
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

BAZI TİYENİL PİROL TÜREVİ MOLEKÜLLERİN ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN HESAPLANMASI

Serkan SOMUN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAYIS 2025

ETİK BEYAN

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

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

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

Serkan SOMUN
02/05/2025

BAZI TİYENİL PİROL TÜREVİ MOLEKÜLLERİN ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN HESAPLANMASI

(Yüksek Lisans Tezi)

Serkan SOMUN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mayıs 2025

ÖZET

Organik iletken polimerler teknolojinin gelişmesinde önemli rol oynadığı için özelliklerinin bilinmesi önemlidir. Bu nedenle son yıllarda tiyenil ve pirol içeren moleküller bilim dünyasında yoğun ilgi görmektedir. Tiyenil ve pirol türevi moleküller LED'lerde, güneş hücrelerinde kullanılır. Bu kullanım alanları sebebiyle elektriksel karakterleri, optik özellikleri, yapısal parametreleri bilinmelidir. Bu çalışma kapsamında bazı tiyenil ve pirol türevi içeren moleküllerin bahsi geçen özelliklerine kuramsal metotlar kullanılarak ulaşılmıştır. Bu çalışmayı yapmaktaki amaç, daha önce deneysel olarak çalışılmış olan molekülün özelliklerinin aynı doğrulukta bulunup bulunamayacağını, bulunmuyor ise sebeplerinin araştırılması ayrıca deneysel olarak çalışılmamış molekülün daha küçük yapıtaşlarının da özelliklerinin ortaya konulmasıdır. Bu amaçla, hesaplamaların tamamı DFT'nin hibrit B3LYP varyantının 6-31G++(d,p) temel setinin kullanılması ile yapılmıştır. Çalışmaya konu olan esas molekül SNS-Ph-Pyr molekülünün 5 farklı konformasyonu ve bu molekülü oluşturan daha küçük moleküllerin geometri optimizasyonu yapılarak yapısal parametreleri, elektronik özellikleri ve çizgisel olmayan optik özellikleri hesaplanmıştır. Tüm hesaplamalar için GAUSSIAN 03W paket programı kullanılmıştır. Elde edilen büyüklükler literatürde yer alan değerler ile karşılaştırılmıştır varsa farkları tartışılmıştır.

Bilim Kodu : 20227
Anahtar Kelimeler : DFT, B3LYP, tiyofen, pirol, orbital enerjisi
Sayfa Adedi : 91
Danışman : Prof. Dr. Yasemin ŞAFAK ASAR

CALCULATION OF ELECTRONIC PROPERTIES OF SOME THIENYL PYRROL DERIVATIVE MOLECULES

(M. Sc. Thesis)

Serkan SOMUN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

May 2025

ABSTRACT

Since organic conductive polymers play an important role in the advancement of technology, understanding their properties is crucial. For this reason, molecules containing thienyl and pyrrole have attracted significant interest in the scientific community in recent years. Thienyl and pyrrole derivatives are used in LEDs and solar cells. Due to these applications, it is important to know their electrical characteristics, optical properties, and structural parameters. In this study, the aforementioned properties of certain molecules containing thienyl and pyrrole derivatives were investigated using theoretical methods. The aim of this study is to determine whether the properties of a previously experimentally studied molecule can be reproduced with the same accuracy using theoretical methods, and if not, to investigate the reasons behind the discrepancies. Additionally, the study aims to reveal the properties of the smaller building blocks of a molecule that has not yet been studied experimentally. For this purpose, all calculations were performed using the hybrid B3LYP variant of DFT with the 6-31G++(d,p) basis set. The main molecule studied SNS-Ph-Pyr. Geometry optimizations were carried out for five different conformations of this molecule, as well as for the smaller molecules that make up the main compound. Structural parameters, electronic properties, and nonlinear optical properties were calculated. All calculations were performed using the GAUSSIAN 03W software package. The obtained values were compared with those in the literature, and any differences were discussed.

Science Code	:	20227
Key Words	:	DFT, B3LYP, thienyl, pyrrole, orbital energy
Page Number	:	91
Supervisor	:	Prof. Dr. Yasemin ŞAFAK ASAR

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca tüm soru ve sorunlarım ile içtenlikle ilgilenen tez danışmanım sayın Prof. Dr. Yasemin ŞAFAK ASAR'a teşekkür ederim.

Kıymetli bilgi birikimi ve deneyimini paylaşmaktan çekinmeyen, sürecin tamamında aktif olarak rol alan, programın kullanılması hususunda yardımlarını esirgemeyen hocam sayın Doç. Dr. Mehmet BAHAT'a teşekkür ederim.

Lisans eğitimimden bu yana hep yanımda olan, devam etmemi sağlayan, bu çalışmanın arka planındaki esas kahraman, sevgili eşim Gizem SOMUN'a ve bu çalışma yapılırken dünyaya gözlerini açan küçük kızım Milena Deniz'e teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ ix

SİMGELER VE KISALTMALAR xiii

1. GİRİŞ 1

2. TEMEL TEORİK BİLGİLER 3

2.1. Karbon Atomu 3

2.1.1. Karbonda $sp3$ hibritleşmesi 4

2.1.2. Karbonda $sp2$ hibritleşmesi 4

2.1.3. Karbonda *sp* hibritleşmesi 5

2.1.4. Azot ve kükürt atomları 5

2.1.5. Benzen molekülü 5

2.1.6. Tiyofen 6

2.1.7. Pirol 7

2.2. Temel Setler ve 6-31++G(d,p) Seti 8

2.3. Moleküler Modelleme 10

2.3.1. Moleküler mekanik metotlar 11

2.3.2. Elektronik yapı metotları 13

2.4. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (*DFT*) 16

2.4.1. Nükleer çekim fonksiyonu 19

2.4.2. Coulomb fonksiyonu 20

2.4.3. Hartree kinetik fonksiyonu 20

2.4.4. Fock değiş tokuş fonksiyonu 20

Sayfa

2.4.5. Thomas-Fermi kinetik fonksiyonu 21

2.4.6. Dirac değiş tokuş fonksiyonu 22

2.4.7. Vosko-Wilk-Nusair (VWN) fonksiyonu 24

2.4.8. Lee-Yang-Parr korelasyon enerjisi fonksiyonu 25

2.4.9. B3LYP karma yoğunluk fonksiyoneli teorisi 26

2.5. Geometri Optimizasyonu 28

2.6. Çizgisel Olmayan Optik Özellikler 32

3. SNS-Ph-Pyr MOLEKÜLÜ VE BAZI ALT BİRİMLERİNİN ELEKTRONİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ 35

3.1. Materyal 35

3.2. Metot 36

3.3. Hesaplamalar 36

3.3.1. Yapısal parametreler 37

3.3.2. Elektronik büyüklükler 61

3.3.3. Çizgisel olmayan optik özellikler 78

4. SONUÇ VE ÖNERİLER 81

KAYNAKLAR 85

ÖZGEÇMİŞ 91

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Enerjinin türevlerinden hesaplanabilen moleküler özellikler 15

Çizelge 3.1. SN (cis) ve SN (trans) moleküllerinin bağ uzunlukları 38

Çizelge 3.2. SN (cis) ve SN (trans) moleküllerinin bağ açıları 39

Çizelge 3.3. SNS (cis), SNS (trans ($\theta = 0°$)), SNS (trans ($\theta = 90°$)) ve SNS (ters ($\theta = 180°$)) moleküllerinin bağ uzunlukları 42

Çizelge 3.4. SNS (cis), SNS (trans ($\theta = 0°$)), SNS (trans ($\theta = 90°$)) ve SNS (ters ($\theta = 180°$)) moleküllerinin bağ açıları ve dihedral açılar 43

Çizelge 3.5. Kart ve ark. (2014) [44] - bu çalışmanın karşılaştırması 45

Çizelge 3.6. SNS-Ph (cis) ve SNS-Ph (trans) moleküllerinin bağ uzunlukları 47

Çizelge 3.7. SNS-Ph (cis) ve SNS-Ph (trans) moleküllerinin bağ açıları 48

Çizelge 3.8. SNS-Ph-Pyr Molekülünün Beş Farklı (K1, K2, K3, K4, K5) konformasyonuna ait bağ uzunlukları 56

Çizelge 3.9. SNS-Ph-Pyr molekülünün beş farklı (K1, K2, K3, K4, K5) konformasyonuna ait bağ açıları ve dihedral açılar 57

Çizelge 3.10. Bahat ve Asar (2025) ve bu çalışmanın karşılaştırması 60

Çizelge 3.11. Okuyama ve ark. (1998), Bahat ve Asar (2025) ve bu çalışmanın karşılaştırması 60

Çizelge 3.12. Moleküllerin enerjileri 62

Çizelge 3.13. SN molekülünün konformasyonlarının oda sıcaklığında bulunma olasılığı yüzdeleri 63

Çizelge 3.14. SNS molekülünün konformasyonlarının oda sıcaklığında bulunma olasılığı yüzdeleri 64

Çizelge 3.15. SNS-Ph molekülünün konformasyonlarının oda sıcaklığında bulunma olasılığı yüzdeleri 65

Çizelge 3.16. SNS-Ph-Pyr molekülünün konformasyonlarının oda sıcaklığında bulunma olasılığı yüzdeleri 66

Çizelge 3.17. Moleküllerin dipol moment değerleri 66

Çizelge 3.18. Moleküllerin HOMO-LUMO enerji değerleri 73

Çizelge 3.19. Moleküllerin enerji aralıklarının (eV) literatür karşılaştırması 74

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 3.20. Moleküllerin dipol moment, polarizebilite, anizotropik polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri 79

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 1.1. SNS-Ph-Pyr polimeri 1

Şekil 2.1. Karbon atomunun temel hal elektron dizilimi 3

Şekil 2.2. sp3 orbitalleri 4

Şekil 2.3. sp2 orbitalleri 4

Şekil 2.4. sp orbitalleri 5

Şekil 2.5 Benzen molekülü 6

Şekil 2.6. Tiyofen molekülü 6

Şekil 2.7. Pirol molekülü 7

Şekil 2.8. Potansiyel enerjinin mesafeye bağlı değişimi 29

Şekil 2.9. Potansiyel enerji yüzeyi 31

Şekil 3.1. SNS-Ph-Pyr molekülü 35

Şekil 3.2. 2-(2-tiyenil)pirol (SN) molekülü - cis yapıda. (önden ve yandan görünüşü) 38

Şekil 3.3. 2-(2-tiyenil)pirol (SN) molekülü - trans yapıda. (önden ve yandan görünüşü) 38

Şekil 3.4. 2,5-Di(2-tiyenil)-1*H*-pirol (SNS) molekülü – trans (θ=0°) yapıda. (önden ve yandan görünüşü) 41

Şekil 3.5. 2,5-Di(2-tiyenil)-1*H*-pirol (SNS) molekülü - trans (θ=90°) yapıda (önden ve yandan görünüşü) 41

Şekil 3.6. 2,5-Di(2-tiyenil)-1*H*-pirol (SNS) molekülü – cis yapıda. (önden ve yandan görünüşü) 42

Şekil 3.7. 2,5-Di(2-tiyenil)-1*H*-pirol (SNS) molekülü – ters (θ=180°) yapıda. (önden ve yandan görünüşü) 42

Şekil 3.8. 1-(Fenil)-2,5-di(2-tiyenil)-1*H*-pirol (SNS-Ph) molekülü – cis yapıda. (önden ve yandan görünüşü) 46

Şekil 3.9. 1-(Fenil)-2,5-di(2-tiyenil)-1*H*-pirol (SNS-Ph) molekülü - trans yapıda. (önden ve yandan görünüşü) 46

Şekil 3.10. (1-(4-(1*H*-pirol-1-il)fenil)-2,5-di(2-tiyenil)-1*H*-pirol) (SNS-Ph-Pyr) molekülü – konformasyon-1 (önden ve yandan görünüşü) 51

Şekil **Sayfa**

Şekil 3.11. (1-(4-(1*H*-pirol-1-il)fenil)-2,5-di(2-tiyenil)-1*H*-pirol) (SNS-Ph-Pyr) molekülü – konformasyon-2 (önden ve yandan görünüşü) 52

Şekil 3.12. (1-(4-(1*H*-pirol-1-il)fenil)-2,5-di(2-tiyenil)-1*H*-pirol) (SNS-Ph-Pyr) molekülü – konformasyon-3 (önden ve yandan görünüşü) 53

Şekil 3.13. (1-(4-(1*H*-pirol-1-il)fenil)-2,5-di(2-tiyenil)-1*H*-pirol) (SNS-Ph-Pyr) molekülü – konformasyon-4 (önden ve yandan görünüşü) 54

Şekil 3.14. (1-(4-(1*H*-pirol-1-il)fenil)-2,5-di(2-tiyenil)-1*H*-pirol) (SNS-Ph-Pyr) molekülü – konformasyon-5 (önden ve yandan görünüşü) 55

Şekil 3.15. SN (cis) molekülüne ait HOMO-LUMO orbitalleri 67

Şekil 3.16. SN (trans) molekülüne ait HOMO-LUMO orbitalleri 68

Şekil 3.17. SNS (cis) molekülüne ait HOMO-LUMO orbitalleri 68

Şekil 3.18. SNS (trans θ=0°) molekülüne ait HOMO-LUMO orbitalleri 69

Şekil 3.19. SNS (trans θ=90°) molekülüne ait HOMO-LUMO orbitalleri 69

Şekil 3.20. SNS (ters θ=180°) molekülüne ait HOMO-LUMO orbitalleri 69

Şekil 3.21. SNS-Ph (cis) molekülüne ait HOMO-LUMO orbitalleri 70

Şekil 3.22. SNS-Ph (trans) molekülüne ait HOMO-LUMO orbitalleri 70

Şekil 3.23. SNS-Ph-Pyr (K1) molekülüne ait HOMO-LUMO orbitalleri 71

Şekil 3.24. SNS-Ph-Pyr (K2) molekülüne ait HOMO-LUMO orbitalleri 71

Şekil 3.25. SNS-Ph-Pyr (K3) molekülüne ait HOMO-LUMO orbitalleri 72

Şekil 3.26. SNS-Ph-Pyr (K4) molekülüne ait HOMO-LUMO orbitalleri 72

Şekil 3.27. SNS-Ph-Pyr (K5) molekülüne ait HOMO-LUMO orbitalleri 72

Şekil 3.28. SN molekülünün konformasyonlarına ait elektrostatik potansiyel yüzeyleri 75

Şekil 3.29. SNS molekülünün konformasyonlarına ait elektrostatik potansiyel yüzeyleri 75

Şekil 3.30. SNS-Ph molekülünün konformasyonlarına ait elektrostatik potansiyel yüzeyleri 76

Şekil 3.31. SNS-Ph-Pyr molekülünün konformasyonlarına ait elektrostatik potansiyel yüzeyleri 77

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
$\boldsymbol{\Phi_\mu}$	Atomik Orbital
$\boldsymbol{C_{\mu i}}$	Moleküler Orbital Açılım Katsayısı
$\boldsymbol{\vec{E}}$	Elektrik Alan
$\boldsymbol{E^X_{Becke88}}$	Becke88 Değiş Tokuş Enerjisi
$\boldsymbol{E_{B3LYP}}$	B3LYP Enerjisi
$\boldsymbol{E^{XC}_{B3LYP}}$	B3LYP Değiş Tokuş ve Korelasyon enerjisi
$\boldsymbol{E^C}$	Korelasyon Enerjisi
$\boldsymbol{E^X_{D30}}$	Dirac Değiş Tokuş Fonksiyoneli
$\boldsymbol{E^X_{F30}}$	Fock Değiş Tokuş Enerjisi
$\boldsymbol{E^T_{H28}}$	Hartree Kinetik Enerjisi
$\boldsymbol{E^J}$	Coulomb Enerjisi
$\boldsymbol{E^X_{LDA}}$	Lokal Değiş Tokuş Enerjisi
$\boldsymbol{E^C_{LYP}}$	LYP Korelasyon Enerjisi
$\boldsymbol{E^T}$	Kinetik Enerji
$\boldsymbol{E^T_{TF27}}$	Thomas-Fermi Kinetik Enerjisi
$\boldsymbol{E^V}$	Nükleer Çekim Enerjisi
$\boldsymbol{E^C_{VWN}}$	Vosko, Wilk ve Nusair Korelasyon Enerjisi
$\boldsymbol{E^X}$	Değiş Tokuş Enerjisi
$\boldsymbol{E^{XC}}$	Değiş Tokuş ve Korelasyon Enerjisi
$\boldsymbol{E_e}$	Molekülün Elektronik Enerjisi
$\boldsymbol{F_{ij}}$	Kuvvet Sabiti
$\boldsymbol{Z_A}$	Nükleer Yük
$\boldsymbol{\alpha_{ij}}$	Polarizebilite Tensörü
$\boldsymbol{\alpha_{ort}}$	Ortalama Polarizebilite
$\boldsymbol{\beta_{ijk}}$	İkinci Mertebeden Polarizebilite

Simgeler	Açıklamalar
γ_{ijk}	İkinci Hiperpolarizebilite Tensörü
ε_i	Tek Elektron Orbital Enerjisi
ρ_α	α Spinli Elektronların Yoğunluğu
ρ_β	β Spinli Elektronların Yoğunluğu
$\Delta\alpha$	Anizotropik Polarizebilite
μ	Dipol Moment
ρ	Elektron Yoğunluğu
Ψ	Moleküler Orbital, Dalga Fonksiyonu
D	Debye
E	Toplam Moleküler Enerji
g	Gradyent Vektörü, Gaussian Fonksiyonlar
G	Hessian Matrisi
$\hat{H}$	Hamiltonyen
N	Toplam Çekirdek Sayısı
R	Atomik Koordinat
V	Potansiyel Enerji
XC	Değiş Tokuş ve Korelasyon

