoneli, ikinci terim ise korelasyon fonksiyoneli adını alır. Her iki fonksiyonelde iki kısma ayrılır:

1. Yerel (lokal) fonksiyoneller sadece elektron yoğunluğu ρ 'ya bağımlı
2. Gradyent düzeltmeli fonksiyoneller ise hem ρ 'ya hem de gradyenti $\vec{\nabla}\rho$ 'ya bağımlıdır.

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

$$E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d^3\vec{r} \tag{2.27}$$

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

$$E_{Becke88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3\vec{r} \tag{2.28}$$

Burada $x = \rho^{-4/3} |\vec{\nabla}\rho|$, γ ise asal gaz atomlarının bilinen değiş tokuş enerjilerine fit edilerek seçilmiş bir parametredir ve Becke tarafından 0.0042 hartree olarak bulunmuştur. Becke fonksiyonu yerel (lokal) LDA değiş tokuş fonksiyonuna bir düzeltmedir ve LDA fonksiyonunun eksiklerinin çoğunu düzeltmektedir [4,5].

2.3.7. Vosko Wilk Nusair fonksiyoneli

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

$$\varepsilon_{VWN}^C(r_s) = A \left\{ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x-x_0)}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \right\} \quad (2.29)$$

ifadesi ile verilmektedir. Bu ifadede kullanılan kısaltmalar ise,

$$\frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{\rho_r}$$

$$x = r_s^{1/2}$$

$$X(x) = x^2 + bx + c$$

$$Q = (4c - b^2)$$

ifadeleri ile verilmektedir. Bu ifadedeki sabitlerin değerleri ise,

$A=0.0621814$, $x_0=-0.409286$, $b=13.0720$, $c=42.7198$ olarak verilmektedir. Tüm sistemin VWN korelasyon enerjisi

$$E_{VWN}^C = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{VWN}^C d\vec{r} \quad (2.30)$$

ifadesi atom ve moleküllerde korelasyon enerjisini yaklaşık iki kat fazla vermektedir.

2.3.8. Lee Yang Parr korelasyon fonksiyoneli

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

$$E_C^{LYP} = -a \int \frac{4}{1+g\rho^{-1/3}} \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{\rho} - ab \int w - \frac{2}{3} \rho^2 |\nabla \rho|^2 + \left(\frac{2}{3} \rho^2 - \rho_\beta^2 \right) |\nabla \rho_\alpha|^2 \left\{ \rho_\alpha \rho_\beta \left[2^{11/3} C_F \left(\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3} \right) + \left(\frac{47}{18} - \frac{7}{18} \delta \right) |\nabla \rho|^2 - \left(\frac{5}{2} - \frac{1}{18} \delta \right) (|\nabla \rho_\alpha|^2 + |\nabla \rho_\beta|^2) - \frac{5-11}{9} \left(\frac{\rho_\alpha}{\rho} |\rho_\alpha|^2 + \frac{\rho_\beta}{\rho} |\rho_\beta|^2 \right) \right] \right\} \quad (2.31)$$

$$\text{İfadedeki sabitler, } w = \frac{\exp(-c\rho_r^{-1/3})}{1+g\rho_r^{-1/3}} \rho_r^{-1/3}, \quad \delta = c\rho_r^{-1/3} + \frac{g\rho_r^{-1/3}}{1+g\rho_r^{-1/3}},$$

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}, \quad a=0.04918, \quad b=0.132, \quad c=0.2533, \quad g=0.34$$

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

2.3.9. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi

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

Literatürde sıkça kullanılan enerji fonksiyonlarının bir çoğu aşağıda verilmiştir.

Kinetik enerji fonksiyonları: H28, TF27,....

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

Korelasyon enerjisi fonksiyonları: LYP,VWN,...

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

$$E_{\text{karma}}^{\text{XC}} = c_{\text{HF}} E_{\text{HF}}^{\text{X}} + c_{\text{DFT}} E_{\text{DFT}}^{\text{XC}} \quad (2.32)$$

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

$$E_{\text{B3LYP}}^{\text{XC}} = E_{\text{LDA}}^{\text{X}} + c_0(E_{\text{HF}}^{\text{X}} - E_{\text{LDA}}^{\text{X}}) + c_1 \Delta E_{\text{B88}}^{\text{C}} + E_{\text{VWN3}}^{\text{C}} + c_2(E_{\text{LYP}}^{\text{C}} - E_{\text{VWN3}}^{\text{C}}) \quad (2.33)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada c_0 , c_1 ve c_2 katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir ve değerleri sırası ile 0,2, 0,7 ve 0,8 'dir. Dolayısıyla B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi,

$$E_{\text{B3LYP}} = E_{\text{V}} + E_{\text{J}} + E_{\text{B3LYP}}^{\text{XC}} \quad (2.34)$$

olarak elde edilir.

Değiş tokuş ve korelasyon enerjileri ile ilgili ifadelerin tam olmaması nedeniyle bu enerjiler ile ilgili olarak DFT modelinde atomik ve moleküler sistemlerde daha iyi sonuç verecek fonksiyonlar ile ilgili çalışmalar literatürde yoğun olarak devam ettiğini özellikle vurgulamak gerekir [4-7] .

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

Bu kısımda hesaplamalarda kullanılan atomik setler ile ilgili temel bilgiler yer almaktadır. Temel set tanımı orbital kavramının matematiksel ifadesi olarak açıklanabilir. Moleküler bir orbital, atomik orbitallerin çizgisel toplamı olarak yazılabilmektedir. Bu toplamı mümkün kılan iki durum ise; (i) moleküllerin atomlardan oluşması, (ii) aynı cins atomların farklı cins moleküllerde benzer özellik göstermeleri olarak açıklanabilir.

Ψ_i moleküler orbital ile φ_μ atomik orbitali arasındaki bağıntı;

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\psi i} \varphi_\mu \quad (2.35)$$

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

$$g(\alpha, \vec{r}) = c x^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (2.36)$$

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

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

$$g_y(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} y e^{-\alpha^2} \quad (2.37)$$

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

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

$$\Phi_{\mu} = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (2.38)$$

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

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \Phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} (\sum_p d_{\mu p} g_p) \quad (2.39)$$

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

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

Örneğin;

H: 1s

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

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

H: 1s, 1s'

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

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

Polarize temel setler ise bir atomun taban durumunu tanımlamak için gerekenden daha fazla açısal momentumu orbitallere ekleyerek orbitallerin şeklinin değişmesine neden olur. Örneğin; polarize temel setler karbon atomları için *d* fonksiyonlarını da (orbitallerini de) göz önüne alır.

Örneğin;

4-21G*(4-21G(d)),6-31G*(6-31G(d)) olduğu gibi.

Hidrojen atomunda *p* orbitali de göz önüne alınmış ise bu durumda temel setler 6-31G**(6-31G(d,p)) olarak gösterilir.

Hesaplamalarda kullanılan temel setlerde 6-311++G(2d,p) de 6'nın anlamı, dolu (core) orbitaller için altı tane Gaussian tipi orbital kullanıldığını; 311 valans orbitallerinin üçe ayrıldığını ve ++ ise H ve periyodik tablonun 2.sıra elementleri için kullanılır. Ayrıca (2d,p) ise 2d ve p orbitallerinin göz önüne alınması gerektiğini; ++ ise hidrojen ve diğer atomlar için orbitallere diffüz etkisinin göz önüne alınması gerektiğini belirtir [8-10].

2.5. Geometri Optimizasyon

Bu bölümde moleküllerde denge durum geometrisinin nasıl hesaplandığı üzerinde duracağız. İnceleyeceğimiz yöntem gradyent optimizasyonu veya kuvvet metodu olarak bilinir. Hesaplamalar moleküler sistem belirli bir geometride iken yapılır. Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde değişim meydana getirir. Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucu oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı "potansiyel enerji yüzeyi (PES)" olarak tanımlanır. Potansiyel enerji yüzeyi moleküler yapı ile sonuç enerji arasındaki ilişkidir. Bir molekül için potansiyel enerji eğrilerini veya yüzeyini bilirse denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilir. İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 2.1' deki gibi verilebilir. Şekilde minimum enerjili nokta E_m ve minimum

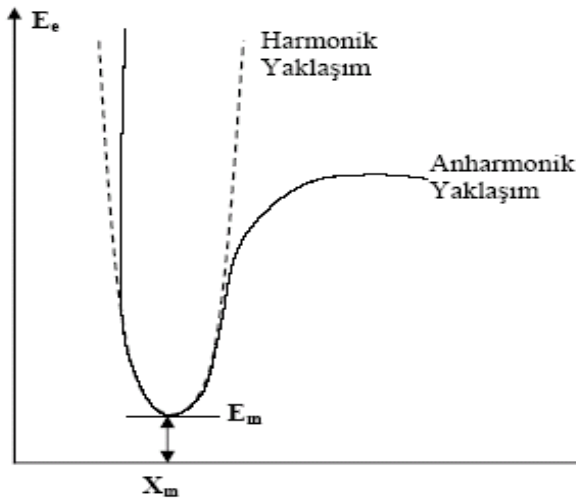
enerjinin karşılık geldiği koordinat X_m ile gösterilmektedir. Potansiyelin harmonik kısmı Hooke yasası ile verilir.

$$E = E_m + \frac{1}{2} G (x - x_m)^2 \quad (2.40)$$

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

$$\frac{d^2 E}{dx^2} = G \equiv k \quad (2.41)$$

ifadesi ile verilir.



Şekil 2.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı

Çok boyutlu problemler için genelleştirilmiş Hooke Yasası;

$$E = E_m + \frac{1}{2} (\underline{x} - \underline{x}^m)^+ G (\underline{x} - \underline{x}^m) \quad (2.42)$$

ve ya

$$E = E_m + \frac{1}{2}([x_1 - x_1^m][x_2 - x_2^m] \dots) \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots \\ & G_{22} & \\ & & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 - x_1^m \\ x_2 - x_2^m \\ . \\ . \end{bmatrix} \quad (2.43)$$

Olarak ifade edilir. Burada $(\underline{x} - \underline{x}^m)$ yer değiştirme vektörü ve G ise elemanlarını köşegen ve köşegen dışı etkileşen kuvvet sabitlerinin oluşturduğu Hessian matrisi adını alır ve Eşitlik 2.44 ile verilir,

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial^2 x_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots \\ & \frac{\partial^2 E}{\partial x_2^2} & \dots \\ & & \dots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots \\ & G_{22} & \dots \\ & & \dots \end{bmatrix} \quad (2.44)$$

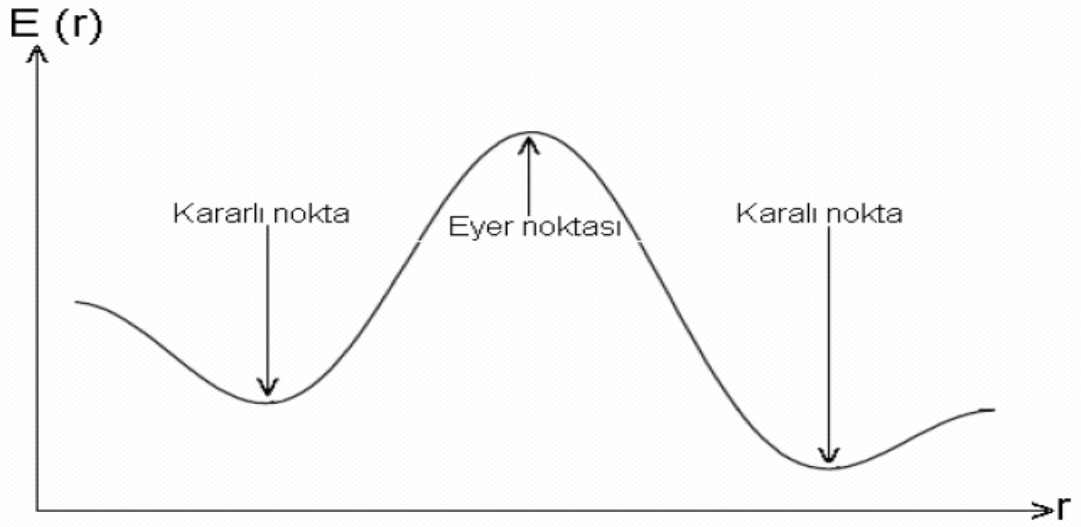
Moleküler geometri optimizasyonu Eş. 2.43 ifadesindeki $x_1^m, x_2^m, \dots$ konumlarına karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak demektir. Bu ilk aşamada Eşitlik 2.44 ile verilen gradyent vektörü g'yi bulmayı gerekir.

$$\langle g | \equiv g = \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right) \quad (2.45)$$

İkinci aşamada ise gradyent vektörünün sıfır olduğu noktaları bulmaktır.