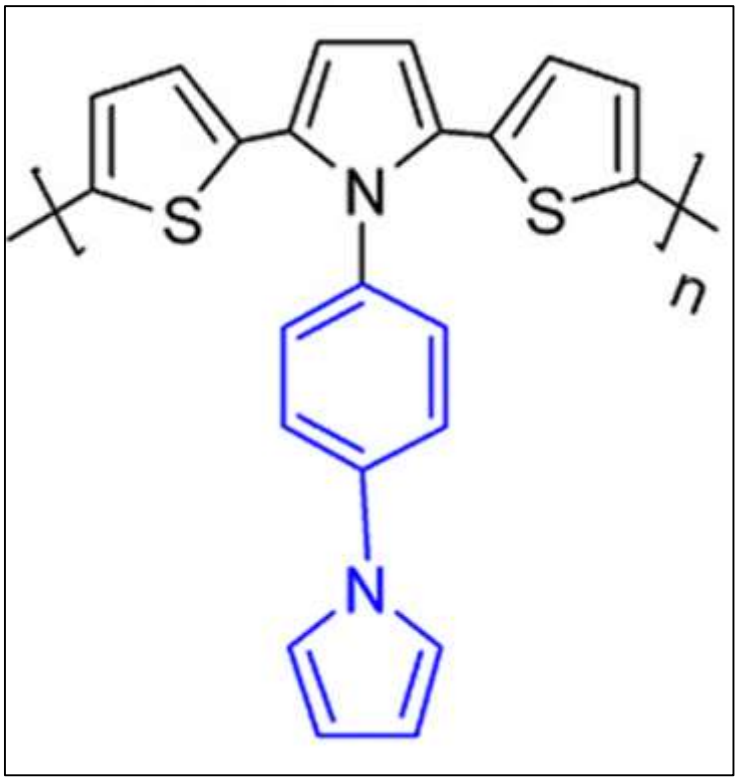
Kısaltmalar	Açıklamalar
B3LYP	3 Parametreli Becke, Lee, Yang, Parr Fonksiyoneli
B88	Becke Değiş Tokuş Enerji Fonksiyoneli
D30	Dirac Değiş Tokuş Enerji Fonksiyoneli
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
HF	Hartree-Fock Metodu
F30	Fermi Değiş Tokuş Enerji Fonksiyoneli
GAUSSIAN 03W	Gaussian 03W Hesaplama Programı
H28	Hartree Kinetik Enerji Fonksiyoneli
TF27	Thomas-Fermi Kinetik Enerji Fonksiyoneli
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
PES	Potansiyel Enerji Yüzeyi

Kısaltmalar	Açıklamalar
VWN	Vosko-Wilk-Nusair Korelasyon Enerji Fonksiyonu
LYP	Lee, Yang, Parr Fonksiyonu
SN	Tiyenil Pirol
SNS	Tiyenil Pirol Tiyenil
SNS-Ph	Tiyenil Pirol Tiyenil – Fenil
SNS-Ph-Pyr	Tiyenil Pirol Tiyenil – Fenil – Pirol

1. GİRİŞ

Bu çalışmada bazı tiyofen ve pirol içeren moleküllerin yapısal, elektronik ve çizgisel olmayan optik özelliklerinin hesabı GAUSSIAN 03W paket programı içerisinde bulunan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'nin B3LYP metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu metot için 6-31++G(d,p) temel seti kullanılmıştır.

Benzen, tiyofen ve pirol molekülü içeren organik iletken polimerler elektronik ve optik özellikleri nedeniyle teknolojinin gelişiminde önemli bir rol oynar. Bu tür ileten polimerler/moleküller fiziksel özelliklerine bağlı olarak LED'lerde, güneş hücrelerinde foto katalizör olarak, sensör uygulamalarında ve elektro-kromatik teknoloji de kullanılmaktadır. Ferraris ve araştırma grubu 1989 yılında 2,5-di(tiyenil)pirol (SNS) elektro-kromatik polimerini sentezlemişlerdir [1]. Çarbaş ve araştırma grubu ise 2,5-di(tiyenil)pirol (SNS) molekülüne fenil-pirol molekülünü bağlayarak (1-(4-(1*H*-pirol-1-il)fenil)-2,5-di(2-tiyenil)-1*H*-pirol) (SNS-Ph-Pyr) polimerini sentezlemişlerdir. Bahsi geçen molekül Şekil 1.1'de verilmiştir [2].



Şekil 1.1. SNS-Ph-Pyr polimeri

Çarbaş ve araştırma grubu SNS-Ph-Pyr polimerini sentezleyerek bu moleküle ait elektronik özellikleri deneysel olarak ortaya koymuşlardır [2].

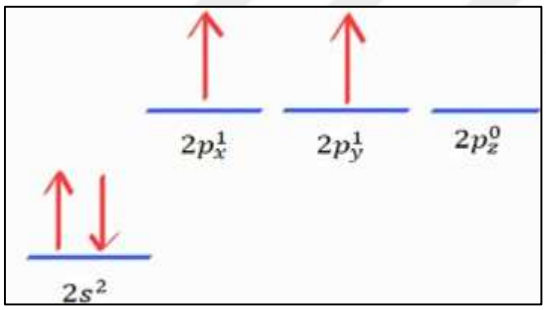
Bu çalışma, deneysel yöntemlerle elde edilen sonuçların kuramsal yöntemlerle de elde edilip edilemeyeceğini temel almaktadır. Bu amaçla deneysel olarak özellikleri tespit edilmiş olan SNS-Ph-Pyr polimerinin yapısal, elektronik ve optik olmayan özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) kullanılarak B3LYP/6-31++G(d,p) modeli ile çalışılmıştır. Çalışma kapsamında molekülün tamamı ve molekülü oluşturan gruplar tek tek incelenmiş, bunların bağ uzunluğu ve bağlar arası açıları, elektronik enerji, dipol moment, sınır orbitallerinin enerjileri, polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri hesaplanmıştır. Bunlara ek olarak molekülün elektrostatik potansiyel yüzeyleri de program aracılığı ile elde edilmiştir.

2. TEMEL TEORİK BİLGİLER

Moleküllerin fiziksel özellikleri molekülleri oluşturan atomların elektronik konfigürasyonu ile belirlenir. Bu nedenle atomik orbitalleri anlamak önemlidir. SNS-Ph-Pyr molekülü ve türevleri karbon (C), hidrojen (H), azot (N) ve kükürt (S) atomlarından oluşur. Bu nedenle atomların elektronik konfigürasyonları incelenecektir. Hidrojen atomu için Schrödinger denkleminin çözümünden hidrojen atomuna ait dalga fonksiyonları diğer adıyla *s, p, d, f* atomik orbitalleri elde edilir. Elektronlar bu atomik orbitallere yerleşirler [3,4]. Schrödinger denkleminin çözümleri olan orbitaller, elektronların bulunma ihtimallerinin olduğu bölgeleri verir.

2.1. Karbon Atomu

Organik bileşiklerin temel yapıtaşı olan karbon periyodik çizelgede 2. sıra ve IV A grubunda bulunur. 2*s*'de iki 2*p*'de de iki olmak üzere dört değerlik elektronu vardır [4].

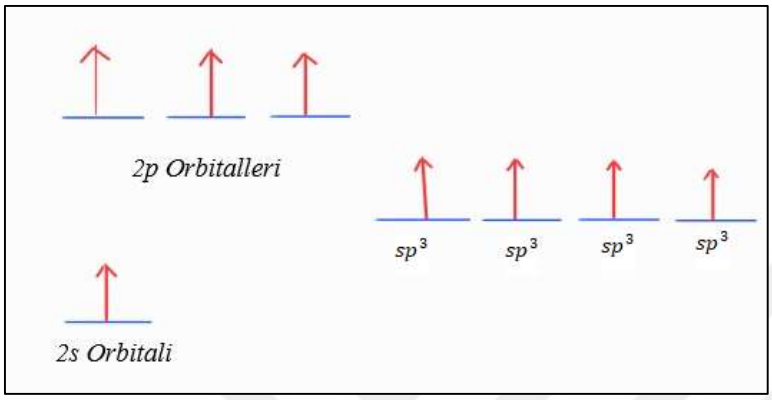


Şekil 2.1. Karbon atomunun temel hal elektron dizilimi

Şekil 2.1'de gösterildiği gibi karbonun yalnızca 2 tane eşlenmemiş elektronu olduğu görülmektedir. Ancak karbon 4 bağ yapar. Bunun için 4 tane eşlenmemiş elektrona ihtiyaç vardır. Eğer *s* orbitalinden 1 elektron *p* orbitaline uyarılırsa bu durumda 4 tane bağ yapmamış elektron elde edilir. Ancak bu durumda da yapılan bağların özellikleri aynı olmaz. Çünkü bağ yapan elektronlardan 3 tanesi *p* 1 tanesi *s* orbitalindedir. Bu durumda birbiri ile aynı özellikte 4 tane bağı açıklamak için orbital enerjilerinin aynı olduğu bir duruma ihtiyaç vardır. Bu duruma orbital hibritleşmesi veya orbital melezleşmesi denir [4].

2.1.1. Karbonda sp^3 hibritleşmesi

Dört bağın aynı enerjili olduğu yani aynı orbitalde bulunduğu durum için *s* ve *p* orbitalleri kendi aralarında melezleşerek yeni bir orbital oluşturur. Bu yeni orbital *p*'den düşük *s*'den yüksek enerjilidir. Bunlara sp^3 orbitalleri denir [4].

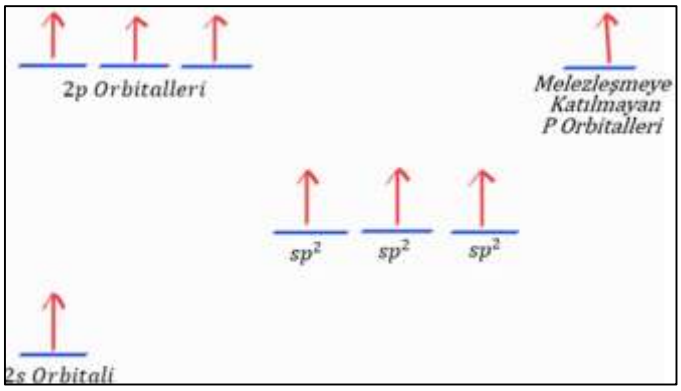


Şekil 2.2. sp^3 orbitalleri

Yeni melez orbitaller aralarındaki Coulomb kuvvetini en aza indirmek amacıyla düzgün bir dörtyüzlünün köşelerine doğru uzanırlar.

2.1.2. Karbonda sp^2 hibritleşmesi

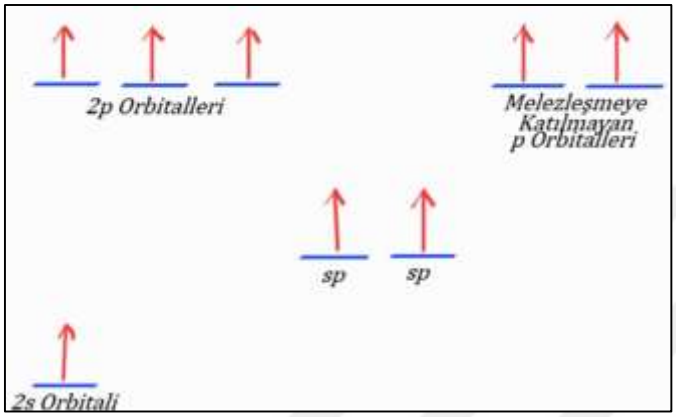
p orbitallerinin iki tanesinin ve *s* orbitalinin hibritleşmesi ile oluşan melez orbitallere sp^2 orbitalleri denir. Karbonun merkezde olduğu bir üçgen düzlem oluştururlar. Hibritleşmeye katılmayan *p* orbitali ise hibrit orbitallere dik bir düzlemde durur [4].



Şekil 2.3. sp^2 orbitalleri

2.1.3. Karbonda *sp* hibritleşmesi

Bir diğer hibritleşme türü ise bir hidrokarbon türü olan alkinlerde de görülen *sp* hibritleşmesidir. Bu türde bir *p* ve bir *s* orbitali melezlenir. Melezleşme sonucu karbonun çekirdeğinden 180 derecelik bir açıyla doğrusal olarak iki yana uzanan *sp* melez orbitali oluşur.



Şekil 2.4. *sp* orbitalleri

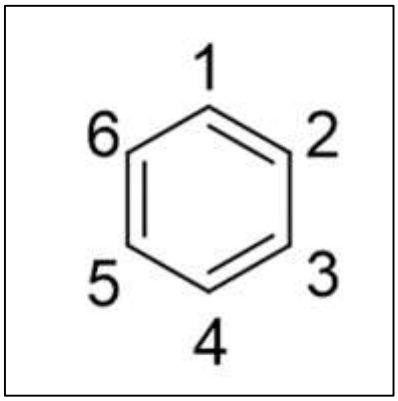
2.1.4. Azot ve kükürt atomları

Azot atom numarası 7 olan elementtir. Ametal olarak sınıflandırılır. İyonlaşma enerjisi 14,534 eV 'dur ve elektronegatifliği Pauling ölçeğine göre 3,04'tür [5].

Kükürt atom numarası 16 olan elementtir. Ametal olarak sınıflandırılır. İyonlaşma enerjisi 10,360 eV'dur ve elektronegatifliği Pauling ölçeğine göre 2,58'dir [6].

2.1.5. Benzen molekülü

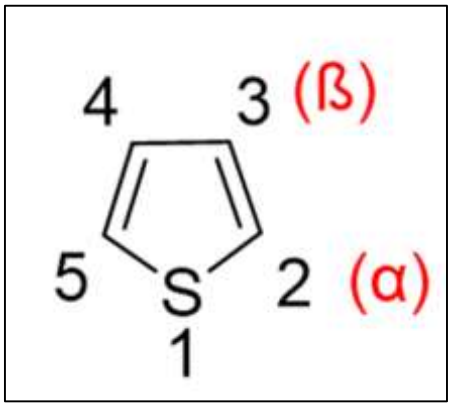
Benzen molekülünün kimyasal formülü C_6H_6'dır. Bu yapının temel özelliği, sahip olduğu elektronların tüm moleküle homojen dağılmış olmasıdır. Her karbon atomu sp^2 hibritleşmiştir, tüm karbonlar tek-çift bağ arasında rezonans durumundadır ve bağ uzunluğu 1,3940 Å ile 1,3950 Å aralığında değişmektedir. Benzen molekülü Şekil 2.5'te verilmiştir.



Şekil 2.5. Benzen molekülü

2.1.6. Tiyofen

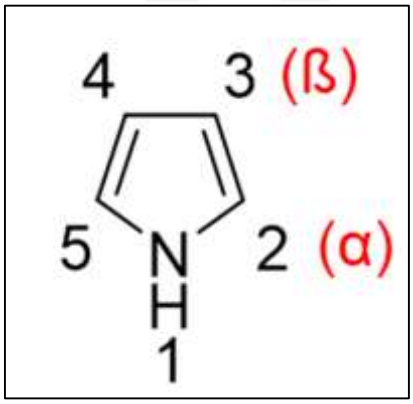
Tiyofen, 4 karbon 4 hidrojen 1 kükürtten oluşan bir moleküldür. Çalışmaya konu olan molekülde olduğu gibi elektronik ve optoelektronik uygulamalarda son derece önemli bir yeri vardır. Elektron dağılımı genel olarak benzene benzemekle birlikte kükürdün elektronegatifliğinden dolayı dağılım simetrik değildir. Polar yapıdadır. Tekil olarak HOMO-LUMO aralığı $3{,}5 - 4{,}5\ eV$ olmakla birlikte bir molekülün içerisinde daha düşük olabilir. C-C bağları yaklaşık $1{,}38$ Å, C-S bağı yaklaşık $1{,}71$ Å olarak verilir. [7]. Pirol gibi, organik polimerler oluşturup güneş panellerinde kullanılabilir. Ayrıca ilaç sektöründe, NSAID ve antibiyotik üretiminde kullanılırlar. Tarım kimyasalları ve boya yapımında da kullanılmaktadır. Fark edileceği üzere tiyofen ve pirolün kullanım alanları genelde ortaktır [43]. Tiyofen molekülü Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6. Tiyofen molekülü

2.1.7. Pirol

Pirol, 4 karbon 5 hidrojen 1 azottan oluşan bir moleküldür. Çalışmaya konu olan molekülde olduğu gibi elektronik ve optoelektronik uygulamalarda kullanıldığı gibi ayrıca hemoglobinde ve klorofilde de bulunur. Dolayısıyla hem elektronik hem biyolojik yönü güçlü bir moleküldür [8]. Elektron yoğunluğu genel olarak 2-pozisyonunda daha fazladır [9]. Polar yapıdadır. HOMO-LUMO aralığı tekil olarak $4{,}3 - 5{,}0\ eV$ aralığındadır. C-C bağları 1,41 Å, C-N bağı 1,37 Å olarak verilebilir [10]. Pirol, beş üyeye sahip heterosiklik bir bileşiktir. Heterosiklik bileşikler, halkalı yapıdadır. Yani molekül kendi içerisinde kapalı bir formda bulunur. Pirol azot içeren bir halkaya sahiptir. Elektron yoğunluğu açısından zengin bir molekül olması nedeniyle elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonlarına yatkındır. Elektrofilik sübstitüsyon, bir aromatik sistemde (burada pirol), hidrojen yerine bir elektrofilin bağlandığı organik reaksiyonlardır. Pirolün uygulamada birçok alanı vardır. İlaç endüstrisinde antibiyotiklerde, antiinflamatuar ilaçlarda, antikanser ilaçlarının üretiminde kullanılır [43,50]. Ayrıca pirol bazlı floresan ve renkli bileşikler kullanılarak aydınlatma araçları, boyalar elde edilebilir. Pirol molekülü Şekil 2.7'de verilmiştir.



Şekil 2.7. Pirol molekülü

Polipirol (PPy) ve Politiyofen (PTh), elektro-kimyasal yollarla polimerize edilerek iletken polimerler elde edilir. Bunlar uygun katkılama ile (doping) iletkenliği kontrol edilebilen malzemelerdir [43]. İletken polimerler, enerji ve teknoloji uygulamalarında yoğun ilgi gören malzemelerdir. Özellikle elektrokromik polimerler düşük maliyetli olmaları ve kolay işlenebilmeleri sebebiyle büyük önem taşır. Ayrıca elektrokromik polimerler uçları arasındaki potansiyel fark sebebiyle renk değiştirme özelliğine de sahiptir. Bu da onları akıllı

camlarda, giyilebilir teknoloji de ve ekran üretiminde önemli yapar. Bu tür polimerler tiyofen, pirol, anilin vb. iletken konjuge sistemlere sahip organik bileşikler kullanılarak tasarlanır [2].

2.2. Temel Setler ve 6-31++G(d,p) Seti

Teorik veya hesaplamalı kimyada ve fizikte temel setler (basis set), HF, DFT gibi metotlarda kullanılan bir dizi matematiksel fonksiyonlardır. Temel setler, elektronik dalga fonksiyonunu temsil etmeyi amaçlar [11]. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT), özünde matematiksel bir modeldir. Schrödinger denklemi tek elektronlu sistemleri açıklar ve bu çoğunlukla kullanışsızdır. Bunun için Kohn ve Sham DFT'de farklı bir model önermiştir. Bu modelde elektronun hareketini tek tek açıklamak yerine elektron yoğunluğu üzerinden ilerlenir [12]. Bu nedenle temel setlerin kullanılmasına yani, fiziksel bir öğe olan elektron yoğunluğunun matematiksel bir öğe olan fonksiyonellere çevrilmesi ihtiyacı doğmuştur.

Literatürde çok sayıda temel set bulunmaktadır [11]. Bu çalışma kapsamında bunlardan biri olan Pople Tipi bir temel set olan 6-31++G(d,p) kullanılmıştır.

Pople Tipi temel setler $k-nlm++G*$ veya $k-nlm++G(idf,jpd)*$ şeklinde gösterilirler. Burada;

k: Çekirdek elektronları için kullanılan k adet birincil Gaussian Tipi Orbital (GTO)

n: İç değerlik orbitalleri için kullanılan n adet birincil GTO

l: Orta değerlik orbitalleri için kullanılan l adet birincil GTO

m: Dış değerlik orbitalleri için kullanılan m adet birincil GTO

*: Ağır atomlara (hidrojen olmayan) bir set d polarizasyon fonksiyonu eklenmiş olduğunu belirtir, alternatif gösterimi (d) şeklindedir.

**: Ağır atomlara bir set d polarizasyon fonksiyonu ve hidrojen atomlarına bir set p polarizasyon fonksiyonu eklenmiş olduğunu belirtir, alternatif gösterimi (d,p) şeklindedir.

idf: Ağır atomlara i set d ve bir set f polarizasyon fonksiyonu, hidrojen atomlarına ise j set p ve bir set d polarizasyon fonksiyonu eklenmiş olduğunu belirtir.

idf,jpd: Ağır atomlara i set d ve bir set f polarizasyon fonksiyonu, hidrojen atomlarına ise j set p ve bir set d polarizasyon fonksiyonu eklenmiş olduğunu belirtir.

+: Ağır atomlara bir set p difüz fonksiyonu eklenmiş olduğunu belirtir.

++: Ağır atomlara bir set p difüz fonksiyonu ve hidrojen atomlarına bir s difüz fonksiyonu eklenmiş olduğunu belirtir [13].

Moleküllerin enerji ifadeleri hesaplanırken atomların dalga fonksiyonlarını bilmek gerekmektedir. LCAO (Linear Combination of Atomic Orbital = Atomik Orbitallerin Lineer Kombinasyonu) yaklaşımına göre, atomik orbitallerin ($\emptyset_v$) çizgisel toplamlarından moleküler orbital (Ψ_μ) elde edilir. Moleküler orbital,

$$\Psi_\mu = \sum C_{\mu v}\, \phi_v \tag{2.1}$$

eşitliği ile verilir. Eş. 2.1'de $C_{\mu v}$ kısmı atomik orbitalin moleküler orbitale katkısını ifade eder. Moleküler modelleme de ϕ_v atomik orbitalleri temel set olarak adlandırılır. Atomik orbitaller bir önceki başlıkta da izah edildiği üzere atomun elektronik konfigürasyonuna göre yazılır ve

$$\phi_v = \sum_p d_{vp} g_p \tag{2.2}$$

ifadesi ile verilir. Pople tipi temel setlerde atomik orbitaller Gaussian tipi fonksiyonlardan oluşur. Gaussian tipi fonksiyonlar;

$$g(\alpha, \vec{r}) = N x^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \tag{2.3}$$

ifadesi ile verilir. Bu ifade de N normalizasyon sabitini göstermektedir. α fonksiyonun genişliğini belirler. Hidrojen atomu için *s, p, d* orbitallerinin ifadeleri Eş. 2.3'te verilen bağıntı ile türetilir.

Bir atom için gerektiği kadar temel fonksiyon içeren setlere Minimal Temel Set denir. Örneğin hidrojen ve karbon atomları için;

H: $1s$

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

orbitalleri minimal temel set olarak adlandırılır. Split valans temel setlerinin adlandırılmasında atomun valans orbitalinin fonksiyon sayısı minimal temel setlerin kaç katı olduğu ile belirlenir. Örneğin;

H: $1s1s'$

C: $1s2s2s'2p_x 2p_y 2p_z 2p'_x 2p'_y 2p'_z$

DS (Double Split) temel setlerinde H atomu ve C atomu için iki kat fazla minimum temel set kullanılmıştır. Bir diğer etki ise polarizasyondur. Polarize temel setlerde minimal temel setin üstündeki orbital için fonksiyon yazılır. Bu durumda orbital giriciliği (diffuse) temel setlerde göz önüne alınır [14].

2.3. Moleküler Modelleme

Moleküler modelleme, bilgisayarlı kimya ve grafiksel tasarım teknikleri kullanılarak moleküler yapı ve özellikleri araştırmak için kullanılan bir tekniktir [15]. Moleküler modelleme yardımıyla bir molekülün fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri bilgisayar yardımı ile incelenebilir. Bu da fizik, kimya, malzeme bilimi, ilaç sanayi gibi pek çok alanı içinde barındıran bir uygulama sahasına fayda sağlar [15].

Moleküler modelleme ile elde edilen sonuçlar deneysel çalışmaları destekleyici, tamamlayıcı olabilir. Moleküler modellemede bir molekülü oluşturan atomların her biri bilgisayarda simüle edilir ve matematiksel nesnelere dönüştürülür. Ardından paket programlar aracılığı ile elektron yoğunluğu cinsinden yazılmış dalga denklemleri çözülür ve moleküle dair deneysel olarak da elde edilebilen birçok parametre hakkında fikir alınabilir.

Bu durum araştırmacıyı çalışılması çok zor olan makromolekülleri sentezleme, depolama gibi yüklerden kurtarması açısından önemlidir.

Moleküler modelleme ile bir molekülün geometrik optimizasyonu yapılabilir ardından molekülün, elektronik enerjisi, dipol momenti, orbital enerjileri, optik özellikleri, spektroskopik özellikleri hesaplanabilir. Hesaplamalarda birçok farklı metot kullanılır ve bunları birbirinden ayıran en önemli özellik enerji ifadeleridir. Enerji ifadesinin analitik ve nümerik türevlerinden diğer fiziksel büyüklükler elde edilebilir. Mesela optimize geometrideki enerjinin atomik koordinatlara göre türevinden bağlar için kuvvet sabitleri ve temel titreşim frekansları bulunabilmektedir [17,18].

Moleküler modelleme de kullanılan fiziksel metotlar başlıca iki gruba ayrılır;

- Moleküler mekanik metotlar
- Elektronik yapı metotları
  - ab initio moleküler orbital yöntemleri
  - Yarı deneysel (semi-emprical) metotlar [16].

2.3.1. Moleküler mekanik metotlar

Moleküler mekanik metotlar bir molekülün enerjisini ve yapısını belirlemek için kullanılan hesaplama metodudur. Bu metot molekülün toplam potansiyel enerjisini sıfır yapan konformasyonu bulmaya yöneliktir [19]. Bilindiği üzere, doğada her şey minimum enerji durumunda bulunmak ister, minimum enerjili durum bir maddenin kararlı olduğu durumdur. Bu nedenle potansiyel enerjinin minimum olduğu moleküler yapı aranmaktadır. Moleküler mekanik hesaplamalarında elektronlar dikkate alınmazlar. Bu metotta bir molekül, kütle yay sistemine benzetilir [19]. Kütle yay sistemi, m_1 ve m_2 kütleli iki cismin k esneklik sabitine sahip bir yay ile birbirine bağlandığı sistemi sembolize eder. Katı hal fiziğinde bu bir molekülün davranışını anlamak için oluşturulmuş modellemelerden biridir.

Atomlar arası etkileşmeler iki kısma ayrılır;

- Kimyasal bağlarla birbirine bağlanmış atomlar arası etkileşmeler
  - Torsiyon (Burkulma)

  - Düzlemde Bükülme
  - Bağ Gerilmesi
  - Düzlem Dışı Burkulma
- Kimyasal bağlarla bağlanmamış atomlar arası etkileşmeler
  - Van der Waals etkileşmeleri
  - Elektrostatik etkileşmeler [19].

Bunlar temel etkileşmeler olup, bir molekülün bağları ve bağlar arasındaki açılar birbirinden bağımsız olamazlar. Kütle yay sisteminde m_1 kütleli cisim harekete zorlandığında m_2 kütleli cismin de hareket etmesi gibi, molekülde de burkulma bükülmeyi, bükülme gerilmeyi etkiler [19]. Dolayısıyla bükülme-gerilme, burkulma-gerilme gibi çiftler oluşur ve bu çiftler genelde saf etkileşmelerden daha küçüktür [19].

Bir molekülde atomlar arası etkileşimler her zaman potansiyel enerji cinsinden tanımlanır [19]. Bunun temel sebebi, potansiyel enerji ile kuvvet arasındaki ilişkidir. Potansiyel enerji bir kuvvet alanı şeklinde yazılabilir. O nedenle potansiyel enerji kullanılır. Ayrıca enerji dönüşümleri kullanılarak potansiyel enerji aynı büyüklükte diğer enerjilere de dönüştürülebilir. Böylelikle bir molekülün toplam enerjisi bu potansiyel enerjilerin toplamı olarak karşımıza çıkar;

$$E_{toplam} = E_{str} + E_{bend} + E_{tors} + E_{vdw} + E_{elec} + \cdots \quad (2.4)$$

Bu ifadede;

E_{str}: Gerilme Enerjisi

E_{bend}: Açı Bükülme Enerjisi

E_{tors}: Torsiyon (Burkulma) Enerjisi

E_{vdw}: Van der Waals Enerjisi

E_{elec}: Elektronik Enerji

terimlerine karşılık gelir. Bunlara ek olarak metinde bahsi geçen bükülme-gerilme, burkulma-gerilme gibi çiftlerde eklenebilir. Moleküler mekanik metotlar klasik fizik yasalarını temel alırlar ve klasik fizik yasaları atom boyutunu incelemekte iyi bir yaklaşım olsa da çoğunlukla yetersizdir bu nedenle kuantum mekaniksel yasalara dayanan farklı metotlar gerekmektedir. Bu metotlar elektronik yapı metotları olarak bilinirler [16].

2.3.2. Elektronik yapı metotları

Bu metotlar klasik fizik yasaları yerine kuantum mekaniksel yasaları temel alırlar. Kuantum mekaniksel sistemler özünde Schrödinger denkleminin çözümüne dayanır ancak Schrödinger denklemi sadece hidrojen atomu gibi tek elektronlu sistemleri yüksek doğrulukla açıklayabilir. Bu nedenle bu yöntemler özellikle belirli moleküler yapılar için kuvvet alanı parametreleri mevcut olmadığında veya yetersiz kaldığında kullanılabilir. Bu durumlara örnek olarak geometri optimizasyonu, frekansın negatif yani yapının kararsız olduğu geçiş durumları veya reaksiyon yollarının hesaplanması gibi durumlar, polarizasyon veya moleküldeki sıra dışı elektron dağılımlarından etkilenen geometrilerin belirlenmesinde kullanılabilir [20]. Bu metotlar ab initio ve yarı deneysel metotlar olmak üzere ikiye ayrılır.

Ab initio metotlar

ab initio moleküler orbital yöntemleri, moleküler mekanik ve yarı-deneysel moleküler orbital yöntemleri ile kıyaslandığında, hesaplanması istenen parametreleri hesaplarken ışık hızı, elektron kütlesi gibi temel fiziksel büyüklükler dışında hiçbir deneysel değer kullanmaz. Bu özelliği sayesinde deneysel verinin az olduğu veya hiç olmadığı durumlarda kullanılmasını avantajlı kılar. Örneğin bir molekülün var olup olamayacağı veya var olsaydı özelliklerinin ne olacağı gibi tamamen akıl yürütmeye dayalı çalışmalarda, bir gezegenin yüzeyinde var olduğu bilinen bir molekülün özelliklerinin çalışılmasında, bu manada fayda sağlar [20].

ab initio hesaplamalarının kalitesi tamamen kullanılan temel setin seçimine bağlıdır. Hesaplama süresi diğer yöntemlere göre oldukça uzun olduğu için temel setin yanlış seçilmesi harcanan zamanı anlamsız hale getirir. Hangi temel setin kullanılacağı ise incelenecek moleküle göre değişir bunun için belli bir kılavuz yoktur. Bu nedenle ab initio

metotlar deneysel verilere uygun sonuçları garanti etmez [20]. Temel setlerin ne olduğu ve kullanımları daha önceki sayfalarda açıklanmıştır.

Yarı deneysel (Semi-emprical) metotlar

Hesaplama yöntemlerinin uygulama ilkeleri açısından iki ayrı ucunda moleküler mekanik ve ab initio yöntemler bulunur. Bunlardan moleküler mekanik tamamen deneysel verilere ihtiyaç duyarken ab initio yöntemler deneysel verilere hiç ihtiyaç duymaz. İşte bu noktada yarı deneysel metotlar arada bir köprü vazifesi görür. Bu yöntemler kuantum mekaniksel prensiplere dayanır ancak hesaplama süresini kısaltmak adına deneysel parametreler ekler. Bir diğer farklılık ise moleküler özelliklerin çoğunun, yalnızca ilgili atomun valans elektronları tarafından etkilenmesidir. Bu sebeple sadece valans elektronları dikkate alır. Bu da zamandan tasarruf sağlar [20].

Yarı deneysel metotlara örnek olarak CNDO, INDO, MINDO/3, AM1 ve PM3 verilebilir. Bu yöntemlerle yapılan hesaplamalar küçük bir temel set kullanılarak yapılan ab initio hesapları kadar doğru sonuçlar üretebilir. Bu yöntemler 200 atomlu sistemlere kadar uygulanabilirken ab initio metotlar daha küçük sistemlerde kullanılır. Karşılaştırmak gerekirse yarı deneysel metotlarda ab initio metotlar gibi oldukça doğru sonuçlar verebilir ancak burada da doğru parametre seçimi önemlidir. Aksi halde sonuçlar yanıltıcı olabilir [16,20].

Molekülün sahip olduğu toplam enerjinin bilinmesi, bu enerjinin türevlerinden diğer fiziksel büyüklüklere ulaşabilmek adına önemlidir. Temel fizikten bilindiği üzere, kuvvet enerjinin gradyentinden bulunur. Bu temel bilginin moleküler modellemede kullanımına dair en önemli katkı P. Pulay tarafından 1969 yılında yapılan çalışmadır. Pulay bu çalışmasında enerjinin nükleer koordinatlara göre birinci türevinin ab initio metotları kullanılarak analitik olarak elde edilebileceğini göstermiştir. Bu önemlidir çünkü analitik metotlar nümerik metotlara göre daha tercih edilesidir. Nümerik metotlar bir matematiksel olgunun analitik olarak çözülemediği durumlarda devreye girer. Birer ab initio metot olan Hartree-Fock (HF), Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) ve Møller-Plesset teorisi (MP_2) için enerjinin 1. ve 2. analitik türevleri spektroskopik büyüklüklerin hesabı için kullanılır [17,18]. Daha sonraki başlıklarda incelenecek olan geometrik optimizasyon için birinci türevler kullanılırken, ikinci türevler kuvvet sabitini ve buna bağlı olarak titreşim frekansını verir. IR (Infrared)

şiddetlerinin hesaplanması ise yine paket programda hesaplanabilen dipol momentlerin türevleri ile mümkün olur [17,20].

K. P. Lawley tarafından derlenen ‘’Ab Initio Methods in Quantum Chemistry – II’’ kitabında Peter Pulay tarafından yazılan bir bölümde enerjinin türevlerinden hangi fiziksel parametrelerin hesaplanabileceğine dair bir çizelge yayınlanmıştır. Bahsi geçen çizelge Çizelge 2.1.’de aşağıda sunulmuştur [18].

Çizelge 2.1. Enerjinin türevlerinden hesaplanabilen moleküler özellikler

TÜREV	HESAPLANABİLEN PARAMETRE
∂E_e /∂R	Kuvvet, molekül geometrisi ve kararlı noktalar
$\partial^2 E_e$ /$\partial R_i \partial R_j$	Kuvvet sabiti, Temel titreşim frekansları, Kızılötesi ve Raman Spektrumları, Titreşim genlikleri, titreşim-dönme bağlanma sabiti
$\partial^3 E_e / \partial R_i \partial R_j \, \partial R_k$	Kübik kuvvet sabiti, Titreşim frekanslarına anharmonik katkı, Titreşimsel olarak ortalama yapılara anharmonik katkı
∂^2E/$\partial R_i \partial F_\alpha$	Dipol momentin türevleri, harmonik yaklaşımda kızılötesi şiddeti
∂^3E/$\partial R_i \partial F_\alpha \partial F_\beta$	Polarizebilitenin türevleri, harmonik yaklaşımda Raman şiddeti
∂^3E/$\partial R_i \partial R_j \partial F_\alpha$	Elektriksel anharmoniklik, gözlemlenen IR şiddetine katkılar, özellikle üst harmonikler
∂^4E/$\partial R_i \partial R_j \partial F_\alpha \partial F_\beta$	Üst harmoniklerin Raman şiddetleri, titreşimsel olarak ortalama kutuplanabilirlik
∂^3E/$\partial R_i \partial F_\alpha \partial H_\beta$	IR optik dönme gücü

ab initio ve yarı deneysel metotların temelinde orbitalleri hidrojenin bir elektronuna ait orbitalin benzeri olarak tanımlamak yatar. Bunun ardından aşağıdaki işlem basamakları takip edilir;

- Sistemin dalga fonksiyonlarına uygulandığında enerji özdeğerlerinin elde edileceği bir Hamiltonyen ($\widehat{H}$) operatörü yazılır.
- Sisteme ait değişken parametrelere sahip bir dalga fonksiyonu (ψ) yazılır.