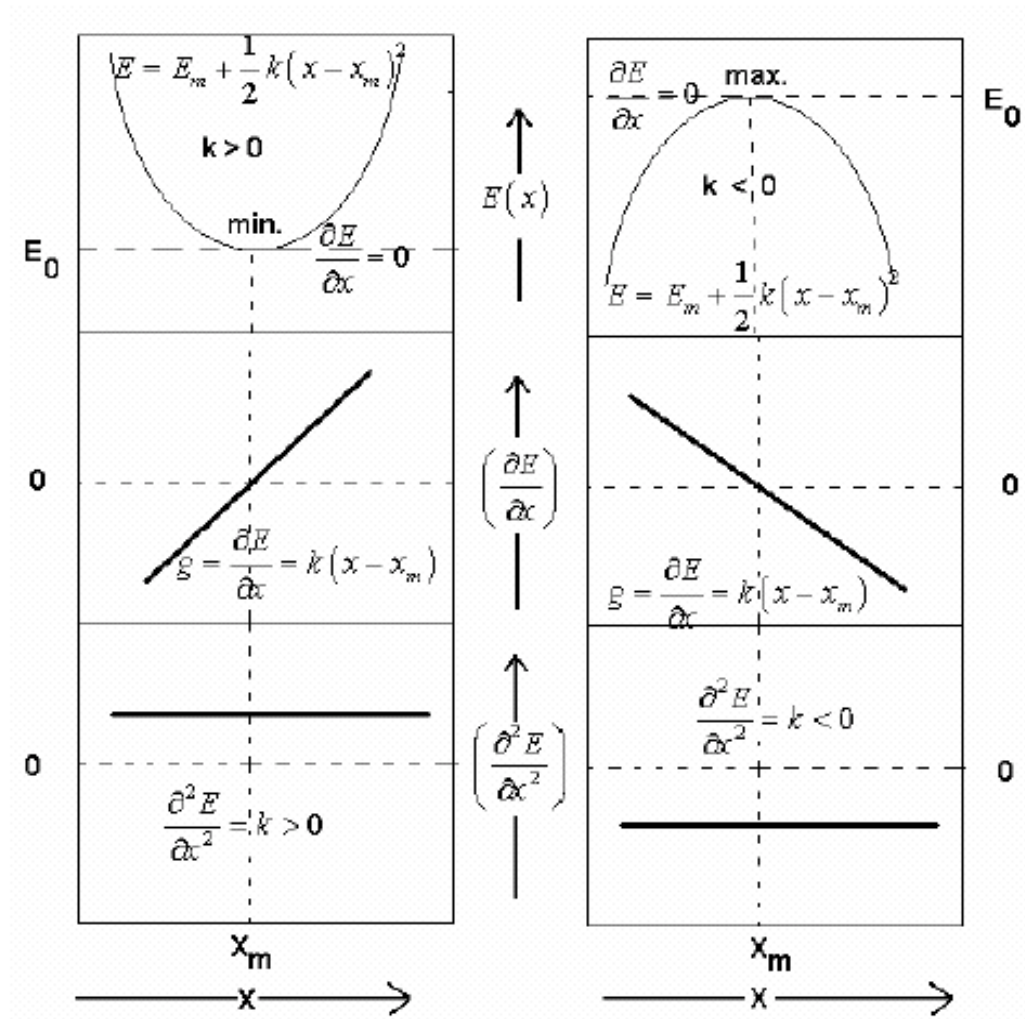
$$\langle g | = (0, 0, \dots) \quad (2.46)$$

Daha önce belirtildiği gibi gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili duruma karşılık gelir ve molekülün bu durumdaki geometrisi denge durumu geometrisidir. Bir molekül için potansiyel enerji yüzeyinde bir çok maksimum ve minimumlar görülür (Şekil 2.2). Maksimumların ve minimumların özellikleri ile anlamlarını inceleyelim. Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar sistemin dengede olduğu yerdir. Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı konformasyonlara veya yapısal izomerlere karşılık gelir. Sırtlardaki düşük nokta bir yönde yerel minimum, diğer yönde bir maksimumdur. Bu tür noktalara "eyer noktaları, saddle point " adı verilir. Eyer noktaları iki denge yapısı arasındaki geçiş yapısına karşılık gelir.



Şekil 2.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi

Bir molekülün geometri optimizasyonu işlemi giriş geometrisindeki moleküler yapıda başlar ve potansiyel enerji yüzeyini dolaşır. Bu noktada enerji ve gradyenti hesaplar ve hangi yöne doğru ne kadar gidileceğine karar verilir. Gradyent eğimin dikliğini verdiği kadar, yüzey boyunca mevcut noktadan enerjinin çok hızlı düştüğü noktayı da verir. Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Optimizasyon algoritmalarının çoğu kuvvet sabitleri matrisi olarak bilinen Hessian matrisinide hesaplar veya tahmin eder. Kuvvet sabitleri bu noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlar ki bir sonraki aşamanın belirlenmesinde ek bilgi verir. Optimizasyon yakınsadığında tamamlanmış olur. Yani hesaplanan geometride g vektörü sıfır ve bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir bir değerde ise optimizasyon tamamlanır [1,11-13].



Şekil 2.3. Potansiyel enerji eğrisindeki maksimum ve minimum noktaların karakteristiği (Burada g gradyant, k kuvvet sabitidir)[11].

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

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

$$E_s = E^T + E^V + E^J + E^{xc} \quad (2.47)$$

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

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

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \Phi_{\mu} \quad (2.48)$$

Toplam elektron yoğunluğu ise aşağıdaki şekilde verilir:

$$\rho = \sum_i^n |\psi_i|^2 \quad (2.49)$$

Eş 2.48 ve 2.49 nin kombinasyonundan elektron yoğunluğunun temel setlere bağlı ifadesi,

$$\rho = \sum_{\mu}^N \sum_{\nu}^N \sum_i^N c_{\mu i} c_{\nu i} \Phi_{\mu} \Phi_{\nu} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \Phi_{\mu} \Phi_{\nu} \quad (2.50)$$

olarak elde edilir. Burada

$$P_{\mu\nu} = \sum_i c_{\mu i} c_{\nu i} \quad (2.51)$$

ile verilmekte olup yoğunluk matrisi olarak bilinir. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi ise Eş 2.52' in elektron yoğunluğuna ve elektron yoğunluğunun gradyentine bağlı olarak,

$$E^{XC} = \int f(p(\vec{r}), \vec{\nabla} p(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.52)$$

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

$$v^{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E^{XC}(\vec{r})}{\delta p(\vec{r})} \quad (2.53)$$

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

$$v^{XC} = \frac{\partial f}{\partial p} - \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial p^x} - \frac{d}{dy} \frac{\partial f}{\partial p^y} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial p^z} \quad (2.54)$$

Burada $p^x = \partial p / \partial x$ kısaltması yapılmıştır. Kohn-Sham orbitalleri ψ_i başağındaki tek-elektron denklemlerinin çözümünden elde edilebilir;

$$\hat{F}_{KS} \psi_i = \varepsilon_{i,Ks} \psi_i \quad (2.55)$$

Burada Kohn-Sham operatörü $\hat{F}_{KS}$ olarak bilinir. Eş.2.46 daki her bir enerji, yerine yazılıp $c_{\mu i}$ bilinmeyen katsayılarına göre minimize edilip düzenlendiğinde aşağıdaki denklem seti elde edilir.

$$\sum_v^N (F_{\mu v} - \varepsilon_i S_{\mu v}) c_{vi} = 0 \quad (2.56)$$

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

$$S_{\mu i} = \int \Phi_{\mu}(\vec{r}) \Phi_{\nu}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.57)$$

Kohn-Sham operatörü, Fock tipi bir matris olarak,

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + J_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}^{XC} \quad (2.58)$$

İfadesi ile verilmektedir. Burada,

$$H_{\mu\nu} = \int \Phi_{\mu}(\vec{r}) \left(-1/2 \nabla^2 - \sum_a \frac{Z_a}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} \right) \Phi_{\nu}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.59)$$

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

$$J = \sum_{\lambda\sigma}^N P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \int \Phi_{\mu}(\vec{r}) \Phi_{\nu}(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Phi_{\lambda}(\vec{r}') \Phi_{\sigma}(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.60)$$

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

$$F_{\mu\nu}^{XC\alpha} = \int \left[\frac{\partial f}{\partial \rho_{\alpha}} \Phi_{\mu} \Phi_{\nu} + \left(2 \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\alpha}} \cdot \rho_{\alpha} + \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\beta}} \cdot \rho_x \right) \cdot \nabla (\Phi_{\mu} \Phi_{\nu}) \right] d\vec{r} \quad (2.61)$$

ifadesi ile verilir. Benzer şekilde $F_{\mu\nu}^{XC\alpha}$ de yazılabilir. Bu matris elemanları ile Eş. 2.53 deki v^{XC} potansiyel ifadesi ile özdeşdir. Sonuçta Eş.2.47 den Kohn-Sham elektronik enerji ifadesi,

$$E = \sum_{\mu\nu}^N P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{core} + \frac{1}{2} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) + E^{XC} \quad (2.62)$$

Olarak elde edilir. Bu ifadenin açık formu kullandığımız modelde şüphesiz ki E^{B3LYP} dir.

İlgili molekülün enerjisi ve geometrik parametreleri DFT modelinde SCF yöntemi ile hesaplanır. Bu yöntem ana hatları ile aşağıdaki yolu izler;

- Yaklaşık bir moleküler orbital ifadesi giriş değeri olarak tahmin edilir. Bu tahmin atomik orbitallerin çizgisel kombinasyonuna dayanır (Eş. 2.48). Atomik orbital olarak 6-311++G(2d,p) temel seti kullanılır.
- Elektron yoğunluğu bu tahmini moleküler orbitalden hesaplanır ve giriş değeri olarak kabul edilir (Eş.2.49).
- Tahmini enerji ifadesi hesaplanır (Eş. 2.62).
- $S_{\mu\nu}$, $H_{\mu\nu}^{core}$, $J_{\mu\nu}$, $F_{\mu\nu}^{XC}$ hesaplandıktan sonra $F_{\mu\nu}$ hesaplanır (Eş. 2.61). Eş. 2.56 Eş. 2.63 deki karakteristik denklemden ε_i ve c_{vi} hesaplanır. En önemli aşamalardan biri budur.
- Hesaplanan c_{vi} lerden ψ_i ler tekrar hesaplanır.

Bu başlangıç değer hesaplamalarından sonra SCF çevrimi tekrar başlar. Yani elektron yoğunluğu ρ , $S_{\mu\nu}$, $H_{\mu\nu}^{core}$, $J_{\mu\nu}$, $F_{\mu\nu}^{XC}$, ε_i , c_{vi} , E_e , $\partial E_e / \partial R$ hesaplanır. Bu işlem, hesaplanan bu büyüklüklerin bir önceki değeri ile hesaplanan değeri arasındaki fark kabul edilir bir seviyeye inene kadar devam ettirilir [14].