- Minimum enerji durumu bulunur.

Moleküler orbitaller, kendisini oluşturan atomların orbitalleri toplamı olacağı için yazılan Hamiltonyen bu dalga fonksiyonuna uygulanarak enerji özdeğerleri elde edilir [20].

$$\Psi_\mu = \sum C_{\mu\nu}\,\phi_\nu$$
$$\hat{H}\psi = E\psi \qquad (2.5)$$

Elektronik yapı metotlarında birden çok metot olduğuna değinilmişti. Bu metotların tamamı özünde aynı amaca hizmet etmekle birlikte sistemi tanımlayan enerji ifadesinin yazımında birbirinden ayrılırlar. Bu bağlamda elektronik yapı metotlarını ikiye ayırmak mümkündür;

- Enerji ifadesini ψ_i dalga fonksiyonuna bağlı olarak yazan metotlar: Hartree-Fock (HF), Møller-Plesset (MP)
- Enerji ifadesini ρ elektron yoğunluk fonksiyonuna bağlı olarak yazan metotlar: Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) [21]

Bu çalışma kapsamında Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi kullanıldığı için izleyen bölümde bu metodun detayları işlenmiştir.

2.4. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Bu noktada öncelikle fonksiyonel kavramının tanımlanması gerekmektedir. Fonksiyon, bağımsız x değişkenine bağlı değişkene denir. Fonksiyonel ise, f(x) fonksiyonuna bağlı bir değişkendir. Bu nedenle fonksiyoneller aslında fonksiyon üreten fonksiyonlardır gibi düşünülebilir.

P. Hohenberg ve W. Kohn'un 1964 yayınladıkları makalede elektron yoğunluğunun çok elektronlu sistemlerin taban durumu özelliklerini belirlemedeki merkezi rolünü vurgulamış ve iki temel teorem ortaya koymuştur. Daha önce Thomas-Fermi homojen olmayan elektron gazını incelemiştir ancak bu çalışmalarda elektron yoğunluğu bir değişken olarak kullanılmış ve çoğunlukla sınırlı kalmıştır. Kohn ve Hohenberg makalelerinde bu yaklaşımı

geliştirmiş ve yoğunluk temelli bir enerji fonksiyonelinin varlığını matematiksel olarak ortaya koymuştur.

Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak, kapalı formda;

$$E(n) = \int v_{ext}(r)n(r)dr + F(n) \tag{2.6}$$

şeklinde yazılabilir [22].

Burada;

- $v_{ext}(r)$, dış/harici potansiyel (örn; atom çekirdeklerinin oluşturduğu potansiyel)
- $n(r)$, elektron yoğunluğunu
- $F(n)$ ise evrensel bir fonksiyonel olup, kinetik enerji ve elektronlar arası etkileşimleri içerir.

Coulomb etkileşmeleri dikkate alınarak $F(n)$ fonksiyoneli;

$$F(n) = \frac{1}{2}\int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr' + G[n] \tag{2.7}$$

şeklinde genişletilebilir [22].

$G[n]$, sistemin kinetik enerjisi ve değişim-korelasyon enerjisini kapsayan evrensel bir fonksiyoneldir. Böylece enerji ifadesi kapalı formda;

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \tag{2.8}$$

yazılabilir [22,23].

Burada;

- E^T, elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji
- E^V, elektron-çekirdek çekim ve çekirdekler arası itme potansiyel enerjisi

- E^J, elektron yoğunluğunun Coulomb özetkileşimi
- $E^{XC} = E^X + E^C$ ise değiş tokuş ve korelasyon terimleridir [16].

Kuantum dalga fonksiyonunun antisimetrikliği nedeniyle ortaya çıkan enerji değiş tokuş enerjisidir ve bu aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisine denir. Farklı spinli elektronların arasındaki etkileşim enerjisine ise korelasyon enerjisi denmektedir [16].

Kohn ve Sham, Hohenberg-Kohn teoremini bir adım öteye taşımak adına, homojen olmayan sistemleri incelemek için yeni bir yaklaşık yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntemler yüksek yoğunluklu veya yoğunluğu çok yavaş değişen sistemlere uygulandığında kesin sonuçlar verir. Başından beri Hohenberg ve Kohn, Kohn ve Sham'ın yaptığı çalışmalar, çözüldüğünde moleküler enerjilerin elde edileceği denklemleri türetebilmektir. Bu amaç doğrultusunda, Kohn ve Sham yaptıkları çalışmada taban durum enerjisini, elektron yoğunluğunun $(n(r))$ bir fonksiyoneli olarak ifade etmişlerdir;

$$E(n) = T_s[n] + v_{ext}(r)n(r)dr + \frac{1}{2}\int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{XC}[n] \quad (2.9)$$

- $v_{ext}(r)$: Dış/harici potansiyel
- $T_s[n]$: Etkileşmeyen elektronların kinetik enerjisi
- $E_{XC}[n]$: Değişim ve korelasyon enerjilerini ifade eder [23].

Eş. 2.9'a elektron yoğunluğunun dalga fonksiyonuna bağlılığı terimi eklenirse ortaya Kohn-Sham denklemlerinin genel formu çıkar;

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N} |\psi_i|^2 \quad (2.10)$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ks}(r)\right]\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r) \quad (2.11)$$

Eş. 2.11 Kohn-Sham denklemlerinin temel formudur. DFT'de kullanılan bu eşitlik çok elektronlu sistemlerin elektronik yapılarını hesaplamaya yarar.

- $-\frac{1}{2}\nabla^2$: Elektronların kinetik enerjilerini temsil eden Laplasyen operatörüdür.

- $V_{ks}(r)$: Kohn-Sham potansiyelidir. Harici potansiyel, Hartree potansiyeli ve Korelasyon potansiyelinin toplamıdır.
- $\psi_i(r)$: Kohn-Sham orbitalleridir. Elektronların sistemdeki koordinatları hakkında bilgi verir.
- ε_i: Orbitallerin enerji seviyesidir.

Eş. 2.11'in özelliği, karmaşık çok elektronlu sistemleri, Schrödinger denklemi ile çözmeye yaramasıdır. Eş. 2.11, çok elektronlu sistemleri etkileşmeyen parçacıklar olarak düşünerek çözülebilir hale getirmiştir. İzleyen bölümlerde, Eş. 2.11'in çözümlerinden elde edilen enerji fonksiyonelleri tartışılacaktır. Ayrıca Eş. 2.11'in çözümlerinin bir diğer gösterimi Eş. 2.8 ile de verilmiştir.

2.4.1. Nükleer çekim fonksiyonu

Kohn-Sham denklemleri, Hohenberg-Kohn denklemlerini temel alarak, çok elektronlu sistemleri çözmek için geliştirilmiştir. Bu denklemler, bir önceki başlıkta bahsedildiği üzere yalnızca elektronlar arası etkileşmeyi değil, elektronların çekirdeklerle olan etkileşimlerini de hesaba katar. Bunu yapmasının sebebi Kohn-Sham denklemlerinin elektronların yoğun olduğu bölgede düzgün çalışmasından kaynaklıdır. Elektronların yoğun olduğu bölgelerde çekirdeğe yakın bölgelerdir bu sebeple kaçınılmaz olarak elektron-çekirdek etkileşmesi hesaba katılmalıdır. Eş. 2.11'in çözümünden elde edilen sonuçlardan biri nükleer çekim fonksiyonudur. Nükleer çekim fonksiyonu terimi, çekirdek yüküne ve sistemin geometrisine bağlı olarak elektronların nasıl konumlandığını belirler. Bu bilgi elektron yoğunluğunu temel alarak çalışan DFT için kritik bir bilgidir [24].

R_a konumunda bulunan Z_a yüküne sahip a. bir çekirdek ile elektronlar arasındaki etkileşme;

$$E^V = -\sum_a^N Z_a \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{R_a}|} d\vec{r} \qquad (2.12)$$

eşitliği ile verilir [24,25]. N toplam çekirdek sayısını ifade eder.

2.4.2. Coulomb fonksiyonu

Coulomb fonksiyonu elektronlar arası etkileşim enerjisine verilen isimdir. Bu bağlamda bir elektronun diğer elektronların oluşturduğu elektrostatik alan içinde hareket ettiği ve birbirinden bağımsız olduğu kabul edilir. Değiş-tokuş (E_x) ve korelasyon (E_c) enerjileri hesaba katılmaz. Eşitlik aşağıda gösterildiği gibidir;

$$E^J = \frac{1}{2}\iint \rho(\vec{r})\frac{1}{\left|\vec{r}-\vec{r'}\right|}\rho(r')d\vec{r}d\vec{r'} \tag{2.13}$$

İntegralin tüm elektron çiftleri için simetrik olmasından dolayı ½ çarpanı kullanılmıştır. Böylelikle çiftler arasında oluşan etki-tepki kuvvet çiftleri 2 kez sayılmamış olacaktır. Hartree-Fock (HF) yönteminde, bu terim değiş-tokuş ve korelasyon terimleri ile kullanılarak daha doğru sonuçlar verir [24,25].

2.4.3. Hartree kinetik fonksiyonu

Hartree, çalışmasında, bir elektronun diğer elektronlardan tamamen bağımsız bir orbitalde hareket ettiği kabulü altında elektronların toplam kinetik enerjisini ifade eden eşitliği şekilde yazmıştır;

$$E_{H28}^T = -\frac{1}{2}\sum_i^n \int \psi_i(\vec{r})\,\nabla^2\psi_i(\vec{r})d\vec{r} \tag{2.14}$$

Bir atomun elektronları atom çekirdeğinin çevresinde dolanırlar. Bu nedenle birbiri ile etkileşim halindedir. Bu sebeple Eş. 2.14 birden fazla elektronun olduğu sistemlerde kullanılabilir değildir. Elektronlar arası elektrostatik kuvvetten kaynaklı, elektronlar üzerinde iş yapılır bu nedenle enerjiler değişir. Buna rağmen Eş. 2.14 çok elektronlu sistemlerde de iyi bir yaklaşıklık ile sonuç vermektedir [24,25].

2.4.4. Fock değiş tokuş fonksiyonu

1925 yılında Wolfgang Pauli, iki ya da daha fazla özdeş yarım spinli parçacığın aynı kuantum durumunda bulunamayacağını belirtmiştir. Buna Pauli Dışarlama İlkesi denir. Hartree'nin dalga fonksiyonunun simetrik olması Dışarlama ilkesini ihlal eder ve bu

durumun çözülmesi için dalga fonksiyonunun antisimetrikleştirilmesi gerekir. Bu noktada Fock 1930 yılında bu antisimetrikleştirme işlemini yaparak bu sorunu ortadan kaldırmıştır. Hartree'nin çalışmasını geliştirerek sonraki yıllarda Hartree-Fock (HF) metodu olarak anılacak olan metodun temellerini atmıştır. Önceki bölümlerde izah edildiği üzere Hartree elektronların birbirinden bağımsız hareket ettiği bir model önermiştir. Oysaki elektronlar bu şekilde hareket etmez. Fock bu yönteme değiş tokuş etkileşimlerini de dahil ederek daha kapsamlı bir eşitlik önermiştir. Böylelikle değiş tokuş etkilerini hesaba katan ilk sistematik yaklaşım olmuştur ve modern DFT'nin temellerini atmıştır. Aşağıda değiş tokuş enerjisinin bağıntısı verilmiştir;

$$E_{F30}^{X} = -\frac{1}{2}\sum_{i}^{n}\sum_{i}^{n}\iint \frac{\psi_i(\vec{r})\psi_j(\overrightarrow{r'})\psi_i(\overrightarrow{r'})\psi_j(\vec{r})}{|\vec{r}-\overrightarrow{r'}|} \quad (2.15)$$

ψ_i antisimetrikleştirilmiş dalga fonksiyonudur [24-26].

2.4.5. Thomas-Fermi kinetik fonksiyonu

İlk olarak L.H. Thomas'ın 1927 tarihli makalesinde elektron yoğunluğunun belirlenmesi bir tartışma konusu haline gelmiştir. Thomas istatistiksel mekanik yöntemleri kullanarak atom çevresindeki elektronları homojen dağılmış olarak düşünüp yoğunlukları hakkında bir yöntem geliştirmiştir. Bu zamana kadar elektronlar hep tek tek düşünülmüştür, Thomas'ın yaklaşımındaki farklılık elektronları kollektif bir grup olarak görmesidir.

Akabinde E. Fermi yine 1927 yılında Thomas'ın yaklaşımını geliştirerek elektron gazının davranışını daha iyi modelleyen bir yöntem geliştirmiştir. E. Fermi, kendi adıyla bilinen Fermi-Dirac istatistikleri temelinde elektronları bir yoğunluk fonksiyonu şeklinde ifade etmiştir. Böylece homojen elektron gazı modelinde kinetik enerji ifadesi için bir bağıntı türetmek mümkün olmuştur. İlgili bağıntı aşağıda verilmiştir;

$$E_{TF27}^{T} = \frac{3}{10}(6\pi^2)^{2/3}\int \rho^{5/3}(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.16)$$

Eş. 2.16, atom ve moleküllerin enerjilerini Hartree Kinetik Fonksiyonuna göre yaklaşık %10 daha küçük hesaplamaktadır [24,25,27,28].

2.4.6. Dirac değiş tokuş fonksiyonu

Önceki bölümlerde bir elektron gazının enerjisinin nasıl bulunabileceğine dair fikir ve yaklaşımlar incelenmişti. Thomas ve Fermi'nin elde ettiği son denklemin üzerine 1930 yılında Dirac büyük bir katkı yaparak DFT'nin bir bakıma temel formülasyonunu oluşturmuştur denilebilir. Bilindiği üzere kuantum mekaniğinin temel denklemi Schrödinger'in dalga denklemidir ve bu denklem sadece 1 elektronlu yapılar için doğru sonuçlar verir. Bu noktada çok elektronlu yapıları açıklamak için elektronları yegâne düşünmek yerine bir kollektif halinde almak daha doğru olacaktır. Bu bakış açısı neticesinde elektron gazı modeli üretilmiştir. Ancak değişen spinlere sahip olunduğunda Eş. 2.16'nın eksik kaldığı görülmektedir. Bu noktada denkleme değiş tokuş teriminin eklenmesi gerekmektedir. Dirac'ın 1930 tarihli makalesinde bu problem üzerinde durulmuştur.

B, toplam yük dağılımının ürettiği potansiyel ve A değiş tokuş etkilerini temsil eden ek terim olmak üzere Hamiltonyen şu şekilde yazılır;

$$H = H_0 + B - A$$

Burada H_0 yalnızca çekirdeğin etkisidir. Bu Hamiltonyen sistemin dalga fonksiyonuna uygulandığında;

$$D(pH_0) + \frac{1}{2}D(pB) - \frac{1}{2}D(pA)$$

İntegrali elde edilir. Bu integral elektronların toplam enerjisini ifade eder. Çözüldüğü zaman;

$$E_{D30}^{X} = -\frac{3}{2}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) d^3\vec{r} \qquad (2.17)$$

Eşitliği elde edilir. Eş. 2.16 ve Eş. 2.17 klasik yoğunluk fonksiyonları olarak bilinir [29].

1927-1930 arasında yazılmış enerji fonksiyonellerini temel alarak P. Hohenberg ve W. Kohn 1964 yılında modern anlamda DFT'nin temellerini atmıştır. Parr ve Yang Hohenberg-Kohn teoremini inceleyerek değiş tokuş ve korelasyon enerjisinin yalnızca elektron yoğunluğu cinsinden yazılabileceğini söylemişlerdir. Ancak bu hesaba elektronların spinlerinin dahil

edilmesi gerekmektedir. Bu ekleme yapıldığında E^{XC}, spin yoğunluğunu ve yoğunluk gradyentlerini içeren bir integral ile hesaplanır;

$$E^{XC}[\rho] = \int f[\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})]d^3\vec{r} \quad (2.18)$$

Eş. 2.18'de ρ_α, α spin yoğunluğunu, ρ_β, β spin yoğunluğunu, ρ ise toplam elektron yoğunluğunu gösterir [16].

Eş. 2.8 toplam enerji ifadesinin içinde korelasyon ve değiş tokuş enerjilerinin toplandığı bir terim gösterilmişti. Ayrıca tüm enerjilerin yapılan çalışmalar sonucu elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak yazılabileceği de gösterildi. Bu şartlarda E^{XC} aşağıda verildiği gibi yazılabilir;

$$\begin{aligned} E^{XC}[\rho] &= E^X[\rho] + E^C[\rho] \\ E^X[\rho] &= E^X_\alpha[\rho_\alpha] + E^X_\beta[\rho_\beta] \\ E^C[\rho] &= E^C_{\alpha\alpha}[\rho_\alpha] + E^C_{\beta\beta}[\rho_\beta] + E^C_{\alpha\beta}[\rho_\alpha\rho_\beta] \end{aligned} \quad (2.19)$$

Burada hem değiş tokuş hem de korelasyon fonksiyonları iki kısma ayrılır;

- Sadece elektron yoğunluğuna bağlı olanlar; Yerel (lokal) fonksiyonlar
- Hem elektron yoğunluğuna (ρ) , hem de elektron yoğunluğunun gradyentine $(\nabla\rho)$ bağlı olanlara gradyent düzeltmeli fonksiyonlar denir [24,25].

Becke'nin 1988 tarihli makalesinde yerel değiş tokuş fonksiyonu ifadesi

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

şeklinde verilmiştir. Bu ifade daha önce de belirtildiği üzere homojen elektron gazı için değiş tokuş enerjisidir. Ancak bu ifade tam bir molekülü tanımlayamaz. Çünkü moleküllerde elektronlar homojen dağılmaz. Becke çalışmasında LDA değiş tokuş fonksiyonunu gradyent düzeltmeli olacak şekilde düzenlemiştir;

$$E_{Becke88}^{X} = E_{LDA}^{X} - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1+6\gamma x sinh^{-1} x)} d^3\vec{r} \quad (2.20)$$

Eş. 2.20, LDA değiş tokuş fonksiyonun eksikliklerini gidermek maksadıyla yazılmış ve çoğunlukla başarılı olmuştur. Burada $x = \rho^{-4/3}|\nabla\rho|$ ve γ bir sabit sayıdır. Bu sabit sayıyı Becke asal gazlardan değiş tokuş enerjileri bilinenleri referans alarak $0{,}0042\ Hartree$ olarak hesaplamıştır [24,25,30]

2.4.7. Vosko-Wilk-Nusair (VWN) fonksiyonu

Değiş tokuş enerjisinin ardından aydınlatılması gereken bir diğer husus korelasyon enerjisidir. Korelasyon enerjisi ile araştırmalar değiş tokuş enerjisine göre daha yavaş ilerlemiştir. Bu konuda başı çeken çalışmalardan birini 1980 yılında Vosko, Wilk ve Nusair yapmıştır. Çalışmalarında homojen elektron gazı için bir korelasyon enerjisi ifadesi sunmuşlardır. Çalışmada daha önceki çalışmalar değerlendirilmiştir ve çeşitli yaklaşık yöntemlerin, ferromanyetik, paramanyetik durumlar arasında geçiş yaparken yetersiz kaldığı görülmüştür. Ceperley ve Alder tarafından hesaplamalı kuantum mekaniği alanında geliştirilmiş olan Monte Carlo Simülasyonunu kullanarak elektron gazının korelasyon enerjisini daha geniş bir yoğunluk aralığında hesaplamayı başarmışlardır.

Bu çalışmada korelasyon enerjisi $E_c(r_s, \zeta) = E_c^P(r_s) + \Delta E_c(r_s, \zeta)$ bağıntısı ile verilmiştir. Burada

- $E_c^P(r_s)$ paramanyetik (spin, polarize olmamış) durumda korelasyon enerjisidir.
- $\Delta E_c(r_s, \zeta)$ ise spine bağlı düzeltme terimidir.

$f(\zeta)$, spin polarizasyonunu belirleyen interpolasyon terimi olmak üzere korelasyon enerjisi;

$$\Delta E_c(r_s, \zeta) = \left(E_c^F(r_s) - E_c^P(r_s)\right) f(\zeta) \quad (2.21)$$

ile verilir [31]. Takip eden yıllarda bu bağıntı düzenlenerek nihai olarak;

$$E_{VWN}^{C} = A\left\{ln\frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q}tan^{-1}\frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)}\left[ln\frac{(x-x_0)}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q}tan^{-1}\frac{Q}{2x+b}\right\}\right. \quad (2.22)$$

şeklinde verilmiştir [24,30].

Burada A, x_0, b ve c sabit sayılardır. $X(x) = x^2 + bx + c$ ve $Q = (4c - b^2)$ olarak alınmıştır. Buna bağlı olarak VWN korelasyon enerjisi tüm sistem için Eş. 2.23 ile verilir [25,31].

$$E_{VWN}^{C} = \int \rho\,(\vec{r})\varepsilon_{vwn}^{c} d\vec{r} \tag{2.23}$$

2.4.8. Lee-Yang-Parr korelasyon enerjisi fonksiyonu

1988 yılında yapılan bu çalışmada temel amaç, HF ikinci mertebe yoğunluk matrisi içeren bağıntıyı, yalnızca elektron yoğunluğu ve yerel kinetik enerji yoğunluğu cinsinden yeniden ifade etmektir. Bir önceki çalışma olan VWN formülasyonunda eksiklikler mevcuttur. Öyle ki atom ve moleküllerde korelasyon enerjisini olması gerekenden 2 kat fazla bulmaktadır. Lee, Yang ve Parr makalesinde korelasyon enerjisini elektron yoğunluğu cinsinden yeniden türeterek şu şekilde yazmıştır [32];

$$E_C = -a \int \frac{p^{\frac{4}{3}}(r) + bp(r)[t_{HF}(r) - 2t_w(r)]}{1 + dp(r)} \exp(-cp^{\frac{1}{3}}(r)) d^3r \tag{2.24}$$

Burada:

- $p(r)$: Elektron Yoğunluğu
- $t_{HF}(r)$: Hartree-Fock Yerel Kinetik Enerji Yoğunluğu
- $t_W(r)$: Weizsäcker Kinetik Enerji Yoğunluğu
- a, b, c ve d sabit sayılar olup Colle ve Salvetti tarafından 1975 tarihli çalışmada belirlenmiştir.

Eş. 2.24 gradyent genişlemesi kullanılarak sadece yoğunluk fonksiyoneli cinsinden yazılmış hali şu şekildedir [32];

$$E_C = -a \int \frac{p^{4/3} + bp\nabla^2 p}{1 + dp} \exp(-cp^{\frac{1}{3}}) d^3r \tag{2.25}$$

Bu noktaya kadar iki farklı korelasyon fonksiyoneli verilmiş oldu. 1989 yılında Miehlich ve ekibi bu iki fonksiyonelin performansını değerlendirdikleri bir çalışma yapmışlardır ve bu çalışmanın neticesinde Lee-Yang-Parr (LYP) fonksiyonelini sadeleştirerek daha kullanışlı hale getirmişlerdir. Çalışmanın neticesinde elde sonuçlar özetle şu şekildedir;

- LYP fonksiyoneli, Becke fonksiyoneline göre atomlarda daha doğru sonuçlar vermektedir. Ancak iyon ve moleküllerde hatalı sonuçlar vardır.
- Homojen elektron gazı için LYP fonksiyoneli gerçek değerlerden sapmaktadır [33].

Miehlich tarafından düzenlenmiş LYP fonksiyoneli şu şekildedir;

$$E_{LYP}^{C} = -a\int \frac{4}{1+g\rho^{-\frac{1}{3}}}\frac{\rho_\alpha\rho_\beta}{\rho} - ab\int w\left\{\rho_\alpha\rho_\beta\left[2^{\frac{11}{3}}C_F\left(\rho_\alpha^{\frac{8}{3}}+\rho_\beta^{\frac{8}{3}}\right)+\left(\frac{47}{18}+\frac{7}{18}\delta\right)|\nabla\rho|^2 - \left(\frac{5}{2}-\frac{1}{18}\delta\right)\left(|\nabla\rho_{\alpha|}{}^2+\left|\nabla\rho_\beta\right|^2\right)-\frac{\delta-11}{9}\left(\frac{\rho_\alpha}{\rho}|\nabla\rho_\alpha|^2+\frac{\rho_\beta}{\rho}\left|\nabla\rho_\beta\right|^2\right]-\frac{2}{3}\rho^2|\nabla\rho|^2+\left(\frac{2}{3}\rho^2+\rho_\beta^2\right)|\nabla\rho_\alpha{}^2\right\} \quad (2.26)$$

Bu model atom ve moleküllere uygulandığında LYP ve VWN modelinden daha iyi çalışmaktadır ancak eksikleri mevcuttur [33]. Her model kendi içerisinde bir bölgeyi doğrulukla açıklayabilmektir ancak hepsi tam değildir.

2.4.9. B3LYP karma yoğunluk fonksiyoneli teorisi

Hibrit modellerin kullanılmasının en temel sebebi, şu ana kadar türetilmiş bağıntıların sistemleri tam anlamıyla açıklayamamış olmasıdır. Her bağıntının kendi içinde doğru sonuçlar verdiği bir aralık vardır. Örneğin, kinetik enerji için Hartree-Fock (HF) metodu doğru sonuçlar verirken değiş tokuş enerjisi için doğru sonuçlar vermez. Korelasyon enerjisi hesabına gelindiğinde, gelişimi diğerlerinden daha geç olduğu için elde daha az bağıntı vardır. Ancak DFT metotları bu noktada doğru sonuçlar üretirken HF metodu doğru sonuçlar vermemektedir. Bu nedenle her bölgede doğru çalışacak bir model arayışına girişilmiştir. Bu çabanın neticesinde de ortaya hibrit metotlar çıkmıştır. Bu hibrit metotlara DFT'nin varyantları adı verilir. İlk olarak A. Becke, 1993 tarihli makalesinde 3 parametre değişimini açıklamıştır.

Bu Becke'nin 1988 yaptığı çalışmayı birkaç ekleme ile düzeltmesi olarak düşünülebilir. Daha önce geliştirilen değiş tokuş ve korelasyon fonksiyonellerinin performansını geliştirmek için ''Tam Değişim (Exact Exchange)'' teriminin eklenmesini gerektiğini savunmuştur. Çalışmada yeni bir yarı deneysel değiş tokuş ve korelasyon fonksiyoneli tanımlanmıştır. Bu yeni fonksiyonel Tam Değişim bileşenine sahiptir. LSDA ve Gradyent düzeltmeleri ile birleştirilmiştir ve geniş bir veri seti üzerinde test edilmiştir. Bulgulara göre hata payının bundan önceki fonksiyonellere göre oldukça düşük olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Becke, bu yeni fonksiyonelde 3 ana parametreyi kullanarak değiş tokuş ve korelasyon enerjisini daha iyi modellemeyi hedeflemiştir. 3 parametre kullanıldığı için buna Becke'nin 3 Parametreli Değişim Fonksiyoneli (B3) denir. Bu parametreler aşağıda verildiği gibidir;

- Tam Değişim Katkısı
  - HF değiş tokuş enerjisi
  - LSDA değiş tokuş enerjisi belli bir oranda kombine edilmiştir.
- Becke'nin 1988 yılında yayınladığı çalışmadaki Değişim Gradyenti eklenmiştir. Bu ekleme elektron yoğunluğundaki değişimlerin modellenmesi içindir.
- Perdew ve Wang tarafından 1991 yılında geliştirilen korelasyon fonksiyoneli çalışmaya eklenmiştir. Bu etki LSDA'nın eksik kaldığı dinamik korelasyon etkilerini daha iyi açıklamıştır [34].

Böylelikle günümüzde kuantum kimya hesaplamalarının en yaygın fonksiyonellerinden biri olan B3LYP türetilmiş olmuştur.

1994 yılında P. J. Stephens ve ekibinin yayınladığı makalede titreşimsel absorpsiyon ve dairesel dikroizm spektrumlarının hesaplanması için Becke'nin yeni fonksiyoneli kullanılmıştır. Ekip, deneysel verilere de sahip olduğu için bu çalışma esasen yeni fonksiyoneli sınamayı hedeflemiştir. Çalışmanın sonucunda yeni fonksiyonelin geleneksel yöntemlere göre daha başarılı olduğu sonucuna ulaşılmıştır [35].

Bu çalışmada daha önce adı geçen enerjileri özetleyecek olursak;

- Korelasyon Enerjisi Fonksiyonelleri: LYP, VWN

- Kinetik Enerji Fonksiyonelleri: H28, TF27
- Değiş Tokuş Enerjisi Fonksiyonelleri: F30, D30, Becke88

sonuçlarına ulaşırız. Becke'nin geliştirdiği gibi bir karma model bu enerjilerini çeşitli şekillerde kombine ederek yeni bir enerji ifadesi geliştirebilir. Becke'nin önerisi şu şekildedir;

$$E_{Karma}^{XC} = C_{HF}E_{HF}^{X} + C_{DFT}E_{DFT}^{XC} \tag{2.27}$$

Becke BLYP ve B3LYP olmak üzere iki farklı karma model önermiştir. B3LYP modeli deneysel verilerle en iyi uyum sağlayan modeldir.

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^{X} + c_0(E_{HF}^{X} - E_{LDA}^{X}) + c_1\Delta E_{Becke88}^{X} + E_{VWN}^{C} + c_2(E_{LYP}^{C} - E_{VWN}^{C}) \tag{2.28}$$

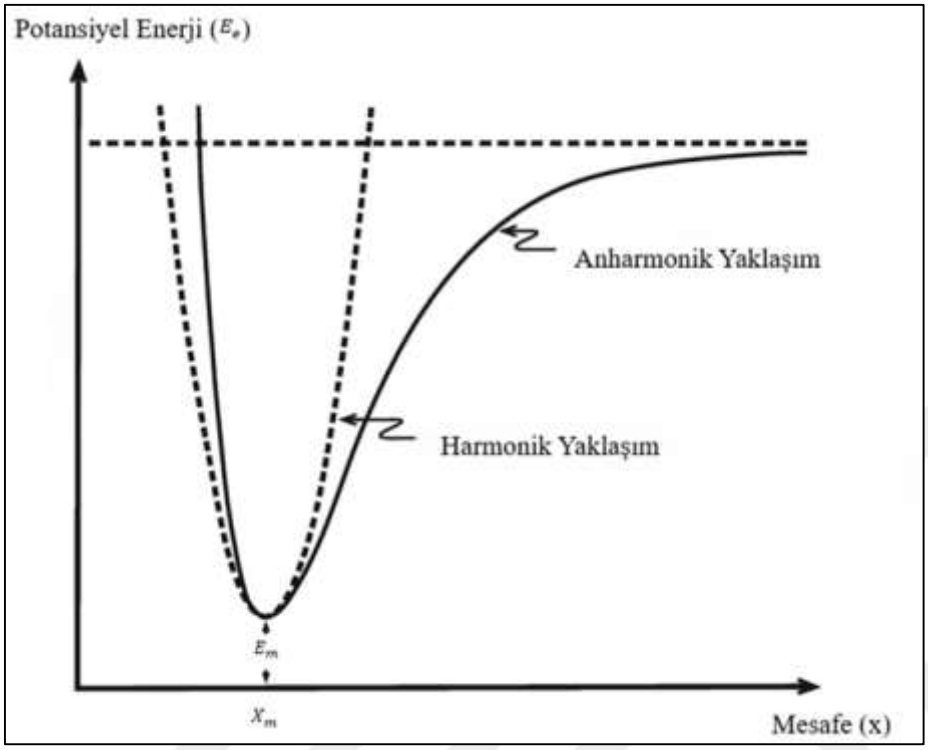
Eş. 2.28 B3LYP modelindeki değiş tokuş ve korelasyon enerji ifadesidir. Görüldüğü üzere daha önce ismi geçen enerji türlerinin bir kısmını barındırmaktadır. O halde B3LYP modeline göre toplam enerji şu şekilde yazılabilmelidir;

$$E_{B3LYP} = E^{T} + E^{V} + E^{J} + E_{B3LYP}^{XC} \tag{2.29}$$

2.5. Geometri Optimizasyonu

Bir molekülün elektron yoğunluğuna bağlı olarak enerjilerini nasıl hesaplandığı geçen bölümlerde tartışılmıştı. Bu bölümde bir molekülün hesaplamaya hazır hale getirilişinin üzerinde duracağız. Tüm paket programlarda hesaplamalar molekül belli bir geometride iken yapılır. Moleküller yüklü taneciklerden meydana geldikleri için molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sistemin toplam enerjisini etkiler. Yüklü cisimler çevresinde bir elektriksel potansiyel oluşturur. Molekül yüklü taneciklerden oluştuğuna göre bir molekülün çevresinde oluşan potansiyellerin toplamına ‘’potansiyel enerji yüzeyi’’ denir. Bu potansiyel enerji yüzeyi cismin geometrisi hakkında bilgi verir. Eğer potansiyel enerji biliniyor ise molekülün denge durumundaki geometrisine karşılık gelen minimum enerjili hali bulunabilir. İşte bu minimum enerjili hali bulma işlemine ‘’geometri optimizasyonu’’ denir.

İki atomlu bir molekül örneği düşünülürse, bu atomlar arasındaki bağ gerilmesine karşılık gelen potansiyel enerjinin mesafeye bağlı grafiği Şekil 2.8'deki gibi verilir [37].



Şekil 2.8. Potansiyel enerjinin mesafeye bağlı değişimi

Grafikte minimum enerji E_m, karşılık geldiği mesafe ise X_m ile gösterilmiştir. Potansiyel enerjinin mesafeye bağımlılığında, harmonik yaklaşımı 17. Yüzyıl fizikçisi Robert Hooke, kendi adıyla bilinen yasası ile açıklamıştır.

$$E = E_m + \frac{1}{2}G(x - x_m)^2 \tag{2.30}$$

Eş. 2.30'da G enerjinin konuma göre 2. mertebeden türevidir ve kuvvet sabiti adını alır. Hooke yasası, çok boyutlu problemlere genişletilirse;

$$E = E_m + \frac{1}{2}\left(\underline{x} - \underline{x}^m\right) + G(\underline{x} - \underline{x}^m) \tag{2.31}$$

şeklini alır. Eş. 2.31'de $(\underline{x} - \underline{x}^m)$ yer değiştirme vektörünü temsil eder. G ise elemanlarını köşegen veya köşegen dışı etkileşen kuvvet sabitlerinin oluşturduğu Hessian Matrisidir [14,25,38].

Geometri optimizasyonunda birden fazla metot vardır. Burada üstünde durduğumuz metot Gradyent Optimizasyonu'nun bir türü olan Newton-Raphson Yöntemi (NR)'dir. Bu yöntemde ikinci türev yani yukarıda ''Hessian Matrisi'' adını verdiğimiz matris kullanılarak optimizasyon yapılır. Bu hesaplama doğru yapıldığı takdirde NR yöntemi çok hızlı bir yakınsama sağlar. Bu anlamda avantajlıdır. Ancak Hessian hesaplamaları büyük sistemlerde oldukça zaman ister. Bu anlamda dezavantajlıdır. Bu sorunu çözmek adına alternatif yöntemler (BFGS, L-BGFS…) geliştirilmiştir. NR yöntemi DFT'de geometri optimizasyonunda, geçiş durumu optimizasyonunda, potansiyel enerji yüzeyi incelemelerinde kullanılır [36].

Kuvvet sabiti G, Eş. 2.30 kullanılarak;

$$\frac{d^2E}{dx^2} = G$$

şeklinde elde edilir. O halde Hessian matrisi aşağıdaki gibi verilebilir [16];

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

NR yöntemi özünde bir fonksiyonun 2. dereceden Taylor Serisine açılmasına dayanır;

$$f(x) \approx f(x_0) + g^T(x - x_0) + \frac{1}{2}(x - x_0)^T H(x - x_0) \qquad (2.32)$$

Burada;

- g gradyent vektörüdür (fonksiyonun 1. türevlerini içerir).
- *H* Hessian Matrisidir (fonksiyonun 2. türevlerini içerir).

Aradığımız kararlı noktalarda türev sıfır olacağı için;

$$(x - x_0) = -H^{-1}g \tag{2.33}$$

Eş. 2.33 şeklini alır [36]. Molekülün geometri optimizasyonunu yapmak minimum enerjili durumları bulmak demek olduğu için bu ilk aşamada gradyent vektörünü bulmak anlamı taşır.