2.7. Çizgisel Olmayan Optik Özellikler

Organik materyaller hızlı bilgi erişimi ve optik depolama uygulamaları için önemli 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 elektronların çekirdekten en uzakta olan valans elektronlarıdır. Bu nedenle valans elektronlarının polarizebiliteye çok büyük katkısı vardır. Çizgisel olmayan optik özellik, molekülün polarizasyonunun ışığın elektrik alanı ile etkileşiminin lineer olmayan kısmıdır. Bir malzemeye dış elektrik alan ($\vec{E}$) uygulandığında doğrusal olmayan optik özellikleri ortaya çıkar. Uygulanan dış $\vec{E}$ alanı altında molekülün polarizebilitesi aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$P_i = P_{i0} + \alpha_{ij}E_j + \beta_{ijk}E_jE_k + \gamma_{ijkl}E_jE_kE_l + \dots \quad i,j,k,l=x,y,z \quad (2.63)$$

Burada, 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 etkileşiminin moleküler kaynağını meydana getirir. Zayıf elektrik alanlar için çizgisel α polarizebilite özelliği baskındır. Büyük elektrik alanlar için çizgisel olmayan etkiler önemlidir ve materyaller β çizgisel olmayan optik özellikleri ile karakterize edilirler. β ve γ gibi yüksek terimleri hesaba katan durumlar mikroskopik çizgisel olmayan optik etkileşimleri açıklar ve aynı şekilde molekülün elektronik yapısını hassas ve anlaşılır olarak açıklar. İlaveten elektromanyetik dalga gibi yön değiştiren alanlar için çizgisel olmayan optik özellikler frekansa bağlıdır ve dinamik özellikler olarak bilinir. Çizgisel olmayan optik özellikler hesaplanırken ortalama statik polarizebilite için

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{ii} + \alpha_{jj} + \alpha_{kk}) \quad (2.64)$$

İfadesi kullanılır. Anizotropik polarizebilite için

$$\Delta\alpha = \frac{1}{2} \left[(\alpha_{ii} - \alpha_{jj})^2 + (\alpha_{ii} - \alpha_{kk})^2 + (\alpha_{jj} - \alpha_{kk})^2 \right]^{1/2} \quad (2.65)$$

ve toplam statik hiperpolarizabilite için ise

$$\beta_{top} = \left[(\beta_{iii} + \beta_{ijj} + \beta_{ikk})^2 + (\beta_{jjj} + \beta_{jkk} + \beta_{jii})^2 + (\beta_{kkk} + \beta_{kii} + \beta_{kjj})^2 \right]^{1/2} \quad (2.66)$$

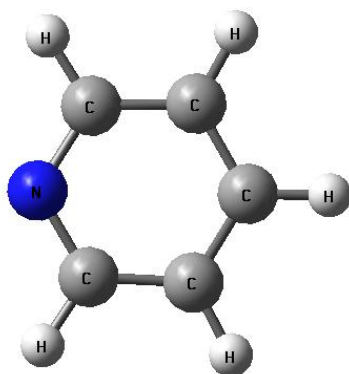
ifadeleri kullanılır [15,16].

3. TIYENİL PİRİDİN MOLEKÜLLERİNİN ELEKTRONİK VE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ

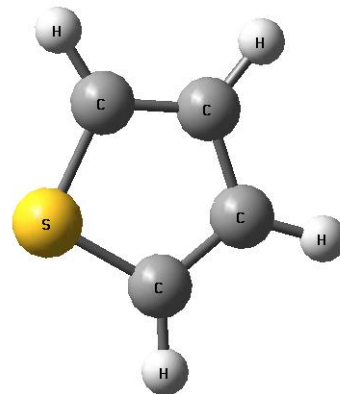
3.1. Materyal

Bu çalışmada tiyofen molekülü ile piridin molekülünün birbirine tek bir bağ ile bağlanmaları sonucu oluşan 6 tane tiyenil piridin molekülünün 10 tane izomerinin yapısal, elektronik ve çizgisel olmayan optik özellikleri gibi birçok fiziksel özelliği teorik olarak hesaplanmıştır. Yapısal özellikler B3LYP/6-311++G(2d,p) ve HF/6-311++G(2d,p) modelleri ile, elektronik ve çizgisel olmayan optik özellikleri ise B3LYP/6-311++G(2d,p) modeli ile hesaplanmıştır.

Benzen, piridin, tiyofen ve pirol gibi moleküllerden oluşan π -konjugeli polimerik malzemeler moleküler elektronikte ve opto-elektronik aygıtlarda kullanıma uygun moleküllerdir. Tiyenil piridin moleküllerini oluşturan moleküller 6 halkalı düzlemsel piridin (C_5H_5N) ve 5 halkalı düzlemsel tiyofen (C_4H_4S) molekülleridir (Şekil 3.1) [17].



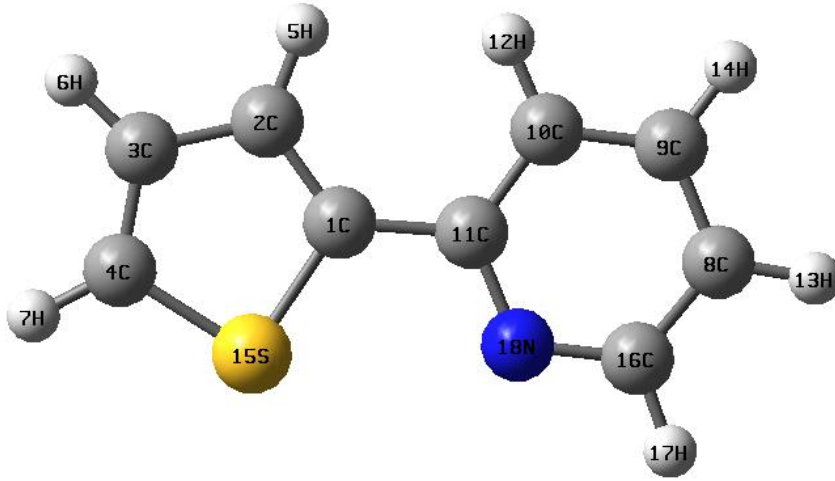
piridin molekülü



tiyofen molekülü

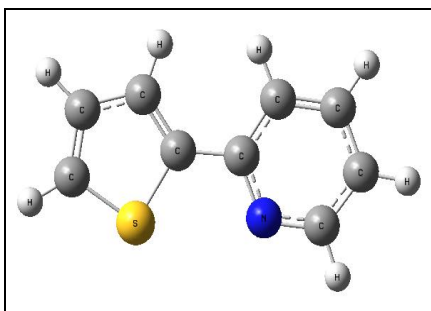
Şekil 3.1 Piridin ve tiyofen moleküllerinin yapısı

Benzen, piridin, tiyofen gibi moleküler ikili olarak tek bir bağ ile birbirine bağlandığında bifenil, bitiyofen ve tiyenil piridin gibi yeni bir kompozit moleköl oluşturur [18].

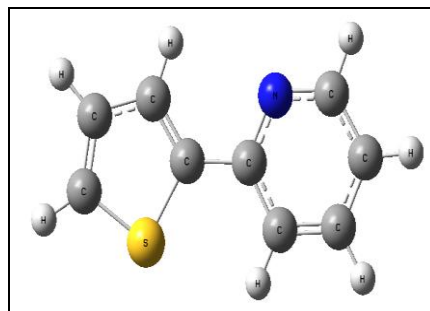


Şekil 3.2. Tiyenil piridin molekülünün yapısı ve atomların numaralandırılması

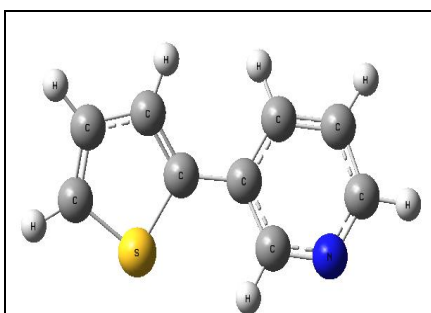
Tiyofen ve piridin moleküllerinin farklı konumdaki C-C bağı ile birbirine bağlanmaları sonucu 6 tane tiyenil piridin molekülü oluşmaktadır. Oluşan tiyenil piridin moleküllerinin birçoğunun *cis* ve *trans* formu (dönü izomeri) vardır. Dolayısıyla 10 tane yapısal ve dönü izomeri oluşmaktadır (Şekil 3.3) ve bu çalışmada incelenmişlerdir.



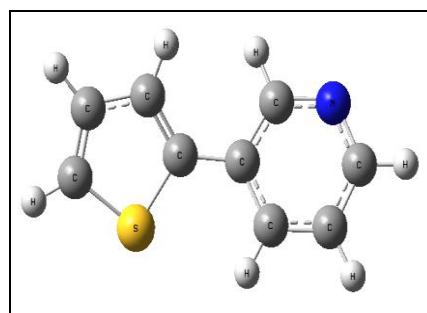
Cis-2-(2'-tiyenil) piridin



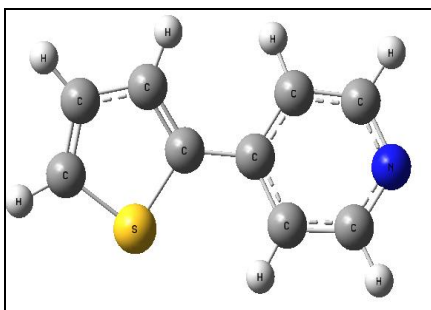
Trans-2-(2'-tiyenil) piridin



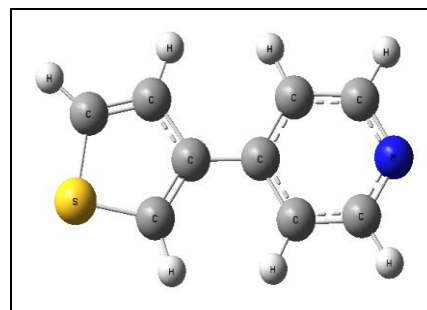
Cis-3-(2'-tiyenil) piridin



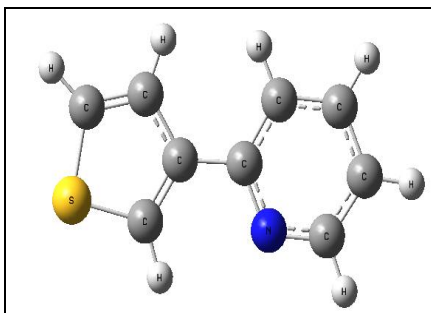
Trans-3-(2'-tiyenil) piridin



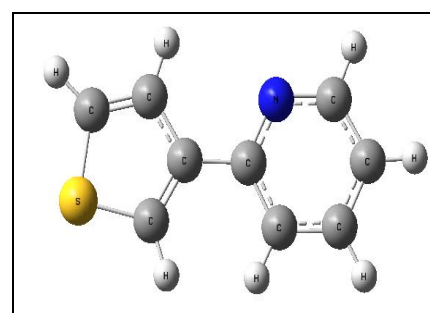
4-(2'-tiyenil) piridin



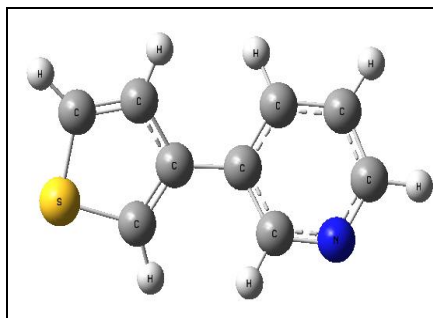
4-(3'-tiyenil) piridin



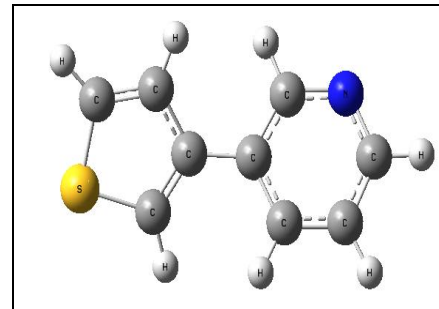
Cis-2-(3'-tiyenil) piridin



Trans-2-(3'-tiyenil) piridin



Cis-3-(3'-tiyenil) piridin



Trans-3-(3'-tiyenil) piridin

Şekil 3.3. Tiyenil piridin molekülleri ve *cis*-, *trans*- izomerleri

Tek bağ etrafında moleküllerin dönüş hareketi dihedral açı ile belirlenir ve molekülün birçok fiziksel özelliğini etkiler. Açıya bağlı değişimlerin incelenmesinde iki temel yaklaşım vardır,

1. *Katı dönücü yaklaşımı*: Optimize geometride dihedral açı istenilen değerde sabitlenir ve bu açı değerinde fiziksel büyüklükler hesaplanır.
2. *Dondurma (freeze, FRZ)*: Optimize geometride dihedral açı istenilen değerde sabitlenir, molekülün geri kalanı yeniden optimize edilir ve optimize geometride fiziksel büyüklükler hesaplanır.

Tiyenil piridin moleküllerinin tümü 1969 yılında Wynberg *et al.* tarafından sentezlenmiş, spektroskopik özellikleri çalışılmış ve önceki çalışmaların değerlendirilmesi yapılmıştır [19]. Bazı tiyenil piridin moleküllerinin türevleri birçok araştırmacı tarafından sentezlenmiş ve spektroskopik özellikleri incelenmiştir [20-28]. 2-(2'-tiyenil) piridin molekülünün kristal yapısı Ghoshi ve Simonsen tarafından çalışılmıştır [29]. Yine 2-(2'-tiyenil) piridin molekülünün geometrisi, konformasyonel analizi ve titreşim spektroskopisi Gökçe ve Bahçeli tarafından B3LYP/6-311++G(d,p) ve HF/6-311++G(2d,p) modelleri ile çalışılmıştır [30].

Bu çalışmada ise tiyofen piridin moleküllerinin geometrik optimizasyonu yapılarak elektronik enerjileri, dipol momentleri, moleküler orbital enerji farkları (HOMO-LUMO) ve statik polarizebilite, anizotropik polarizebilite değerleri quantum mekaniksel metodlardan B3LYP ve HF ile hesaplanmıştır. İncelenen bu fiziksel büyüklükler moleküler teknolojide kullanılmaktadır. İlaç tasarımı bu büyüklükler kuantum mekaniksel belirleyiciler olarak bilinmektedirler [1,2].

3.2 Metot

Bu çalışmada piridin molekülündeki N ve tiyofen molekülündeki S atomlarının yerleri değiştirilerek oluşturulan 6 tane tiyenil piridin molekülünün 10 tane izomerinin giriş dosyaları Gauss View'de hazırlanmıştır. Molekülün fiziksel özellikleri yani yapısal, elektronik ve çizgisel olmayan optik özellikleri yoğunluk fonksiyonu teorisinin (DFT) B3LYP metodu ile hesaplanmıştır. Yapısal özellikleri ise Hartree-Fock (HF) metodu ile hesaplanmıştır. İki metot içinde 6-311++G(2d,p) temel seti kullanılmıştır. Hesaplamalar Windows XP işletim sistemiyle çalışan kişisel bir bilgisayarda Gaussian 03W paket programının çalıştırılmasıyla yapılmıştır [3].

3.3. Hesaplamalar

Bu çalışmada tiyenil piridin molekülleri için geometri optimizasyonu yapılarak hesaplanan özellikler aşağıda verilmiştir.

Yapısal büyüklükleri:

- Bağ uzunlukları
- Bağ açıları
- Dihedral açıları

Elektronik büyüklükleri:

- Elektronik enerji
- Dipol moment
- Moleküler orbital enerji farkları (HOMO-LUMO)

Çizgisel olmayan optik özellikleri:

- Polarizebilite
- Anizotropik polarizebilite
- Statik hiperpolarizebilite

hesaplanmıştır. Yukarıda belirtildiği gibi esaplamlarda B3LYP/6-311++G(2d,p) ve HF/6-311++G(2d,p) modelleri kullanılmıştır.

3.3.1. Yapısal parametreler ve enerji profili

Şekil 3.3’ de görüldüğü gibi tiyofen ve piridin moleküllerinin farklı konumdaki C-C bağı ile birbirine bağlanmaları sonucu 6 tane tiyenil piridin molekülü oluşmaktadır. Oluşan tiyenil piridin moleküllerinin birçoğunun *cis* ve *trans* formu (dönü izomeri) vardır. Tiyenil pridin moleküllerindeki tiyofen ve piridin molekülleri onları birbirine bağlayan tek bağ etrafında dönebilir. Tek bağ etrafında dönme (burulma) enerjilerinin değerlendirilmesi, dönme izomerlerinin yapısı ve göreceli enerjilerini anlamak için önemlidir. Bu durum “konformasyon analizi” olarak adlandırılmaktadır. Sonuç olarak tiyenil piridin moleküllerinin denge durumunda piridin ve tiyofen molekülleri birbirine göre paralel, dik veya bir açıyla bulunabilir. Denge durumunu belirleyen üç temel etki vardır;

1. Halkalar arasındaki π -konjugasyonu,
2. Tiyofen halkasındaki S ile piridin halkasındaki N atomu arasındaki elektrostatik etkileşme,
3. Halkalar arasındaki hidrojenlerin sterik etkileşmesi

Tiyenil piridin moleküllerinin tümü 1969 yılında sentezlenmiştir fakat yapıları aydınlatılmamıştır [19]. 2-(2'-tiyenil) piridin molekülünün yapısı x-ışınları çalışması ile 1993 yılında R. Grosh ve S. H. Simonsen tarafından aydınlatılmıştır [29]. Aynı molekülün yapısı, konformasyon analizi ve titreşimsel işaretlemesi ise 2011 yılında H. Gökçe ve S. Bahçeli tarafından HF /6-311++ G(d,p) ve B3LYP /6-311++ G(d,p) modelleri ile incelenmiştir [30]. Bu çalışmaların sonuçları Çizelge 3,1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 2-(2'-tiyenil) piridin molekülünün geometrik parametreleri

Geometrik Parametre	Deneysel*	Teorik**		Teorik***	
		DFT	HF	DFT	HF
1-2	1,3694	1,376	1,353	1,3739	1,3505
2-3	1,4074	1,421	1,431	1,4174	1,4268
3-4	1,3605	1,368	1,347	1,3660	1,3445
4-15	1,7123	1,729	1,720	1,7240	1,7163
1-15	1,7233	1,748	1,734	1,7428	1,7307
1-11	1,4693	1,464	1,423	1,4613	1,4732
10-11	1,3864	1,405	1,394	1,4025	1,3912
9-10	1,3854	1,387	1,379	1,3896	1,3758
8-9	1,3934	1,394	1,386	1,3908	1,3822
8-16	1,3874	1,393	1,382	1,3900	1,3793
16-18	1,2944	1,333	1,319	1,3305	1,3161
11-18	1,3533	1,345	1,322	1,3434	1,3203
1-2-3	112,9	113,4	113,2	113,4	113,3
2-3-4	113,3	112,4	112,2	112,4	112,2
3-4-15	111,0	112,2	112,2	112,1	112,2
4-15-1	92,3	91,4	91,4	91,5	91,5
2-1-15	110,5	110,7	110,9	110,6	110,8
10-11-18	123,0	121,6	121,9	121,5	121,8
9-10-11	118,8	119,0	118,6	119,1	118,7
8-9-10	118,6	119,2	119,2	119,2	119,3
8-9-16	116,7	117,8	117,6	117,8	117,6
8-16-18	126,5	123,6	123,5	123,6	123,5
11-16-18	116,3	118,7	119,0	118,7	119,1
1-11-18	115,1	116,3	116,3	116,4	116,2
1-11-15	120,6	119,5	120,2	119,7	120,3
1-2-11	128,9	129,8	128,8	129,8	128,9
1-10-11	121,9	122,0	121,7	122,1	121,9

* R. Grosh, S. H. Simonsen (ref.29).

** H.Gökçe, S.Bahçeli (ref.30), hesaplamalarda 6-311++ G(2d,p) temel seti kullanılmıştır.

***Bu çalışma, hesaplamalarda 6-311++ G(2d,p) temel seti kullanılmıştır.

Bu çalışmada öncelikle 6 tane tiyenil piridin molekülünün 10 tane dönme izomerinin geometrik optimizasyonu B3LYP/6-311++G(2d,p) ve HF/6-311++G(2d,p) modelleri ile yapılmıştır. Sonuçlar önceki çalışmalarla karşılaştırmalı olarak Çizelge 3.1 de verilmiştir. B3LYP/6-311++G(2d,p) modeli ile titreşim frekansı hesabından sıfır nokta enerjileride elde edilmiştir ve sonuçlar Çizelge 3.2’ de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Tiyenil piridin moleküllerinin B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre elektronik enerjileri ve enerji farkları

Molekülün Adı	$\theta(^{\circ})^*$	$\theta(^{\circ})^{**}$	Elektronik Enerji (a.u.)	ΔE_{ee}	ZPE	ΔE_{ee+zpe}
<i>cis</i> -2-(2'-tiyenil) piridin	180,0	180,0	-800,245897	0.8	84,9	0.7
<i>trans</i> -2-(2'-tiyenil) piridin	0,0	0,0	-800,244657		84,9	
<i>cis</i> -3-(2'-tiyenil) piridin	3,82	0,0	-800,244320	0.2	84,9	0.1
<i>trans</i> -3-(2'-tiyenil) piridin	0,00	0,0	-800,244058		84,9	
<i>cis</i> -2-(3'-tiyenil) piridin	28,7	41,9	-800,241075	0.1	85,0	0.1
<i>trans</i> -2-(3'-tiyenil) piridin	29,9	42,3	-800,241270		85,0	
<i>cis</i> -3-(3'-tiyenil) piridin	33,9	42,5	-800,240623	0.0	85,0	0.0
<i>trans</i> -3-(3'-tiyenil) piridin	33,3	41,6	-800,240550		85,0	
4-(2'-tiyenil) piridin	22,5	34,3	-800,242149	-	85,0	-
4-(3'-tiyenil) piridin	30,0	37,3	-800,241432	-	85,0	-