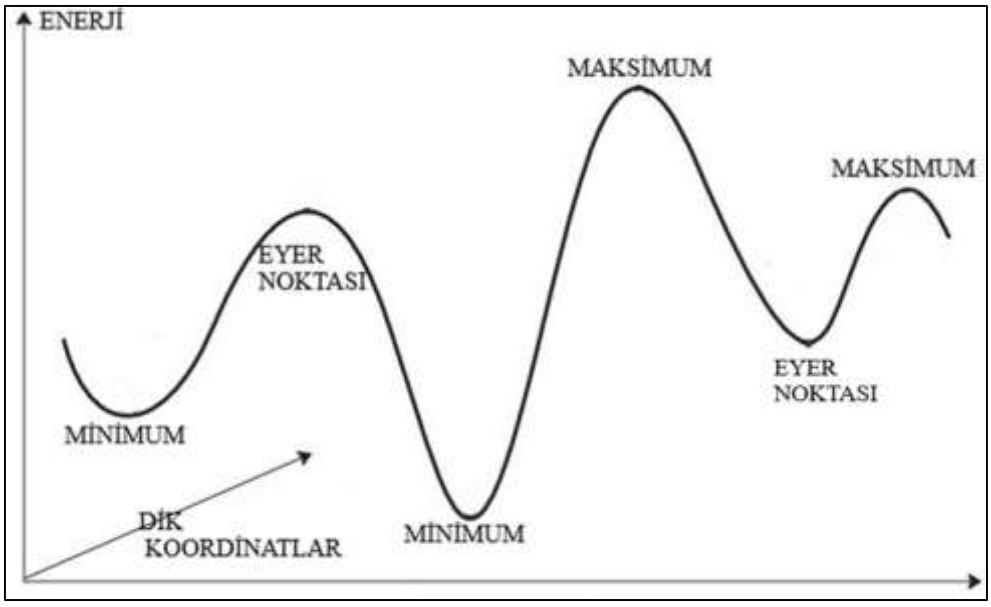
$$\langle g| = g = (\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots) \tag{2.34}$$

İkinci aşamada ise gradyent vektörünün elemanlarının sıfır olduğu noktaları bulmak demektir.

$$\langle g| = (0,0, \dots) \tag{2.35}$$

Bu iki aşama tamamlandığında molekülün minimum enerjili durumunda bulunduğu geometri bulunmuş olur. Bunun anlamı şudur, nasıl ki yüksek bir noktadan serbest bırakılan cisim düşüyor ise (daha düşük enerjili duruma kendiliğinden gitme isteği) molekülünde kararlı durumu budur demektir.

Bir molekülün potansiyel enerjisinin konuma bağlı grafiği çizildiğinde dalgalı bir görünüm elde edilir. Şekil 2.9'da grafik gösterilmiştir [36].



Şekil 2.9. Potansiyel enerji yüzeyi

Farklı minimumlar molekülün farklı konformasyonlarına veya yapısal izomerlerine karşılık gelir. Bir molekülün birden fazla denge durumu olabilir. İki denge durumu arasındaki geçişe, yani bir dengenin minimumu ile diğer dengenin maksimumu arasındaki noktalara ‘’Eyer Noktaları (Saddle Point)’’ adı verilir. Eyer noktaları, iki denge arasındaki geçiş yapılarına karşılık gelir ki bu yapıların geçiş yapısı olduğu frekanslarının negatif oluşundan anlaşılır [38].

2.6. Çizgisel Olmayan Optik Özellikler

Çizgisel olmayan optik özellikler veya Non-Lineer Optik Özellikler (NLO), bir elektromanyetik (EM) dalganın madde ile etkileşmesi sonucu ortaya çıkan ve EM dalganın maddenin optik özelliklerini değiştirdiği durumda ortaya çıkan optik özellikleri ifade eder [41,53,54]. Bir madde elektrik alan içine konulduğunda maddeyi oluşturan atomların çekirdeği ile çevresindeki elektron bulutu farklı yönlere hareket eder. Buna kutuplanma veya polarizasyon denir. Beklendiği üzere, elektrik alan şiddeti arttıkça polarizasyon artar. Bir EM dalga birbirine dik elektrik ve manyetik alanlardan oluşur. Dolayısıyla bir madde EM dalga ile etkileştiği zaman kutuplanması beklenir. Bu noktada elektrik alanın şiddeti belirleyici faktördür. Elektrik alan belli bir eşik değerin altında ise ortamın kırıcılık indisi ve sabit kabul edilir. Bu durumdaki özellikler çizgisel optik özelliklerdir ve dipol moment ile karakterize edilir.

$$\mu = \alpha_{ij} E_j \tag{2.36}$$

Dipol moment ve elektrik alanın bileşenlerinin vektörel gösterimi ikinci mertebeden bir tensör oluşturur. Tensörler, genel olarak bir vektörü başka bir vektöre çeviren matematiksel yapılardır. Skalerler, vektörler ve matrisler gibi yapıları daha genel bir hale getirebilirler. Örneğin, vektörler birinci mertebeden tensörler iken matrisler ikinci mertebeden tensörlerdir [42,51,52]. Bu bilgiye dayanarak dipol moment bir tensör şeklinde yazılabilir;

$$\begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_y \end{pmatrix} \tag{2.37}$$

Polarizebilitenin genel davranışı olarak köşegen dışındaki elemanlar kendi içinde birbirine eşit olur. Dipol momentin bileşenleri;

$$\mu_x = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z$$
$$\mu_y = \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \quad (2.38)$$
$$\mu_z = \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z$$

ile verilir. Buradan $\mu_x = \alpha_{xx}E_x$, $\mu_y = \alpha_{yy}E_y$, $\mu_z = \alpha_{zz}E_z$ yazılabilir [39].

Şiddet bu eşik değerini geçtiği zaman ortaya çizgisel olmayan özellikler çıkmaya başlar [39-41].

Uygulanan elektrik alan altında bir molekülün polarizebilitesi Eş. 2.39 ile verilir;

$$\mu_i = \mu_{i0} + \varepsilon_0\left(\alpha_{ij}^{(1)}E_j + \beta_{ijk}^{(2)}E_jE_k + \gamma_{ijkl}^{(3)}E_jE_kE_l + \cdots\right) i,j,k,l = x,y,z \quad (2.39)$$

Burada;

- μ, molekülün taban durumda dipol momenti
- α_{ij}, polarizebilite tensörü
- β_{ijk}, ikinci mertebeden polarizebilite ya da birinci mertebeden hiperpolarizebilite tensörü
- γ_{ijkl}, ikinci mertebeden hiperpolarizebilite tensörü

olarak adlandırılır [39].

Polarizebilite terimi, bir atomun veya molekülün dış elektrik alan altında ne kadar kutuplandığını açıklayan kavramdır. Atom büyüdükçe, çekirdekten uzak elektron sayısı artar böylelikle polarizebilite terimi büyür. Zayıf alanlar için diğer terimler önemli değildir. Hiperpolarizebilite daha yüksek mertebeden kutuplanmayı ifade eder. Şiddeti büyük elektrik alan altında yalnızca dipol momentin değişimine bakmak yeterli olmaz, quadrupol ve oktopol gibi momentlerin değişimi de önem kazanır. Anizotropik polarizebilite ise, bir molekülün elektriksel özelliklerinin yöne bağlılığı anlamına gelir. Yani molekülün polarizebilitesi farklı yönelimlerde farklı değerler alır. Yüksek mertebeli terimleri hesaba

katan durumlar mikroskobik doğrusal olmayan optik etkileşimleri açıklar ve molekülün elektronik yapısının hassas bir şekilde belirlenmesini sağlar. Ayrıca bu özellikler alanın yön değiştirmesine bağlı olarak da frekansa bağlıdır ve bunlar dinamik özellikler olarak adlandırılır.

Çizgisel olmayan optik özellikler hesaplanırken, ortalama statik polarizebilite, anizotropik polarizebilite ve toplam statik hiperpolarizebilite değerlerine ihtiyaç duyulur. Bunlar sırası ile aşağıdaki gibi verilirler.

- Ortalama Statik Polarizebilite;

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{ii} + \alpha_{jj} + \alpha_{kk}) \tag{2.40}$$

- Anizotropik Polarizebilite;

$$\Delta\alpha = \frac{1}{2}[(\alpha_{ii} - \alpha_{jj)}{}^2 + (\alpha_{ii} - \alpha_{kk})^2 + \left(\alpha_{jj} - \alpha_{kk}\right)^2]^{1/2} \tag{2.41}$$

- Toplam Statik Hiperpolarizebilite;

$$\beta_{top} = [\left(\beta_{iii} + \beta_{ijj} + \beta_{ikk}\right)^2 + \left(\beta_{jjj} + \beta_{jjk} + \beta_{jii}\right)^2 + \left(\beta_{kkk} + \beta_{kii} + \beta_{kjj}\right)^2]^{1/2} \tag{2.42}$$

Bu çalışma kapsamında bu değerler hesaplanmıştır ve ilerleyen bölümlerde verilecektir. Üç boyutta ortalama β değeri için;

$$\beta = \sqrt{(\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2} \tag{2.43}$$

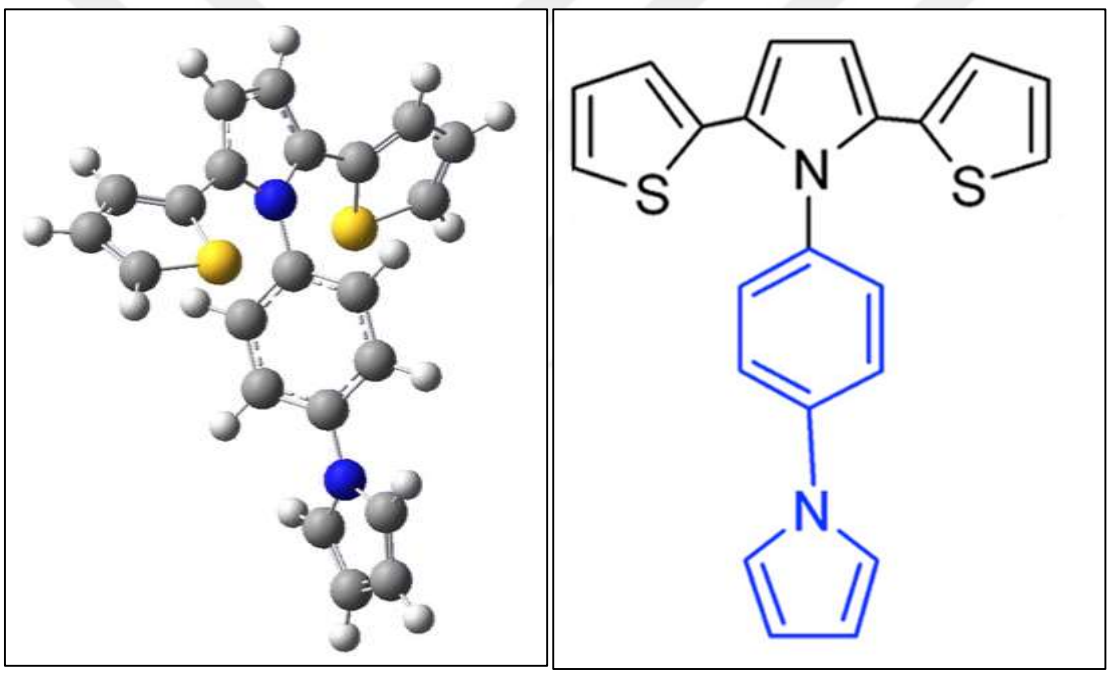
ile verilir [39].

DFT gibi paket programlar optimizasyon ve frekans hesaplarını yaparken burada adı geçen α ve β'nın bileşenlerini hesaplar. Bu bağıntılar kullanılarak istenen özelliğe ulaşılmış olur. Bu çalışma kapsamında bu hesaplamalar yapılmıştır.

3. SNS-Ph-Pyr MOLEKÜLÜ VE BAZI ALT BİRİMLERİNİN ELEKTRONİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

3.1. Materyal

Bu çalışmada (1-(4-(1*H*-pirol-1-il)fenil)-2,5-di(2-tiyenil)-1*H*-pirol) kısaca SNS-Ph-Pyr molekülü ve bazı alt molekülleri incelenmiştir. SNS-Ph-Pyr molekülü 2,5-Di(2-tiyenil)-1*H*-pirol yani SNS grubuna bir fenil ve bir pirol bağlanması ile elde edilen yapıdır. Molekül Şekil 3.1'de verilmiştir [2].



Şekil 3.1. SNS-Ph-Pyr molekülü

SNS-Ph-Pyr molekülü tiyofen, pirol ve benzen (fenil) içerdiği için bu moleküllerin bireysel olarak özelliklerinin bilinmesi önemlidir. Tiyofen ve pirolün kendilerine ve türevlerine ait bilgiler 2.1.6 ve 2.1.7 numaralı bölümlerde anlatılmıştır.

Bu çalışmada, SNS-Ph-Pyr molekülü ve alt molekülleri incelenecektir. 2-(2-tiyenil)pirol (SN), 2,5-Di(2-tiyenil)-1*H*-pirol (SNS), 1-(Fenil)-2,5-di(2-tiyenil)-1*H*-pirol (SNS-Ph) ve sonunda (1-(4-(1*H*-pirol-1-il)fenil)-2,5-di(2-tiyenil)-1*H*-pirol) (SNS-Ph-Pyr) molekülünün

5 farklı konformasyonu için DFT hesaplamaları yapılarak, bağlanan her yeni yapının molekülün tamamını nasıl etkilediğini tartışılacaktır.

3.2. Metot

SNS-Ph-Pyr molekülünün, yapısal, elektronik ve çizgisel olmayan optik özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin (DFT) B3LYP metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Tüm metotlar için 6-31++G(d,p) temel seti kullanılmıştır. Kullanılacak temel sete karar verilirken, çalışacak molekülün yapısına bakmak gerekir. Bu durumda anyonlar, zayıf bağlı sistemler ve Van der Waals etkileşimleri de hesaba katılmış olur. Bu temel set seçilirken hesaplama süresi ve doğruluk oranı dikkate alınmıştır.

Hesaplamalarda kullanılan metot ve temel set GAUSSIAN 03W paket programı içerisinde kodlanmıştır. Bu hesaplamaları yapmak için masaüstü bir bilgisayar yeterli olmaktadır.

3.3. Hesaplamalar

Çalışmada öncelikle (1-(4-(1*H*-pirol-1-il)fenil)-2,5-di(2-tiyenil)-1*H*-pirol) (SNS-Ph-Pyr) molekülü ve alt birimleri için geometri optimizasyonu yapılmıştır. Bunun için molekülün birden fazla konformasyonu üzerinde durulmuştur. En düşük enerjili form bulunduktan sonra aşağıda verilen hesaplamalar yapılmıştır.

- Yapısal Parametreler
  - Bağ Uzunlukları
  - Bağ Açıları
  - Dihedral Açılar
- Elektronik Büyüklükler
  - Elektronik Enerji
  - Dipol Moment
  - Moleküler Orbital Enerji Farkları (HOMO-LUMO)
- Çizgisel ve Çizgisel Olmayan Optik Özellikler
  - Polarizebilite
  - Anizotropik Polarizebilite
  - Hiperpolarizebilite

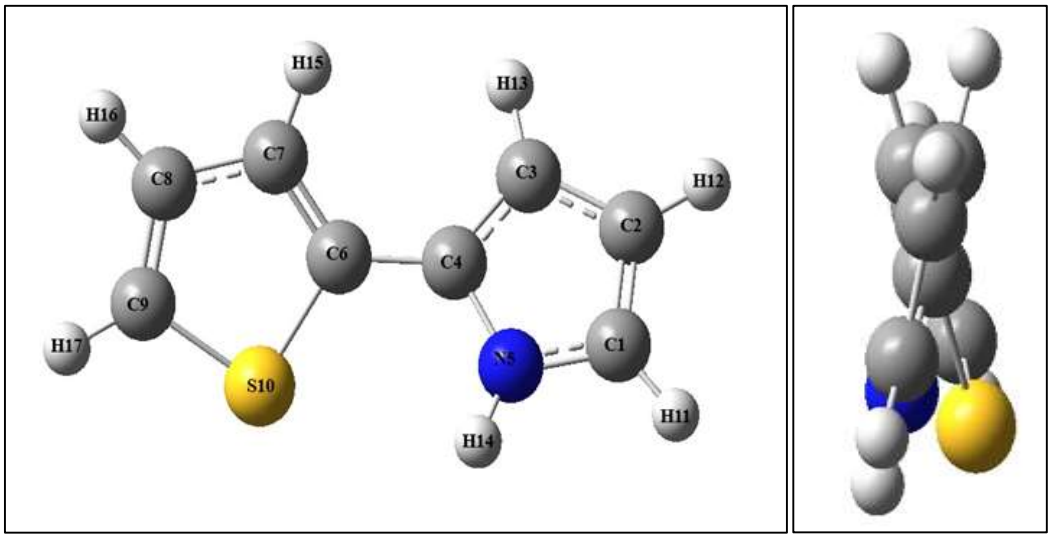
Elde edilen veriler ilerleyen bölümlerde sunulmuştur.