* B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre

** HF/6-311++G(2d,p) modeline göre

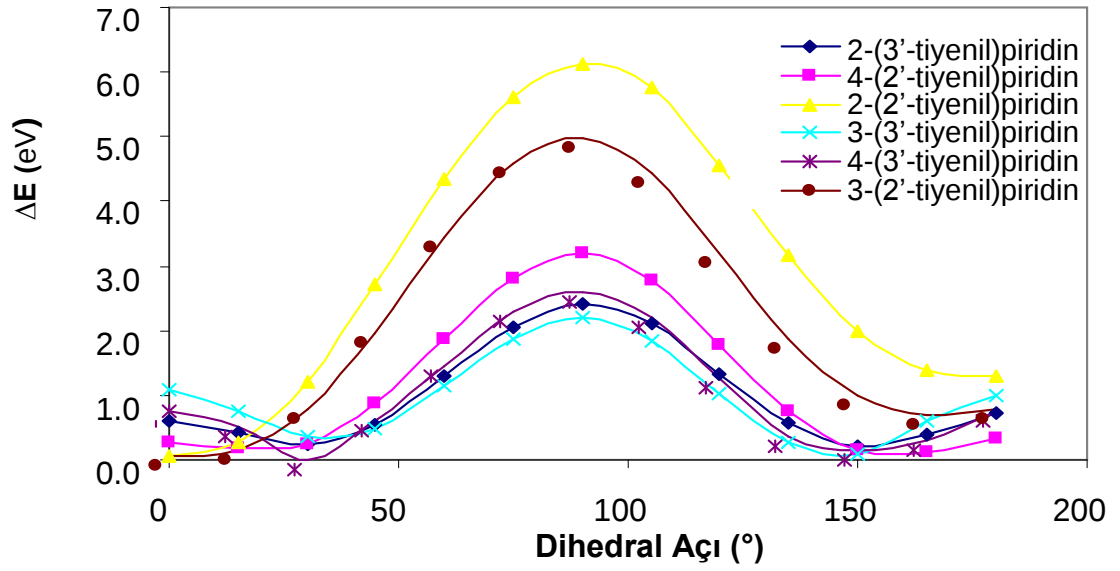
ΔE_{ee} : Sistemdeki elektronik enerjili, *cis* ve *trans* yapıdaki moleküller arasındaki enerji farkı (Kcal/mol)

ZPE: Sıfır nokta enerjisi (Kcal/mol)

ΔE_{ee+zpe} : Sistemdeki elektronik ve sıfır nokta enerjili, *cis* ve *trans* yapıdaki moleküller arasındaki enerji farkı (Kcal/mol) [1 a.u.= 627.509 kcal/mol]

Çizelge 3.2' den görüldüğü gibi tiyenil piridin moleküllerinin *cis* ve *trans* dönü izomerleri arasındaki enerji farkları çok küçüktür ve 3-(3'-tiyenil) piridin molekülü hariç *trans* izomerler daha karardır. Sıfır nokta enerjieri bu durumu değiştirmemektedir. Tiyenil piridin molekülünün *trans* ve *cis* konformasyonları konformasyonlarının enerji farklarını karşılaştırdığımızda, bu farkın 0,3 kcal/mol-0,8 kcal/mol aralığında küçük değerlerde olduğu görölür. Sıfır nokta enerjisi bu farkları genellikle 0,1 kcal/mol düşürmüştür. 3-(2'-tiyenil) piridin ve 2-(2'-tiyenil) piridin molekülleri düzlemsel diğerleri ise düzlemsel değildir. Literatürdeki deneysel ve teorik değerleri verilen geometrik parametreler ile bizim sonuçlarımız uyum halindedir. Özellikle açı değerlerinde uyum daha iyidir.

Geometri optimizasyonu ile moleküllerin denge durumunda yapısal parametrelerinin ve enerjilerinin hesabından sonra tiyenil piridin moleküllerinin elektronik enerjileri dihedral açının fonksiyonu olarak katı dönücü yaklaşımında B3LYP/6-311++G(2d,p) modeli ile hesaplanmıştır. Dihedral açı (C2-C1-C10-C11) 0° den 180° ye kadar 15° lik aralıklarla değiştirilmiştir. Her bir molekül için elde edilen en küçük enerjiye sahip durumunun (denge durumu) enerjisi sıfır kabul edilerek moleküllerin bağıl enerjilerinin dihedral açuya göre değişimleri, B3LYP/6-311++G(2d,p) modeli için şekil 3.4' de verilmiştir. Özellikle 0°, 90° ve 180° deki enerjiler önemlidir ve Çizelge 3.3'de verilmiştir. Bariyer yüksekliklerinin 90° deki değerleri 6.1-2.6 kcal/mol değerleri arasında değişmektedir.



Şekil 3.4. Tiyenil piridin moleküllerinin B3LYP/6-31++G** modeli ile hesaplanan bağl enerjilerinin dihedral açığa bağı olarak değışimi

Çizelge 3.3. Moleküllerin hesaplanan torsiyon bariyer yüksekliğı (kcal/mol)

Molekül	B3LYP/6-311++G(2d,p)		
	ΔE_0	ΔE_{90}	ΔE_{180}
2-(2'-tiyenil)piridin	0,07	6,13	1,30
2-(3'-tiyenil)piridin	0,60	2,42	0,71
4-(2'-tiyenil)piridin	0,27	3,19	0,33
3-(2'-tiyenil)piridin	0,07	4,98	0,80
3-(3'-tiyenil)piridin	1,08	2,20	1,01
4-(3'-tiyenil)piridin	0,75	2,61	0,75

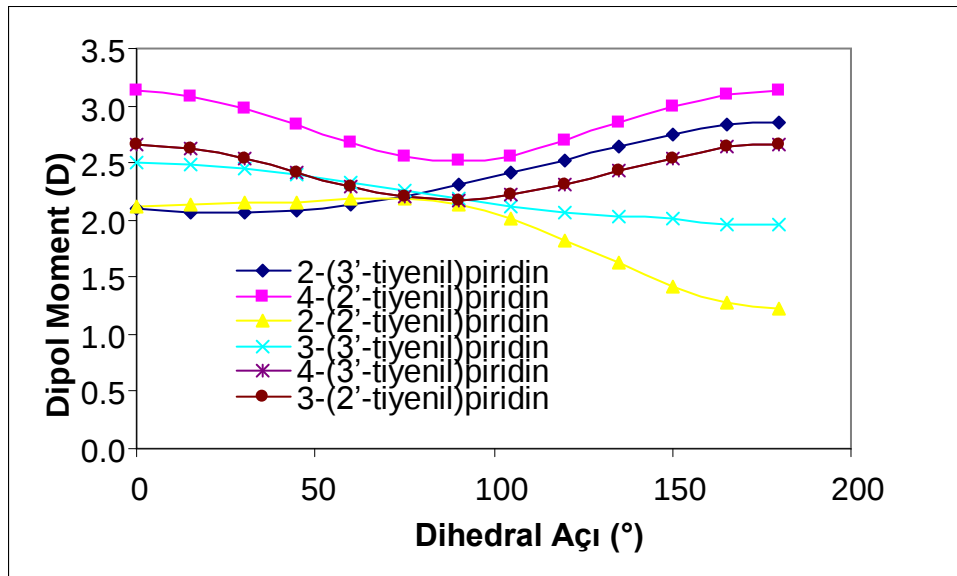
3.3.2. Moleküler dipol moment

Çalıştığımız bütün moleküllerin dipol momentleri B3LYP/6-31++G** modeli ile hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.4’de verilmiştir. Dipol moment moleküler sistemlerde bireysel dipol momentlerin vektörel toplamıdır. Moleküllerde farklı elektronegatifliğe sahip atomlar kovalent bir bağ oluşturduğundan, elektronlar bu atomlar arasında eşit olarak paylaşılmaz. Elektronegatifliği büyük olan N ve S atomları elektron çiftini kendine doğru çeker ve bir polar kovalent bağ oluşturur. Elektronegatifliği büyük olan N atomu kısmî negatif yüke (δ^-) ve elektronegatifliği küçük olan karbon atomları kısmî pozitif (δ^+) yüke sahip olacaklardır. Buna karşılık C ve H atomlarının yaptıkları kovalent bağlar daha az polar olurlar ve bundan dolayı moleküllerin dipol momentleri üzerinde N ve S atomlarının etkisi daha baskındır.

Çizelge 3.4. Tiyenil piridin B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre dihedral açıları, bağ uzunlukları ve dipol momentleri

Molekülün Adı	$\theta(^{\circ})$	R (Å)	μ (D)
<i>cis</i> -2-(2’-tiyenil) piridin	180,0	1,4613	2,1289
<i>trans</i> -2-(2’-tiyenil) piridin	0,0	1,4654	1,2057
<i>cis</i> -3-(2’-tiyenil) piridin	3,8	1,4744	2,1122
<i>trans</i> -3-(2’-tiyenil) piridin	0,0	1,4700	1,6935
<i>cis</i> -2-(3’-tiyenil) piridin	29,4	1,4636	2,7662
<i>trans</i> -2-(3’-tiyenil) piridin	29,9	1,4754	2,0793
<i>cis</i> -3-(3’-tiyenil) piridin	34,3	1,4732	2,4326
<i>trans</i> -3-(3’-tiyenil) piridin	33,3	1,4734	1,9986
<i>cis</i> -4-(2’-tiyenil) piridin	22,8	1,4623	3,0365
<i>cis</i> -4-(3’-tiyenil) piridin	30,0	1,4730	2,5460

Moleküllerin dipol momentlerini katı dönücü yaklaşımında açığa bağımlılığı B3LYP/6-311++G(2d,p) modelinde çalışılmıştır. Bu çalışmada incelediğimiz moleküllerin tamamı için dipol moment değerlerinin açığa bağımlılığı Şekil 3.5' de verilmiştir. Tiyenil piridin moleküllerinden *cis*-4-(2'-tiyenil) piridin molekülünde dipol moment 3,0365 D ile maksimum değeri, *trans*-2-(2'-tiyenil) piridin molekülünde dipol moment 1,2057 D minimum değeri hesaplanmıştır.



Şekil 3.5. Tiyenil piridin moleküllerinin B3LYP/6-31++G** modeli ile hesaplanan dipol momentlerinin dihedral açığa bağı olarak değişimi

3.3.3. Çizgisel olmayan optik özellikler

Çizgisel olmayan optik ve elektro-optik özellik gösteren moleküller son yıllarda bilgi teknolojisinde, yani data kaydetme, telekomünikasyon, optik ve çeşitli fotonik teknolojideki potansiyel uygulamalarında yoğun olarak kullanılmaktadır. Teknolojik kullanımın büyük bir kısmı hiperpolarizebilitiye sahip organik moleküller üzerine yoğunlaşmıştır [15,16].

Bir molekülün polarizebilitesi, molekülün dipol momentinin uygulanan elektrik alana gösterdiği doğrusal tepki olarak tanımlanır. Polarizebilite molekül sisteminin yük yoğunluğu ve elektron dağılımı gibi özelliklerinin bir ölçüsü olduğundan, moleküler optik ve spektroskopide kullanılan önemli bir niceliktir. Elektrik alana maruz bırakılan bir molekülün yük dağılımı ve şeklindeki değişim polarizebilite ile belirlenir. Molekülün yük dağılımının bozulması uygulanan alanın yönünden bağımsızsa bu polarizebilite izotropik, değilse anizotropik olarak bilinir. Polarizebilite ve anizotropik polarizebilite değerleri tiyenil piridin molekülerinin denge durumlarında B3LYP/6-311++G(2d,p) modeli ile hesaplanmıştır. Hesaplamalarda Eş. 2.64, Eş. 2.65 ve Eş. 2.66 denklemleri kullanılmıştır.

Karbon atomlarının elektron yoğunluğunun delokalizasyon göz önüne alındığında iki tür bağ yapabildiği görülmüştür. Karbon atomu ile diğer elementler arasındaki bağlar σ ve π -bağı olmak üzere iki çeşittir. Moleküler sistemlerin çizgisel olmayan optik özellikleri π -bağındaki elektronların polarizebilitesine bağlıdır. Moleküllerin çizgisel olmayan optik özelliklerini arttırmanın yolu konjuge π -bağları ile molekülün uzunluğunu arttırmak veya molekülün uçlarına donör ve akseptör grubu bağlamaktır. Moleküllerin çizgisel olmayan optik özellikleri Şekil 3.6' daki gibi donör-akseptör grupları bağlanılarak arttırılmaktadır.



Şekil 3.6. Molekölü eklenen A=akseptör (alıcı) ve D=donor (verici) grupları

Delokalizasyon nedeni ile π -bağlarının elektron yoğunluğu bir σ -bağının yoğunluğundan daha hareketlidir. Elektron dağılımı katkı atomları ile de değiştirilebilir. Yük dağılımı dipol momentle ölçülür (yükün yeniden dağılımının kolaylığı). Uygulanan bir dış elektrik alan etkisinde yük dağılımının yeniden düzenlenmesi hiperpolarizebilite ile ölçülür [15,16].

Çizelge 3.5. Tiyenil piridin moleküllerinin denge durum geometrisine ait polarizebilite ve anizotropik polarizabilite değerleri

Molekölün Adı	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}	α (a.u.)	$\Delta\alpha$ (a.u.)
<i>cis</i> -2-(2'-tiyenil) piridin	203,1	-5,6	130,4	-0,9	-0,1	72,4	135,3	81,5
<i>trans</i> -2-(2'-tiyenil) piridin	203,7	-9,6	132,5	-2,5	0,2	73,1	136,3	80,7
<i>cis</i> -2-(3'-tiyenil) piridin	198,1	-1,4	129,0	-2,0	-0,2	76,3	134,5	74,9
<i>trans</i> -2-(3'-tiyenil) piridin	197,3	-5,9	129,3	-0,7	-0,2	76,6	134,4	74,1
4-(2'-tiyenil) piridin	195,2	-3,3	133,4	1,2	-0,7	74,8	134,5	73,8
<i>cis</i> -3-(2'-tiyenil) piridin	182,4	1,3	148,5	32,7	-1,6	73,0	134,6	79,4
<i>trans</i> -3-(2'-tiyenil) piridin	186,9	0,0	144,2	30,9	-0,0	72,9	134,7	70,5
<i>cis</i> -3-(3'-tiyenil) piridin	177,3	9,1	137,1	32,1	-10,8	82,6	132,3	72,4
<i>trans</i> -3-(3'-tiyenil) piridin	195,1	0,2	124,7	1,0	-0,1	77,6	132,5	72,4
4-(3'-tiyenil) piridin	192,0	2,7	128,3	0,2	-0,8	76,8	132,4	70,7

Tiyofen ve piridin moleküllerinden sentezlenen birçok molekülün çizgisel olmayan optik teknolojisinde kullanılabilirliği çalışılmıştır [31]. Tiyenil piridin moleküllerinin 10 tane izomerinin çizgisel olmayan optik özellikleri B3LYP/6-311++G(2d,p) modeli ile hesaplanmıştır. Hesaplanan polarizebilite, anizotropik polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri Çizelge 3.5 ve Çizelge 3.6'da verilmiştir. Polarizebilitenin, maksimum değeri *trans*-2-(2'-tiyenil) piridin molekülünde 136,3 a.u. olarak, minimum değeri ise *cis*-3-(3'-tiyenil) piridin molekülünde 132,3 a.u. olarak hesaplanmıştır. Anizotropik polarizebilitenin, maksimum değeri *cis*-2-(2'-tiyenil) piridin molekülünde 81,5 a.u. olarak, minimum değeri ise *cis*-4-(3'-tiyenil) piridin molekülünde 70,5 a.u. olarak hesaplanmıştır. Hiperpolarizebilitenin, maksimum değeri *trans*-2-(2'-tiyenil) piridin molekülünde 750,1 a.u. olarak, minimum değeri ise *trans*-3-(3'-tiyenil)piridin molekülünde 329,0 a.u. olarak hesaplanmıştır. Görüldüğü gibi tiyenil piridin molekülleri düşük hiperpolarizebilite değerlerine sahiptir.

Çizelge 3.6. Tiyenil piridin moleküllerinin denge durum geometrisine ait statik hiperpolarizebilite değerleri

Molekülün Adı	β_{xxx}	β_{xyy}	β_{xzz}	β_{yyy}	β_{yzz}	β_{yxx}	β_{zzz}	β_{zxx}	β_{zyy}	β (a.u.)
<i>cis</i> -2-(2'-tiyenil) piridin	675,0	-19,7	-26,8	16,5	0,8	-62,8	-18,1	4,7	-0,8	630,3
<i>trans</i> -2-(2'-tiyenil) piridin	785,7	-13,0	-29,4	3,5	2,2	59,8	10,4	46,1	28,6	750,1
<i>cis</i> -2-(3'-tiyenil) piridin	430,9	3,9	-36,6	5,5	5,4	24,1	-22,0	-14,4	5,7	400,9
<i>trans</i> -2-(3'-tiyenil) piridin	377,5	12,2	-38,4	-21,6	-26,2	-102,4	7,9	7,1	-8,5	382,1
4-(2'-tiyenil) piridin	653,4	-52,8	-57,6	5,2	-9,5	-53,1	-4,9	0,7	-2,2	546,1
<i>cis</i> -3-(2'-tiyenil) piridin	-323,1	12,9	-241,7	-3,0	-4,0	4,1	-129,9	-326,8	27,3	699,3
<i>trans</i> -3-(2'-tiyenil) piridin	-411,3	28,7	-195,7	0,0	0,3	-0,9	-106,5	-328,7	0,5	723,5
<i>cis</i> -3-(3'-tiyenil) piridin	-215,8	30,8	-101,0	-24,5	2,4	-16,7	-46,1	-134,1	22,2	329,0
<i>trans</i> -3-(3'-tiyenil) piridin	-94,0	36,2	-132,5	25,1	1,8	11,6	-134,0	-148,1	16,5	329,0
4-(3'-tiyenil) piridin	550,9	-60,7	-57,3	-2,3	0,9	-44,6	-0,5	-11,8	-1,3	435,6

3.3.4. Moleküler orbital enerji farkları (HOMO-LUMO)

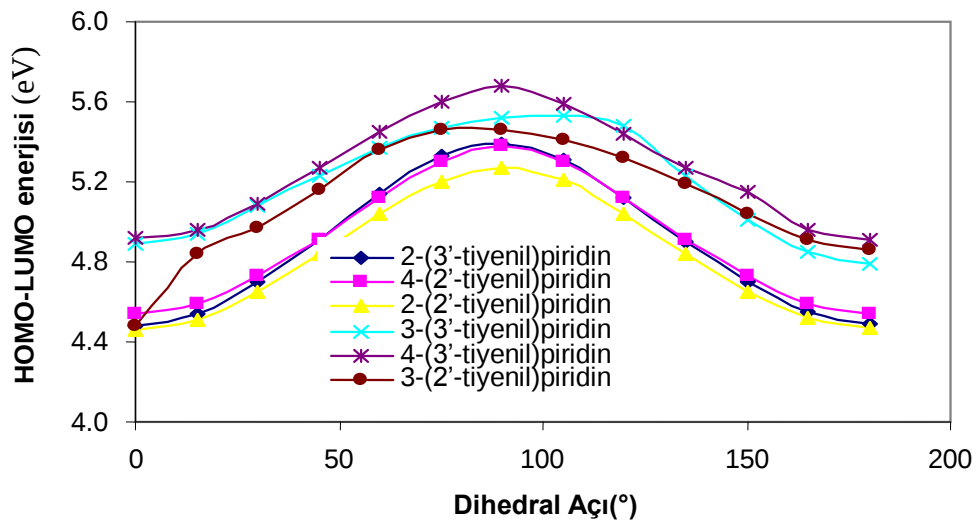
Tüm moleküller elektronlarla doldurulmuş en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbitale (LUMO) sahiptir. Moleküllerin polarizebilite değerlerini ve teknolojik kullanımlarını etkileyen faktörlerden biri de HOMO-LUMO enerji farkıdır [16].

Çalışmanın bu kısmında, B3LYP/6-311++G**modeli ile tiyenil piridin moleküllerin HOMO-LUMO enerji farkı denge konumunda hesaplanmış ve Çizelge 3.7’ de verilmiştir.

Çizelge 3.7. Tiyenil piridin molekülünün B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre dipol momentleri, moleküler orbital enerji farkları (H-L), polarizebiliteleri, anizotropik polarizebiliteleri ve statik hiperpolarizebiliteleri

Molekülün Adı	H (eV)	L (eV)	H-L (eV)	α (a.u.)	$\Delta\alpha$ (a.u.)	β (a.u.)
<i>cis-2-(2-tiyenil)piridin</i>	-6,26	-1,63	4,63	135,3	81,5	630,3
<i>trans-2-(2'-tiyenil)piridin</i>	-6,26	-1,63	4,63	136,3	80,7	750,1
<i>cis-3-(2'-tiyenil)piridin</i>	-6,26	-1,36	4,90	134,6	79,4	699,3
<i>trans-3-(2'-tiyenil)piridin</i>	-6,33	-1,63	4,70	134,7	70,5	723,5
<i>cis-2-(3'-tiyenil)piridin</i>	-6,26	-1,63	4,63	134,5	74,9	400,9
<i>trans-2-(3'-tiyenil)piridin</i>	-6,26	-1,63	4,63	134,4	74,1	382,1
<i>cis3-(3'-tiyenil)piridin</i>	-6,53	-1,36	5,17	132,3	72,4	329,0
<i>trans-3-(3'-tiyenil)piridin</i>	-6,53	-1,36	5,17	132,5	72,4	329,9
<i>4-(2'-tiyenil)piridin</i>	-6,53	-1,90	4,63	134,5	73,8	546,1
<i>4-(3'-tiyenil)piridin</i>	-6,80	-1,63	5,17	132,4	70,7	435,5

Tiyenil piridin moleküllerin HOMO-LUMO enerji farkları B3LYP/6-311++G(2d,p) modelinde katı dönücü yaklaşımı ile 0° - 180° aralığında 15° 'lik artımlar ile dihedral açının fonksiyonu olarak incelenmiş olup Şekil 3.7'de grafiği çizilmiştir. Grafik incelendiğinde görülmektedir ki tiyenil piridin moleküllerinin HOMO-LUMO enerji farklarının dihedral açığa bağlı davranışları aynı eğilimde olup 0° den 90° ye kadar enerji farkları artmakta, 90° den 180° ye kadar ise azalmaktadır. Buna göre, molekül düzlemsel durumdan ortogonal duruma değiştiği zaman HOMO-LUMO enerji farklarının arttığı, ortogonal durumda ise maksimum değere ulaştığı görülmektedir.



Şekil 3.7. Tiyenil piridin moleküllerinin B3LYP/6-31++G** modeli ile hesaplanan HOMO-LUMO enerji farklarının dihedral açığa bağlı olarak değişimi

Tiyenil piridin moleküller ile furil piridin molekülleri birbirine benzemektedir. Furil piridin moleküllerinin elektronik ve çizgisel olmayan optik özellikleri M. Bahat ve E. Yörük tarafından çalışılmıştır [32]. Çalışmanın sonuçları Çizelge 3.8' de verilmiştir. Çizelge 3.7 ve Çizelge 3.8'deki değerler karşılaştırıldığında tiyenil piridin ve furil piridin moleküllerinin HOMO-LUMO enerji farkları birbirine çok yakın olmasına rağmen, polarizabilite, anizotropik polarizabiliteleri 10 a.u.-20 a.u.

değerleri arasında değişmektedir. Statik hiperpolarizabilite değerleri karşılaştırıldığında furil piridin moleküllerinde 980 a.u.- 480 a.u. değerleri arasında değişmekteyken, tiyenil piridin moleküllerinde 750 a.u.-329 a.u. arsında değiştiği görülmektedir. Dolayısıyla tiyenil piridin molekülleri furil piridin moleküllerinden daha zayıf çizgisel olmayan optik özelliklere sahiptir.