3.3.1. Yapısal parametreler

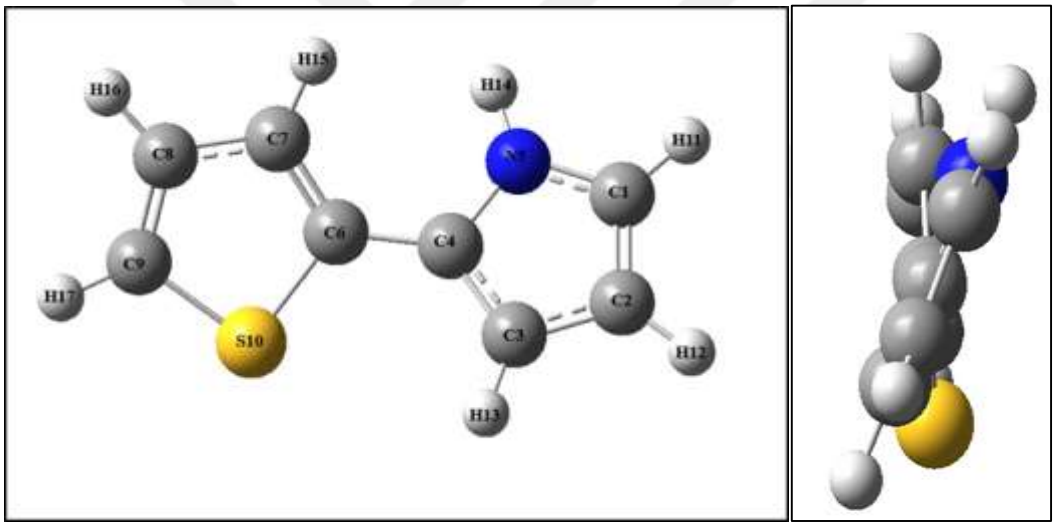
Yapısal parametreler bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılardır. Bağ uzunlukları molekülün stabilitesi yani kararlılığı hakkında bilgi verir. Atomlar arasındaki bağların gücü hakkında fikir edinilmesini sağlar. Bu noktada elde edilen veriler, deneysel X ışını kırınımı verileri ile kıyaslanabilir. Bağ açıları 3 atom arasındaki açıdır. Molekülün genel geometrisi hakkında bilgi verir. Elektron dağılımları bu açıları etkiler. Bu çalışma kapsamında yeni eklenen moleküllerin bu açıları nasıl değiştirdikleri kıyaslanarak elektronların moleküle dağılımları hakkında fikir edinilmeye çalışılmıştır. Dihedral açılar özellikle organik moleküllerde konformasyon analizi için önem taşır. Biyomakromoleküllerde, protein gibi, katlanma yapısını belirler. Özetle bu parametreler, bir molekülün kararlığı, reaktivitesi ve elektron yoğunluğu, elektron dağılımları, elektronik yapısı hakkında bilgiler verir. Bu nedenle bu parametrelerin hesaplanması önem arz eder. Bu başlık altında çalışılan tüm moleküllerin fiziksel parametreleri verilecektir.

2-(2-tiyenil)pirol (SN) molekülü

SN molekülü, bir tiyofenin 2 (α) konumu ile bir pirolün 5 konumunun tekli bağ yapması sonucu oluşur. İki molekül birbirine tekli bağ ile bağlandığında, tek bağ etrafında serbestçe dönebilmektedir. Bu durumda molekülün farklı konformasyonları oluşmaktadır. S10-C6-C4-N5 dihedral açısı değiştirilerek farklı konformasyonlar elde edilebilir. Bu çalışmada SN molekülünün, cis ve trans olmak üzere iki konformasyonu çalışılmıştır. Bu yapıların enerjileri sırasıyla $-2000324{,}4\ kJ/mol$ ve $-2000324{,}5\ kJ/mol$ bulunmuştur. Aralarındaki enerji farkı $0{,}1\ kJ/mol$ olup trans yapı daha kararlıdır. SN molekülünün cis ve trans yapı konformasyonları Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.2. 2-(2-tiyenil)pirol (SN) molekülü - cis yapıda. (önden ve yandan görünüşü)



Şekil 3.3. 2-(2-tiyenil)pirol (SN) molekülü - trans yapıda. (önden ve yandan görünüşü)

SN Molekülünün iki farklı konformasyonuna ait bağ uzunlukları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. SN (cis) ve SN (trans) moleküllerinin bağ uzunlukları

BAĞ ADI	BAĞ UZUNLUKLARI (Å)	
	SN (cis)	SN (trans)
R(C1-C2)	1,3818	1,3817
R(C2-C3)	1,4213	1,4212
R(C3-C4)	1,3902	1,3902

Çizelge 3.1. (devam) SN (cis) ve SN (trans) moleküllerinin bağ uzunlukları

R(C4-N5)	1,3834	1,3829
R(N5-C1)	1,3743	1,3744
R(N5-H14)	1,0087	1,0079
R(C1-H11)	1,0798	1,0798
R(C2-H12)	1,0809	1,0798
R(C3-H13)	1,0808	1,0811
R(C4-C6)	1,4512	1,4509
R(C6-C7)	1,3786	1,3807
R(C7-C8)	1,4264	1,4268
R(C8-C9)	1,3694	1,3694
R(C9-S10)	1,7374	1,7369
R(S10-C6)	1,7576	1,7517
R(C7-H15)	1,0838	1,0847
R(C8-H16)	1,0842	1,0842
R(C9-H17)	1,0838	1,0812

Bağ Açıları ve Dihedral Açılar Çizelge 3.2.'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. SN (cis) ve SN (trans) moleküllerinin bağ açıları

BAĞ AÇILARI	AÇI ÖLÇÜSÜ (°)	
	SN (cis)	SN (trans)
A(N5-C1-C2)	107,74	107,75
A(N5-C1-H11)	121,14	121,14
A(H11-C1-C2)	131,11	131,11
A(C1-C2-H12)	125,80	125,82
A(C1-C2-C3)	107,43	107,40
A(C3-C2-H12)	126,77	126,78
A(H13-C3-C2)	126,92	126,78
A(C4-C3-H13)	125,19	125,31
A(C4-C3-C2)	107,85	107,88
A(C6-C4-C3)	130,57	131,61

Çizelge 3.2. (devam) SN (cis) ve SN (trans) moleküllerinin bağ açıları

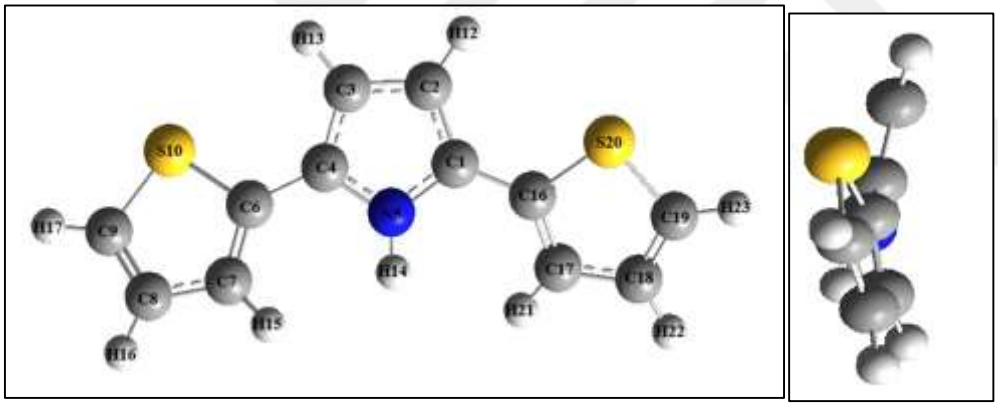
A(C6-C4-N5)	122,62	121,59
A(C3-C4-N5)	106,80	106,79
A(C4-N5-C1)	110,17	110,18
A(C4-N5-H14)	124,57	124,38
A(H14-N5-C1)	125,02	125,17
A(S10-C6-C7)	110,09	110,22
A(C7-C6-C4)	128,28	128,95
A(S10-C6-C4)	121,61	120,82
A(C6-C7-H15)	122,52	123,13
A(C6-C7-C8)	113,50	113,46
A(C8-C7-H15)	123,96	123,35
A(H16-C8-C9)	123,17	123,36
A(H16-C8-C7)	123,74	123,78
A(C9-C8-C7)	113,08	112,85
A(H17-C9-S10)	119,96	119,98
A(H17-C9-C8)	128,68	128,50
A(C8-C9-S10)	111,35	111,51
A(C9-S10-C6)	91,95	91,94
Dihedral Açılar		
A(S15-C10-C4-N5)	-30,31	
A(C7-C6-C4-C3)	-28,96	
A(S10-C6-C1-C2)		-27,08
A(C7-C6-C4-N5)		-25,22

Bulgular;

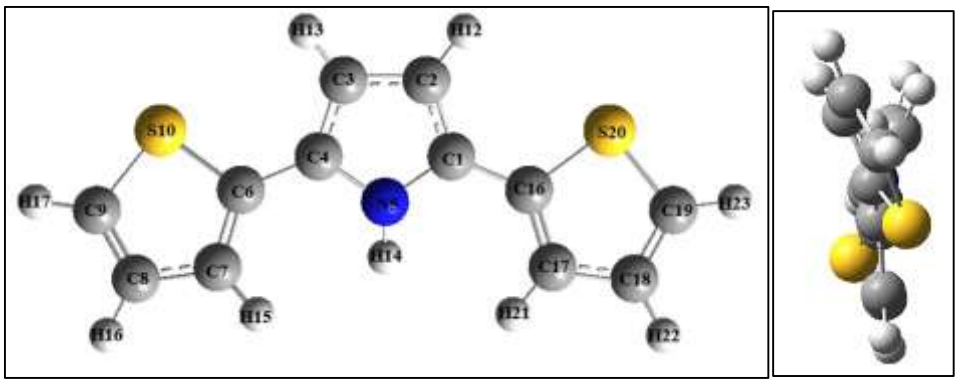
- C1-C2 gibi rezonans durumunda olan yani sürekli olarak tekli ve çiftli olarak değişen bağlar tekli bağ ile ikili bağ uzunluğu arasındaki değerleri almalıdır. Sonuçlar buna uygundur. Ayrıca N atomunun çevresindeki karbonların bağ uzunlukları değişmemiştir.
- Molekül içi açı değerlerinde ciddi bir kayma gözlenmemiştir. Dihedral açıda 3 derecelik bir fark gözlenmiştir.

2,5-Di(2-tiyenil)-1*H*-pirol (SNS) Molekülü

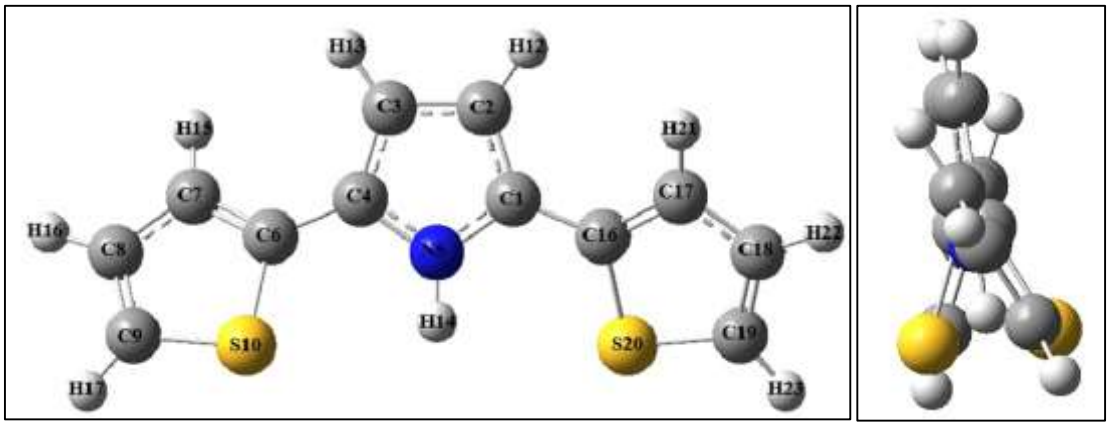
SNS Molekülü, bir SN molekülünü oluşturan pirolün 2 (α) konumundan bir tiyofenin 5 konumunun tekli bağ yapması sonucu oluşan moleküldür. Bu molekül çalışmaya konu olan molekülün üst zincir kısmını oluşturur. Bu çalışma kapsamında SNS molekülünün 4 farklı konformasyonu araştırılmıştır. Bu konformasyonlarda 1 adet cis, piroller arası açının (S10-C6-C16-C3) $\theta = 0°$ ve (S10-C6-C4-N5) $\theta = 90°$ olduğu 2 trans, piroller arası açının 180 olduğu bir ters konformasyon olmak üzere toplam 4 yapı araştırılmıştır. Bu konformasyonların enerjileri cis için $-3449017{,}3\ kJ/mol$, $\theta = 0°$ trans için $-3449018{,}61\ kJ/mol$, $\theta = 90°$ trans için $-3449018{,}1\ kJ/mol$ ve $\theta = 180°$ ters için $-3449018{,}60\ kJ/mol$ bulunmuştur. En kararlı form ters yapıdır. SNS molekülünün konformasyonları Şekil 3.4, Şekil 3.5, Şekil 3.6. ve Şekil 3.7'de gösterilmiştir. (Açı değerleri giriş verileridir.)



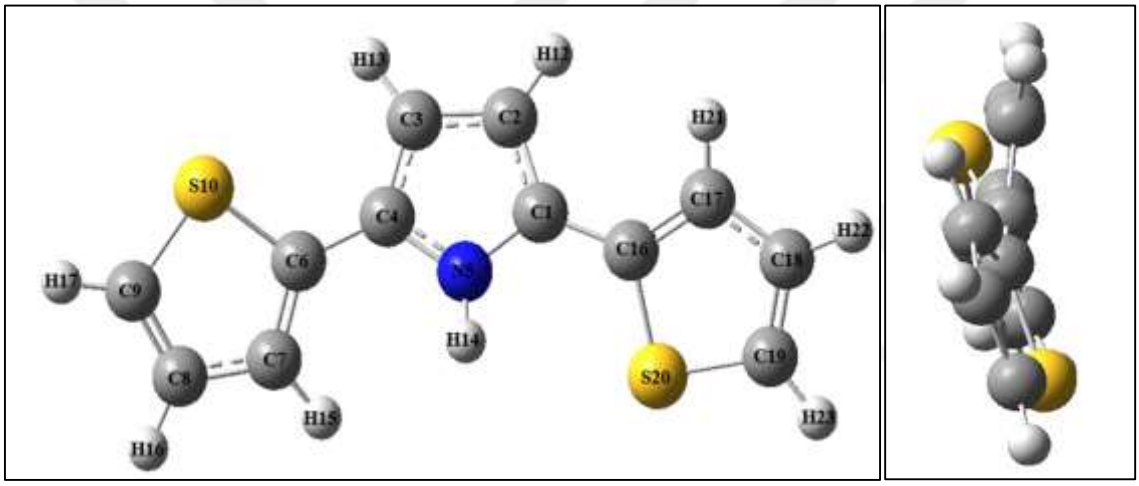
Şekil 3.4. 2,5-Di(2-tiyenil)-1*H*-pirol (SNS) molekülü – trans (θ=0°) yapıda. (önden ve yandan görünüşü)



Şekil 3.5. 2,5-Di(2-tiyenil)-1*H*-pirol (SNS) molekülü - trans (θ=90°) yapıda (önden ve yandan görünüşü)



Şekil 3.6. 2,5-Di(2-tiyenil)-1*H*-pirol (SNS) molekülü – cis yapıda. (önden ve yandan görünüşü)



Şekil 3.7. 2,5-Di(2-tiyenil)-1*H*-pirol (SNS) molekülü – ters (θ=180°) yapıda. (önden ve yandan görünüşü)

SNS Molekülünün dört farklı konformasyonuna ait bağ uzunlukları Çizelge 3.3.'te verilmiştir.

Çizelge 3.3. SNS (cis), SNS (trans ($\theta = 0°$)), SNS (trans ($\theta = 90°$)) ve SNS (ters ($\theta = 180°$) moleküllerinin bağ uzunlukları

BAĞ ADI	BAĞ UZUNLUKLARI (Å)			
	SNS (cis)	SNS (trans $\theta = 0°$)	SNS (trans $\theta = 90°$)	SNS (ters $\theta = 180°$)
R(C1-C2)	1,3927	1,3918	1,3925	1,3919
R(C2-C3)	1,4141	1,4152	1,4143	1,4152
R(C3-C4)	1,3927	1,3918	1,3925	1,3920
R(C4-N5)	1,3813	1,3819	1,3807	1,3818
R(N5-C1)	1,3813	1,3819	1,3807	1,3823

Çizelge 3.3. (devam) SNS (cis), SNS (trans ($\theta = 0°$)), SNS (trans ($\theta = 90°$)) ve SNS (ters ($\theta = 180°$) moleküllerinin bağ uzunlukları

R(C2-H12)	1,0806	1,0810	1,0809	1,0806
R(C3-H13)	1,0806	1,0810	1,0809	1,0810
R(N5-H14)	1,0096	1,0084	1,0079	1,0091
R(C4-C6)	1,4488	1,4483	1,4485	1,4484
R(C6-C7)	1,3797	1,3816	1,3816	1,3815
R(C7-C8)	1,4254	1,4260	1,4261	1,4260
R(C8-C9)	1,3698	1,3696	1,3695	1,3697
R(C9-S10)	1,7371	1,7365	1,7365	1,7366
R(S10-C6)	1,7570	1,7520	1,7522	1,7519
R(C7-H15)	1,0838	1,0847	1,0848	1,0846
R(C8-H16)	1,0842	1,0841	1,0841	1,0841
R(C9-H17)	1,0811	1,0812	1,0812	1,0812
R(C1-C16)	1,4488	1,4483	1,4485	1,4486
R(C18-C19)	1,3697	1,3697	1,3695	1,3698
R(C17-C18)	1,4253	1,4260	1,4261	1,4256
R(C16-C17)	1,3797	1,3816	1,3816	1,3797
R(S20-C16)	1,7570	1,7520	1,7522	1,7572
R(C19-S20)	1,7371	1,7366	1,7365	1,7372
R(C17-H21)	1,0838	1,0812	1,0848	1,0838
R(C18-H22)	1,0842	1,0841	1,0841	1,0842
R(C19-H23)	1,0811	1,0812	1,0812	1,0811

Bağ Açıları ve Dihedral Açılar Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Çizelge 3.4. SNS (cis), SNS (trans ($\theta = 0°$)), SNS (trans ($\theta = 90°$)) ve SNS (ters ($\theta = 180°$) moleküllerinin bağ açıları ve dihedral açılar

BAĞ AÇILARI	AÇI ÖLÇÜSÜ (°)			
	SNS (cis)	SNS (trans $\theta = 0°$)	SNS (trans $\theta = 90°$)	SNS (ters $\theta = 180°$)
A(S20-C19-H23)	119,91	119,94	119,94	119,93
A(S20-C19-C18)	111,36	111,57	111,55	111,39
A(H23-C19-C18)	128,72	128,49	128,51	128,68
A(C19-C18-C17)	113,10	112,86	112,86	113,09
A(C17-C18-H22)	123,73	123,78	123,77	123,73
A(C19-C18-H22)	123,17	123,36	123,37	123,17
A(C16-C17-C18)	113,48	113,42	113,45	113,46
A(C16-C17-H21)	122,60	123,14	123,29	122,59
A(H21-C17-C18)	123,90	123,39	123,21	123,93
A(C1-C16-C17)	128,08	128,91	129,00	128,22
A(C1-C16-S20)	121,80	120,83	120,79	121,64
A(S20-C16-C17)	110,10	110,26	110,21	110,13
A(C16-S20-C19)	91,95	91,89	91,92	91,92
A(C2-C1-C16)	130,31	131,52	131,43	130,50
A(N5-C1-C16)	122,91	121,62	121,79	122,64
A(N5-C1-C2)	106,77	106,86	106,77	106,86