Çizelge 3.8.B3LYP/6-311++G(2d,p) ile hesaplanmış furil piridin molekülü için dipol moment, HOMO-LUMO enerji farkı, polarizebilite, anizotropik polarizebilite ve statik hiperpolarizebilite değerleri (*)

Molekülün Adı	Dipol (D)	H-L (eV)	α (a.u.)	$\Delta\alpha$ (a.u.)	β (a.u.)
<i>cis-2-(furil)piridin</i>	2,2661	4,57	121,89	74,88	989,77
<i>trans-2-(2 furil)piridin</i>	1,1725	4,55	121,83	75,09	947,08
<i>cis-3-(2 furil)piridin</i>	3,0293	4,58	120,56	60,64	820,19
<i>trans-3-(2 furil)piridin</i>	2,2902	4,59	120,63	60,41	790,01
<i>cis-4-(2 furil)piridin</i>	3,3712	4,62	120,30	60,19	874,01
<i>trans-4-(2 furil)piridin</i>	3,3709	4,62	120,30	60,19	874,01
<i>cis-2-(3 furil)piridin</i>	2,3298	4,89	115,80	57,28	651,77
<i>trans -2-(3 furil)piridin</i>	1,7901	4,97	115,72	57,26	717,76
<i>cis-3-(3 furil)piridin</i>	1,8139	4,94	114,65	55,59	529,79
<i>trans -3-(3 furil)piridin</i>	2,5129	5,18	114,17	46,39	480,06
<i>cis-4-(3 furil)piridin</i>	2,4926	5,03	114,46	61,17	578,01
<i>trans-4-(3 furil)piridin</i>	2,4932	5,03	114,47	61,19	579,85

* M. Bahat ve E. Yörük (Ref.32)

SONUÇLAR

Bu çalışmada, tiyofen ve piridin moleküllerinin tek bir bağ ile birleşerek oluşturdukları 6 tane tiyenil piridin molekülünün 10 tane izomeri için hesaplamalar yapılmıştır. Tiyofen üzerinde bulunan S atomu ile piridin molekülü üzerinde bulunan N atomunun yerleri sistematik olarak değiştirilerek oluşturulan tiyenil piridin molekülünün *cis* ve *trans* konformasyonlarının yapısal ve elektronik özellikleri B3LYP/6-311++G(2d,p) modeli ile hesaplanmıştır. Bu moleküllerin denge durumlarında yapısal parametreleri hesaplandıktan sonra moleküllerin katı dönücü yaklaşımı ile 0°-180° aralığında 15° 'lik artışlarla elektronik enerjileri, dipol momentleri, HOMO-LUMO enerji farkları dihedral açının fonksiyonu olarak incelenmiştir. Polarizebilite, anizotropik polarizebilite ve statik hiperpolarizebilite değerleri ise moleküllerin denge durumlarındaki geometrilerine göre hesaplanmıştır. Denge durum geometrileri HF/6-311++G(2d,p) metodu ile de hesaplanmıştır. Çünkü piridin ve tiyenil molekülleri arasındaki dihedral açığı B3LYP ve HF metodları 7°-15° arasında farklı verebilmektedir. Deneysel değerler bu iki değer arasında olmaktadır.

Torsiyon bariyer yüksekliği 90° için yüksek değer verirken 0° ve 180° için düşük değerler vermiştir. B3LYP modelinde tiyenil piridin molekülünün izomerlerinin düzlemsel durumdaki bariyer yüksekliklerinin ortogonal durumdaki bariyer yüksekliklerine oranı sırasıyla büyümektedir. Bunun nedeni ise azot (N) ve kükürt (S) atomlarının bağlı oldukları karbon atomları üzerindeki indüktif etkileri sonucu, karbon halkasındaki π -elektron konjugasyonunun zayıflaması olarak yorumlanmıştır.

Yapılan hesaplamalarda elde ettiğimiz en yüksek elektronik enerji değeri 800,24055085 ile 3-(3'-tiyenil) piridin (*trans*), en düşük elektronik enerji değeri ise -800,24589757 ile 2-(2'-tiyenil) piridin (*cis*) molekülünde gözlenmiştir.

Yapılan hesaplamalarda elde ettiğimiz en yüksek dipol moment değeri 3,0365D ile 4-(2'-tiyenil) piridin (*cis*), en düşük dipol moment değeri ise 1,2057D ile 2-(2'-tiyenil) piridin (*trans*) molekülünde gözlenmiştir.

Yapılan hesaplamalarda elde ettiğimiz en yüksek polarizebilite değeri 137,0 a.u. ile 2-(2'-tiyenil) piridin molekülünün *cis* yapısında, en düşük polarizebilite değeri ise 132,3 ile 3-(3'-tiyenil) piridin molekülünün *cis* yapısında gözlenmiştir. En yüksek anizotropik polarizabilite değeri 81,5 a.u. ile 2-(2'-tiyenil) piridin molekülünün *cis* yapısında, en düşük anizotropik polarizabilite değeri 70,7 a.u. ile 4-(3'-tiyenil)piridin molekülünün *cis* yapısında gözlenmiştir. En yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) enerjileri moleküllerin denge durumunda ve dihedral açının fonksiyonu olarak hesaplandıktan sonra, enerji farkları (ΔE) hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda, moleküllerin HOMO-LUMO enerji farklarının dihedral açının fonksiyonu olarak değişimleri, piridin ve tiyofen moleküllerinin birbirine göre ortogonal durumda iken maksimum değere sahip oldukları görülmüştür. Moleküller ortogonal durumda bulundukları zaman, düzlemsel konformasyonlarına göre π -elektronlarının delokalizasyonları azaldığı için HOMO-LUMO enerji farkı daha büyük değere sahip olur.

KAYNAKLAR

1. Jensen, F., "Introduction to computational chemistry", **John Wiley & Sons Ltd.**, 120-150 (1999).
2. Höltje H. D., Rognan D., Folkers G., "Molecular Modelling" **Wiley Ltd.**, 18-78 (2003).
3. Frisch M. J. , Trucks G. W. , Schlegel H. B. , Scuseria G. E. , Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery J. A., Jr., Vreven T., Kudin K. N., Burant J. N., Millam J. M., Iyengar S. S. , Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J, Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J. E., Hratchian H. P., Cross J. B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P. Y., Morokuma K., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Zakrzewski V. G., Dapprich S., Daniels A. D., Strain M. C., Farkas O., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Gonzalez C., and Pople J. A., "Gaussian 03, Revision C.02" **Gaussian, Inc., Pittsburgh PA** (2003)
4. Bahat, M., "Kinazolin molekülünün kuvvet alanının DFT B3LYP/6-311++G* tabanlı SQM metodu ile hesabı ve bazı hoffman-tipi komplekslerin titreşimsel spektroskopisi ile incelenmesi", Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**. Ankara, 20-50 (2000).
5. Gill, P. M. W., "DFT, HF and self consistent field", **Enc. of Comp. Chemistry**, 65-87 (1996).
6. Hohenberg, P., Kohn W., "Inhomogeneous electron gas", **Phys. Rev.**, 136(3B): 864-875 (1964).
7. Kohn, W., Sham, L. J., "Self consistent equations including exchange and correlation effects", **Phys. Rev.A**, 140: 1133-1138 (1965).
8. Ditchfield, R., Hehre, W. J. Pople, J. A., "Self-consistent molecular orbital methods.IX. An extended Gaussian-type basis for molecular orbital studies of organic molecules" , **J. Chem. Phys.**, 54(2), 724 (1971).

9. Harihan, P. C., Pople., J. A., "The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies", **Theoret. Chim. Acta**, 28, 213 (1973).
10. Hehre, W. J., Ditchfield, R., Pople, J. A., "Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules, **J. Chem. Phys.**, 56(5), 2257 (1972).
11. Csizmadia, G. L., "Computational adv. in organic chem.: molecular structure and reactivity", Ed. by Öğretir C., Csizmadia G. L., NATO ASI Series, **Kluwer Academic Publishers**, 120-160 (1984).
12. Pople, J. A., Krishnan, R., Schlegel, H. B., Binkley, J. S., " Derivative studies in Hartree-Fock and Möller-Plesset theories", **Int. J. Quant. Chem. Symp.**, 13:225-233 (1979).
13. Pulay, P., "Analytical derivative methods in quantum chemistry, Ab initio methods in quantum chemistry-II", Ed. by K. P. Lawley, **John Willey & Sons Ltd.**, 45-70 (1987).
14. Pople, J. A., Gill, M.W. P., Johnson, G. B., "Kohn-Sham density functional theory within a finite basis set", **Chem. Phys. Lett.**, 199(6), 557 (1992).
15. Bosshard, Ch., Suttur, K., Pretre, Ph., Flörsheimer, M., Kaatz, P., and Günter, P. "Organic nonlinear optical materials", **Gordon and Breach Publishers**, Switzerland, 1-18 (1990).
16. Prasad, P. N., and Williams, D. J., "Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers", **John Wiley and Sons.**, New York, 35-39 (1991).
17. Uyar T.(Çev.), Organik Kimya, Fessenden, R. J., Fessenden J. S., **Güneş Kitapevi** (1992).
18. Stücki, A., "The vibronic structure in the emission spectra of some thienylpyridine complexes" **Coord. Chem. Rev.** ,159, 407-423 (1997).
19. Wynberg, H., Van Bergen, T.J., M.Kellogg, R., "The synthesis, structure proof, and spectral properties of the six pyridylthiophenes" **The J. Org. Chem.** 34. 3175 (1969).
20. Bolduc, A., Dufresne, S., Hanan, G., and Skene, W., 'Synthesis, photophysics, and electrochemistry of thiophene-pyridine and thiophene-pyrimidine dyad momonomers' **Can. J.Chem.**, 88:236-246 (2010).

21. Jeon, H., Lee, K., Kim, Y., Lee, S., '1-D networks formed by metal...sulfur van der Waals contacts: Novel tetrazole–thiolato Pd(II) and Pt(II) complexes' **Inorg. Chem. Com.**, 12 1234–1237 (2009).
22. Khan, M., Al-Mandhary, M., Al-Suti, M., Feeder, N., Nahar, S., Köhler, Anna., Friend, Richard., Wilson, P., Raithby, P., 'Synthesis, characterisation and electronic properties of a series of platinum(II) poly-ynes containing novel thienyl-pyridine linker groups' **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, 2441–2448 (2002).
23. Bera, M., Hommes, P and Reissig, H. 'In search of oligo(2-thienyl)-substituted pyridine derivatives: A modular approach to di-, tri- and tetra(2-thienyl)pyridines' **Chem. Eur. J.** 17, 11838 – 11843 (2011).
24. Kumagai, A., Fukumoto, H and Yamamoto, T., 'Chemical and electrochemical oxidation of thiophene-pyridine and thiophene-pyrimidine co-oligomers in solutions' **J. Phys. Chem. B**, 111, 28, 8020-8026 (2007).
25. Civcir, P., Öğretir, C., 'Investigation of the properties of some furylpyridine and thienylpyridine derivatives in the gas and aqueous phases using semiempirical methods' **J. Mol. Struct (Theochem)** ,507,39-51 (2000).
26. Grosh R., Simonsen S. H. 'structure of 2-(2'-Thienyl)pyridine at 193 K' **Acta Cryst. C**49, C49, 1031-1032 (1993).
27. Pierlott, K., Ceulemans, A., 'Electronic spectra of the cyclometalated complexes M(2-thienylpyridine)₂ with M= Pd, Pt: A theoretical study' **J. Phys. Chem. A**,104, 4374-4382(2000).
28. Kvam, P., Songstad, J., "Preparation and characterization of some cyclometalated Pt(II) complexes from 2-Phenylpyridine and 2-(2'-Thienyl)pyridine" **Acta Chem. Scan.** 49. 313-324(1995).
29. Fuchita, Y., Ieda, H., Wada, S., Kameda, S., Mikuriya, M., "Organogold(III) complexes derived from auration reactions of thienyl-substituted pyridine derivatives" **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, 4431–4435 (1999).
30. Gökçe, H., Bahçeli, S., 'Analysis of molecular structure and vibrational spectra of 2-(2'-thienyl)pyridine' **J. Mol. Struct.** 1005, 100–106 (2011).

31. Facchetti, A., Boom, M., Abboto, A., Beverina, L., Marks, T., Pagani, G., "Design and preparation of zwitterionic organic thin films: Self-assembled siloxane-based, thiophene-spaced *N*-benzylpyridinium dicyanomethanides as nonlinea optical materials" ***Langmuir***, 17, 5939-5942 (2001).
32. Bahat, M.,Yörük E., 'A computational study on structural, electronic and nonlinear optical properties of furylpyridine molecules' ***9th WSEAS Int. Conf. on Appl. Comp. Sci. (ACS'09)*** 40-44 (2009).

EKLER

EK-1 2-(2'-tiyenil) piridin molekülünün denge durumu geometrilerinin yapı parametreleri

Geometrik parametre		HF /6-31++G**		B3LYP/6-31++G**	
		<i>Cis</i> yapı	<i>Trans</i> yapı	<i>Cis</i> yapı	<i>Trans</i> yapı
R1	R(1-2)	1.3505	1.3482	1.3739	1.3719
R2	R(2-3)	1.4268	1.4280	1.4174	1.4178
R3	R(3-4)	1.3445	1.3432	1.3660	1.3648
R4	R(4-15)	1.7163	1.7184	1.7240	1.7251
R5	R(1-15)	1.7307	1.7350	1.7428	1.7467
R6	R(1-11)	1.4733	1.4753	1.4654	1.4613
R7	R(10-11)	1.3912	1.3232	1.4025	1.3443
R8	R(9-10)	1.3758	1.3136	1.3846	1.3300
R9	R(8-9)	1.3822	1.3821	1.3908	1.3911
R10	R(8-16)	1.3793	1.3895	1.3900	1.3895
R11	R(16-18)	1.3161	1.3792	1.3305	1.3853
R12	R(11-18)	1.3203	1.3890	1.3434	1.4018
A1	A(1-2-3)	113.3	113.3	113.4	113.5
A2	A(2-3-4)	112.2	112.6	112.4	112.8
A3	A(3-4-15)	112.2	111.7	112.1	111.6
A4	A(4-5-11)	91.5	91.7	91.8	91.5
A5	A(2-1-15)	110.8	110.6	110.6	110.2
A6	A(10-11-18)	121.8	121.6	121.5	121.5
A7	A(9-10-11)	118.7	118.9	119.1	118.5
A8	A(8-9-10)	119.3	123.7	119.2	123.8
A9	A(9-8-16)	117.6	117.5	117.8	117.8
A10	A(8-16-18)	123.5	119.2	123.6	119.0
A11	A(11-18-16)	119.1	118.9	118.7	119.2
D1	D(2-1-11-10)	0	0	0	0

EK-2 3-(2'-tiyenil) piridin molekülünün denge durumu geometrilerinin yapı parametreleri

Geometrik parametre		HF /6-31++G**		B3LYP/6-31++G**	
		<i>Cis</i> yapı	<i>Trans</i> yapı	<i>Cis</i> yapı	<i>Trans</i> yapı
R1	R(1-2)	1.3478	1.3475	1.3725	1.3723
R2	R(2-3)	1.4300	1.4305	1.4192	1.4196
R3	R(3-4)	1.3421	1.3418	1.3638	1.3636
R4	R(4-15)	1.7205	1.7210	1.7256	1.7261
R5	R(1-15)	1.7331	1.7338	1.7462	1.7467
R6	R(1-11)	1.4747	1.4743	1.4636	1.4635
R7	R(10-11)	1.3863	1.3897	1.3994	1.4041
R8	R(9-10)	1.3779	1.3149	1.3855	1.3299
R9	R(8-9)	1.3814	1.3175	1.3910	1.3352
R10	R(8-16)	1.3168	1.3808	1.3344	1.3902
R11	R(16-18)	1.3156	1.3785	1.3305	1.3862
R12	R(11-18)	1.3891	1.3858	1.4031	1.3985
A1	A(1-2-3)	113.4	113.4	113.7	113.7
A2	A(2-3-4)	112.6	112.6	112.7	112.8
A3	A(3-4-15)	111.6	111.6	111.5	111.5
A4	A(4-5-11)	91.8	91.8	92.0	92.0
A5	A(2-1-15)	110.5	110.5	110.0	110.0
A6	A(10-11-18)	116.9	116.9	116.6	116.7
A7	A(9-10-11)	119.4	124.1	119.5	124.3
A8	A(8-9-10)	118.4	118.1	118.8	117.8
A9	A(9-8-16)	123.1	123.1	122.9	122.9
A10	A(8-16-18)	118.2	118.4	117.8	118.8
A11	A(11-18-16)	124.0	119.3	124.3	119.5
D1	D(2-1-11-10)	41.9	42.3	28.7	29.9

EK-3 4-(2'-tiyenil) piridin molekülünün denge durumu geometrilerinin yapı parametreleri

Geometrik parametre		HF /6-31++G**	B3LYP/6-31++G**
R1	R(1-2)	1.3483	1.3732
R2	R(2-3)	1.4287	1.4181
R3	R(3-4)	1.3426	1.3645
R4	R(4-15)	1.7188	1.7240
R5	R(1-15)	1.7328	1.7461
R6	R(1-11)	1.4738	1.4629
R7	R(10-11)	1.3878	1.4006
R8	R(9-10)	1.3793	1.3872
R9	R(8-9)	1.3181	1.3358
R10	R(8-16)	1.3167	1.3347
R11	R(16-18)	1.3808	1.3880
R12	R(11-18)	1.3865	1.3995
A1	A(1-2-3)	113.4	113.7
A2	A(2-3-4)	112.5	112.7
A3	A(3-4-15)	111.8	116.6
A4	A(4-5-11)	91.8	92.0
A5	A(2-1-15)	110.6	110.0
A6	A(10-11-18)	117.1	116.4
A7	A(9-10-11)	119.0	119.5
A8	A(8-9-10)	123.9	124.0
A9	A(9-8-16)	117.1	116.6
A10	A(8-16-18)	123.9	123.9
A11	A(11-18-16)	119.0	119.6
D1	D(2-1-11-10)	34.3	22.5

EK-4 2-(3'-tiyenil) piridin molekülünün denge durumu geometrilerinin yapı parametreleri

Geometrik parametre		HF /6-31++G**		B3LYP/6-31++G**	
		Cis yapı	Trans yapı	Cis yapı	Trans yapı
R1	R(1-2)	1.4393	1.4393	1.4334	1.4334
R2	R(2-3)	1.3411	1.3411	1.3604	1.3605
R3	R(3-4)	1.7199	1.7199	1.7291	1,7291
R4	R(4-15)	1.7130	1.7130	1.7179	1.7179
R5	R(1-15)	1.3489	1.3489	1.3724	1.3724
R6	R(1-11)	1.4811	1.4811	1.4744	1.4744
R7	R(10-11)	1.4009	1.3887	1.4009	1.3445
R8	R(9-10)	1.3792	1.3792	1.3865	1.3296
R9	R(8-9)	1.3784	1.3784	1.3885	1.3914
R10	R(8-16)	1.3822	1.3822	1.3914	1.3885
R11	R(16-18)	1.3131	1.3131	1.3296	1.3665
R12	R(11-18)	1.3246	1.3246	1.3445	1.4009
A1	A(1-2-3)	113.0	113.0	113.3	113.3
A2	A(2-3-4)	111.6	111.6	111.4	111.2
A3	A(3-4-15)	91.4	91.4	91.7	91.7
A4	A(4-5-11)	112.5	112.5	112.3	112.3
A5	A(2-1-15)	111.4	111.4	111.5	111.5
A6	A(10-11-18)	121.5	121.5	121.3	121.3
A7	A(9-10-11)	119.0	119.0	119.4	118.7
A8	A(8-9-10)	119.2	119.2	119.1	123.8
A9	A(9-8-16)	117.5	117.5	117.8	117.9
A10	A(8-16-18)	123.7	123.7	123.8	119.1
A11	A(11-18-16)	119.1	119.1	118.7	119.4
D1	D(2-1-11-10)	0	0	4.0	16.7

EK-5 3-(3'-tiyenil) piridin molekülünün denge durumu geometrilerinin yapı parametreleri

Geometrik parametre		HF /6-31++G**		B3LYP/6-31++G**	
		<i>Cis</i> yapı	<i>Trans</i> yapı	<i>Cis</i> yapı	<i>Trans</i> yapı
R1	R(1-2)	1.4386	1.4387	1.4328	1.4331
R2	R(2-3)	1.3416	1.3416	1.3609	1.3608
R3	R(3-4)	1.7186	1.7186	1.7270	1.7268
R4	R(4-15)	1.7184	1.7182	1.7226	1.7226
R5	R(1-15)	1.3478	1.3480	1.3723	1.3723
R6	R(1-11)	1.4802	1.4804	1.4732	1.4734
R7	R(10-11)	1.3858	1.3891	1.3974	1.4017
R8	R(9-10)	1.3785	1.3155	1.3870	1.3317
R9	R(8-9)	1.3811	1.3173	1.3902	1.3344
R10	R(8-16)	1.3170	1.3808	1.3350	1.3907
R11	R(16-18)	1.3158	1.3788	1.3309	1.3864
R12	R(11-18)	1.3888	1.3854	1.4019	1.3977
A1	A(1-2-3)	113.1	113.1	113.3	113.3
A2	A(2-3-4)	111.7	111.8	111.4	111.5
A3	A(3-4-15)	91.3	91.3	91.5	91.5
A4	A(4-5-11)	112.4	112.4	112.3	112.3
A5	A(2-1-15)	111.5	111.5	111.4	111.3
A6	A(10-11-18)	116.8	116.8	116.7	116.6
A7	A(9-10-11)	119.5	124.2	119.5	124.4
A8	A(8-9-10)	118.4	118.1	118.8	117.7
A9	A(9-8-16)	123.0	123.0	122.9	122.9
A10	A(8-16-18)	118.1	118.4	117.7	118.7
A11	A(11-18-16)	124.2	119.4	124.4	119.5
D1	D(2-1-11-10)	42.5	41.6	33.9	33.2

EK-6 4-(3'-tiyenil) piridin molekülünün denge durumu geometrilerinin yapı parametreleri

Geometrik parametre		HF /6-31++G**	B3LYP/6-31++G**
R1	R(1-2)	1.4383	1.4326
R2	R(2-3)	1.3413	1.3605
R3	R(3-4)	1.7192	1.7277
R4	R(4-15)	1.7164	1.7207
R5	R(1-15)	1.3480	1.3727
R6	R(1-11)	1.4798	1.4730
R7	R(10-11)	1.3867	1.3984
R8	R(9-10)	1.3806	1.3889
R9	R(8-9)	1.3172	1.3346
R10	R(8-16)	1.3177	1.3356
R11	R(16-18)	1.3801	1.3879
R12	R(11-18)	1.3869	1.3988
A1	A(1-2-3)	113.0	113.3
A2	A(2-3-4)	111.8	111.5
A3	A(3-4-15)	91.3	91.6
A4	A(4-5-11)	112.3	112.3
A5	A(2-1-15)	111.6	111.4
A6	A(10-11-18)	117.0	116.5
A7	A(9-10-11)	119.1	119.5
A8	A(8-9-10)	123.8	124.0
A9	A(9-8-16)	117.1	116.6
A10	A(8-16-18)	123.9	123.9
A11	A(11-18-16)	119.1	119.6
D1	D(2-1-11-10)	37.3	29.6

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : YILDIZ Deniz
Uyruğu : T.C.
Doğum Tarihi ve Yeri : 15.03.1985 Rize
Medeni Hali : Bekar
e-mail : deniz.yildizi06@hotmail.com

Eğitim Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Tezli Yüksek Lisans	Gazi üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü	2011
Lisans	Gazi Üniversitesi/Fizik Bölümü	2008
Lise	Batıkent Lisesi	2002

Yabancı Dil

İngilizce