Çizelge 3.4. (devam) SNS (cis), SNS (trans ($\theta = 0°$)), SNS (trans ($\theta = 90°$)) ve SNS (ters ($\theta = 180°$) moleküllerinin bağ açıları ve dihedral açılar

A(C3-C2-H12)	126,82	126,70	126,71	126,81
A(H12-C2-C1)	125,25	125,36	125,37	125,26
A(C3-C2-C1)	107,92	107,90	107,91	107,88
A(H13-C3-C4)	125,26	125,36	125,37	125,34
A(H13-C3-C2)	126,81	126,70	126,71	126,68
A(C4-C3-C2)	107,92	107,90	107,91	107,93
A(C6-C4-C3)	130,32	131,52	131,43	131,57
A(C6-C4-N5)	122,91	121,62	121,79	121,59
A(C3-C4-N5)	106,77	106,86	106,77	106,84
A(C4-N5-C1)	110,61	110,48	110,64	110,49
A(C4-N5-H14)	124,70	124,20	12468	124,08
A(H14-N5-C1)	124,70	124,20	124,68	124,39
A(C7-C6-C4)	128,08	128,91	129,00	128,83
A(C7-C6-S10)	110,10	110,26	110,21	110,27
A(S10-C6-C4)	121,81	120,83	120,79	120,89
A(H15-C7-C6)	122,60	123,14	123,29	123,15
A(C8-C7-H15)	123,90	123,39	123,21	123,39
A(C8-C7-C6)	113,48	113,42	113,45	113,40
A(H16-C8-C7)	123,73	123,78	123,77	123,76
A(H16-C8-C9)	123,17	123,78	123,37	123,35
A(C9-C8-C7)	113,10	112,86	112,86	112,87
A(H17-C9-C8)	128,71	128,49	128,51	128,50
A(H17-C9-S10)	119,92	119,94	119,94	119,95
A(C8-C9-S10)	111,36	111,57	111,55	111,55
A(C9-S10-C6)	91,95	91,89	91,92	91,89
Dihedral Açılar				
A(S20-C16-C1-N5)	26,41			
A(N5-C4-C6-S10)	26,40			
A(C7-C6-C4-C3)	25,25			
A(C2-C1-C16-C17)	25,27			
A(C7-C6-C4-N5)		-23,42		
A(S10-C6-C4-C3)		-24,94		
A(C2-C1-C16-S20)		24,93		
A(N5-C1-C16-C17)		23,41		
A(C2-C1-C16-S20)			23,75	
A(N5-C1-C16-C17)			22,03	
A(S10-C6-C4-C3)			23,75	
A(C7-C6-C4-N5)			22,02	
A(S10-C6-C4-C3)				-25,41
A(C7-C6-C4-N5)				-23,53
A(C2-C1-C16-C17)				26,39
A(N5-C1-C16-S20)				27,54

Bulgular;

- Molekülün C4-N5-H14 ve H14-N5-C1 açıları ters konformasyon dışında tüm konformasyonlarda aynıdır. Bunun sebebi ilk 3 konformasyonda azotun çevresi aynı iken

ters konformasyonda çevrede değişiklik olmuştur. Giriş bölümünde bahsi geçen, kükürdün elektronegativitesi bu duruma sebep olmaktadır.

- Çizelge 3.5.'te bu çalışma kapsamında elde edilen veriler ile Kart ve arkadaşlarının 2014 yılında B3LYP varyantının 6-31G(d) temel setini kullanarak yaptığı çalışmadan [44]. 2,5-Di(2-tiyenil)-1*H*-pirol (SNS) Molekülü için elde edilen veriler kıyaslanmıştır.

Çizelge 3.5. Kart ve ark. (2014) - bu çalışmanın karşılaştırması

Özellik	Kart ve ark. (2014)	Bu Çalışma
Bağ Uzunluğu (Å)	(C4-S5) – 1,758	(C16-S20) – 1,757
Bağ Uzunluğu (Å)	(C12-C4) – 1,449	(C1-C16) – 1,449
Bağ Uzunluğu (Å)	(C12-N13) – 1,390	(C1-N5) – 1,381
Bağ Uzunluğu (Å)	(C9-N13) – 1,395	(C4-N5) – 1,381
Bağ Uzunluğu (Å)	(C9-C19) – 1,453	(C4-C6) – 1,449
Bağ Uzunluğu (Å)	(C19-S20) – 1,760	(C6-S10) – 1,757
Dihedral Açı (°)	(C3-C4-C12-C11) – (-17,2)	(C17-C16-C1-C2) – (25,27)
Dihedral Açı (°)	(S5-C4-C12-N13) – (-21,9)	(S20-C16-C1-N5) – (26,41)
Dihedral Açı (°)	(C10-C9-C19-C18) – (-39,1)	(C3-C4-C6-C7) – (25,25)
Dihedral Açı (°)	(N13-C9-C19-S20) – (-49,7)	(N5-C4-C6-S10) – (26,40)
Bağ Açısı (°)	(N13-C12-C4) – 125,4	(N5-C1-C16) – 122,9
Bağ Açısı (°)	(N13-C9-C19) – 125,2	(N5-C4-C6) – 122,9

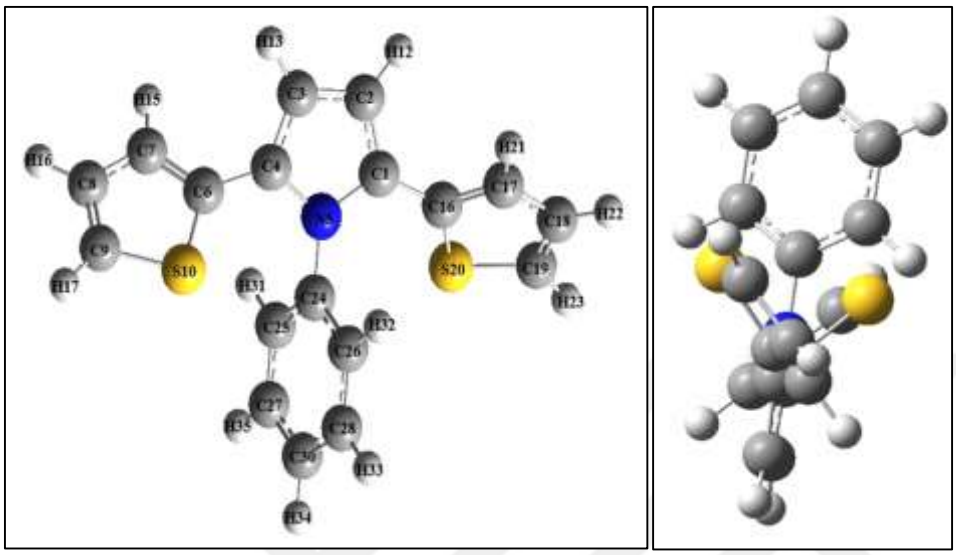
Kart ve arkadaşlarının yaptığı çalışma ile bu çalışmadan elde edilen sonuçlar oldukça yakındır. Üzerinde durulması gereken önemli hususlar şu şekilde sıralanabilir.

1. Çizelge 3.5.'de verilen bağ açıları bu çalışmada aynı iken referans çalışmada ise 0,2° farklıdır. Bunun sebebi çalışılan moleküllerin çevresidir. Kart ve arkadaşlarının çalışmasında SNS zincirine bağlanan molekül ile bu çalışmadaki molekül farklıdır.
2. Bağ uzunluklarında benzer asimetri Kart ve arkadaşlarının çalışmasında görülmektedir. Bu çalışmada Çizelge 3.5.'de verilen bağ uzunlukları aynı iken referans çalışmada 0,005 Å farklılık vardır.
3. Dihedral açılara gelindiğinde farklar oldukça büyüktür. Bunun sebebi sterik etkiler ile açıklanabilir. Sterik etkiler, molekülün çevresi ile elektrostatik etkileşmesini içerir. Kararlı durum geometrisi bu etkilere oldukça açıktır.

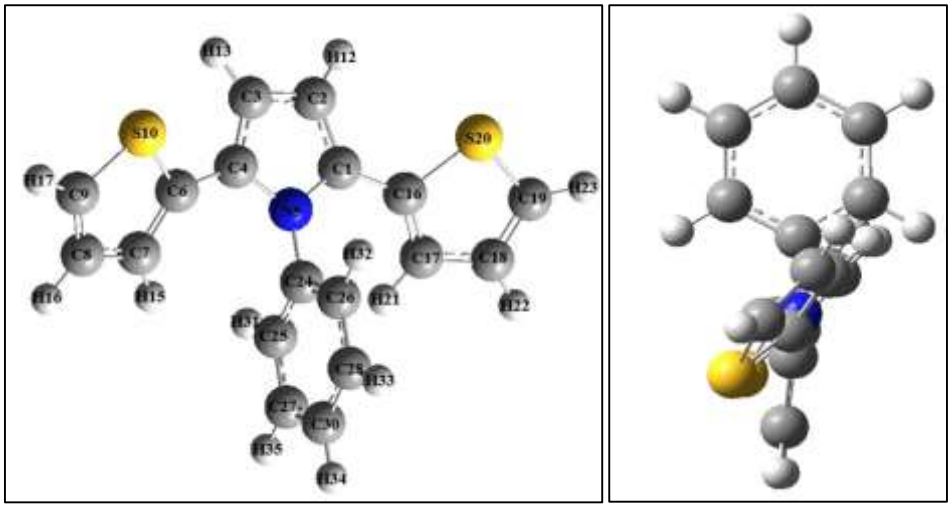
<u>1-(Fenil)-2,5-di(2-tiyenil)-1*H*-pirol (SNS-Ph) molekülü</u>

2,5-Di(2-tiyenil)-1*H*-pirol (SNS) zincirine bir fenil bağlanarak elde edilen bu molekülün cis ve trans olmak üzere iki konformasyonu için hesaplamalar yapıldı. Cis yapı için enerji

$-4055435{,}5\ kJ/mol$ ve trans yapı için enerji $-4055434{,}2\ kJ/mol$ bulundu. Aralarındaki fark $1{,}3\ kJ/mol$ olup cis yapı daha kararlıdır. SNS-Ph (cis) ve SNS-Ph (trans) molekülleri Şekil 3.8. ve Şekil 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.8. 1-(Fenil)-2,5-di(2-tiyenil)-1*H*-pirol (SNS-Ph) molekülü – cis yapıda. (önden ve yandan görünüşü)



Şekil 3.9. 1-(Fenil)-2,5-di(2-tiyenil)-1*H*-pirol (SNS-Ph) molekülü - trans yapıda. (önden ve yandan görünüşü)

SNS-Ph Molekülünün iki farklı konformasyonuna ait bağ uzunlukları Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6. SNS-Ph (cis) ve SNS-Ph (trans) moleküllerinin bağ uzunlukları

BAĞ ADI	BAĞ UZUNLUKLARI (Å)	
	SNS-Ph (cis)	SNS-Ph (trans)
R(C1-C2)	1,3887	1,3898
R(C2-C3)	1,4123	1,4099
R(C3-C4)	1,3887	1,3899
R(C4-N5)	1,3949	1,3970
R(N5-C1)	1,3949	1,3970
R(C2-H12)	1,0807	1,0809
R(C3-H13)	1,0807	1,0809
R(C4-C6)	1,4579	1,4556
R(C6-C7)	1,3798	1,3802
R(C7-C8)	1,4255	1,4260
R(C8-C9)	1,3703	1,3698
R(C9-S10)	1,7336	1,7336
R(S10-C6)	1,7571	1,7580
R(C9-H17)	1,0816	1,0814
R(C8-H16)	1,0842	1,0843
R(C7-H15)	1,0841	1,0817
R(C1-C16)	1,4579	1,4556
R(C16-C17)	1,3798	1,3802
R(C17-C18)	1,4255	1,4260
R(C18-C19)	1,3703	1,3698
R(C19-S20)	1,7336	1,7336
R(S20-C16)	1,7571	1,7580
R(C17-H21)	1,0841	1,0817
R(C18-H22)	1,0842	1,0843
R(C19-H23)	1,0816	1,0814
R(N5-C24)	1,4332	1,4360
R(C24-C26)	1,3982	1,3967
R(C26-C28)	1,3958	1,3968
R(C28-C30)	1,3978	1,3975
R(C30-C27)	1,3978	1,3981
R(C27-C25)	1,3958	1,3967
R(C25-C24)	1,3982	1,3978
R(C25-H31)	1,0851	1,0862
R(C27-H35)	1,0859	1,0861
R(C30-H34)	1,0860	1,0859
R(C28-H33)	1,0859	1,0858
R(C26-H32)	1,0851	1,0852

Bağ Açıları ve Dihedral Açılar Çizelge 3.7'de verilmiştir

Çizelge 3.7. SNS-Ph (cis) ve SNS-Ph (trans) moleküllerinin bağ açıları

BAĞ AÇILARI	AÇI ÖLÇÜSÜ (°)	
	SNS-Ph (cis)	SNS-Ph (trans)
A(S20-C19-H23)	119,90	120,13
A(S20-C19-C18)	111,68	111,41
A(C18-C19-H23)	128,40	128,45
A(C17-C18-C19)	112,70	113,02
A(C17-C18-H22)	123,87	123,59
A(C19-C18-H22)	123,42	123,38
A(C16-C17-C18)	113,73	113,57
A(C16-C17-H21)	122,20	123,16
A(H21-C17-C18)	124,06	123,26
A(C1-C16-S20)	123,81	118,32
A(C1-C16-C17)	125,95	131,77
A(S20-C16-C17)	109,96	109,89
A(C16-S20-C19)	91,93	92,09
A(N5-C1-C2)	107,48	107,39
A(N5-C1-C16)	125,24	124,74
A(C2-C1-C16)	127,27	127,85
A(C3-C2-C1)	108,02	108,12
A(C3-C2-H12)	127,25	126,93
A(H12-C2-C1)	124,71	124,90
A(H13-C3-C4)	124,71	124,90
A(H13-C3-C2)	127,25	126,93
A(C4-C3-C2)	108,02	108,12
A(C6-C4-C3)	127,27	127,85
A(C6-C4-N5)	125,24	124,74
A(C3-C4-N5)	107,48	107,39
A(C4-N5-C1)	109,00	108,97
A(C4-N5-C24)	125,50	125,11
A(C24-N5-C1)	125,50	125,11
A(C7-C6-C4)	125,95	131,77
A(C7-C6-S10)	109,96	109,89
A(S10-C6-C4)	123,81	118,32
A(C8-C7-C6)	113,73	113,57
A(H15-C7-C6)	124,06	123,16
A(C8-C7-H15)	122,20	123,26
A(H16-C8-C7)	123,87	123,59
A(C9-C8-H16)	123,42	123,38
A(C9-C8-C7)	112,70	113,02
A(H17-C9-C8)	128,40	128,45
A(H17-C9-S10)	119,90	120,13
A(C8-C9-S10)	111,68	111,41
A(C9-S10-C6)	91,93	92,08
A(C26-C24-N5)	119,79	119,59
A(N5-C24-C25)	119,79	120,10
A(C26-C24-C25)	120,42	120,31
A(C24-C25-H31)	119,47	119,37

Çizelge 3.7. (devam) SNS-Ph (cis) ve SNS-Ph (trans) moleküllerinin bağ açıları

A(C24-C25-C27)	119,65	119,80
A(C27-C25-H31)	120,88	120,83
A(C30-C27-C25)	120,19	120,07
A(C30-C27-H35)	120,18	120,19
A(C25-C27-H35)	119,64	119,74
A(C28-C30-C27)	119,91	119,91
A(H34-C30-C27)	120,05	120,03
A(C28-C30-H34)	120,05	120,03
A(H33-C28-C30)	120,18	120,15
A(H33-C28-C26)	119,63	119,67
A(C26-C28-C30)	120,19	120,18
A(H32-C26-C28)	120,88	120,93
A(H32-C26-C24)	119,47	119,34
A(C28-C26-C24)	119,65	119,73
Dihedral Açılar		
A(C7-C6-C4-C3)	41,75	
A(S10-C6-C4-N5)	47,79	
A(C2-C1-C16-C17)	41,75	
A(N5-C1-C16-S20)	47,79	
A(C1-N5-C24-C26)	67,48	
A(C4-N5-C24-C25)	67,48	
A(S10-C6-C4-C3)		32,88
A(C7-C6-C4-N5)		36,50
A(C2-C1-C16-S20)		-32,88
A(N5-C1-C16-C17)		-36,50
A(C4-N5-C24-C25)		84,28
A(C1-N5-C24-C26)		95,71

Bulgular;

- Bağ uzunluklarında kayda değer bir değişiklik gözlemlenmemiştir.
- Benzenin iç açıları herhangi bir moleküle bağlı değil iken 120° olarak alınır. Programda benzen, B3LYP varyantının 6-31G++(d,p) temel seti ile optimize edildiğinde bu değere ulaşılmaktadır. Ancak bu molekülde açıların 0,5 derece kadar kaydığını gözlemlenmiştir.
- R(S10-C6), SNS-cis yapı ile yakın değerlerdedir. Diğer SNS konformasyonları ile SNS-Ph konformasyonları arasında bu bağ uzunluğu değeri 0,005 Å kadar uzamıştır. Bu uzamanın sebebi moleküle eklenen fenildir. Fenilin bölgedeki konjugasyon etkisi bu uzamaya sebep olmuştur.
- R(N5-C4) bağında cis ve trans yapı arasında 0,003 Å uzama görülmüştür. SNS konformasyonları ile SNS-Ph konformasyonları arasında aynı bağda 0,003 Å değişiklik vardır. Bu etkinin sebebi bağlanan fenilin molekülün çevresini değiştirmesidir.

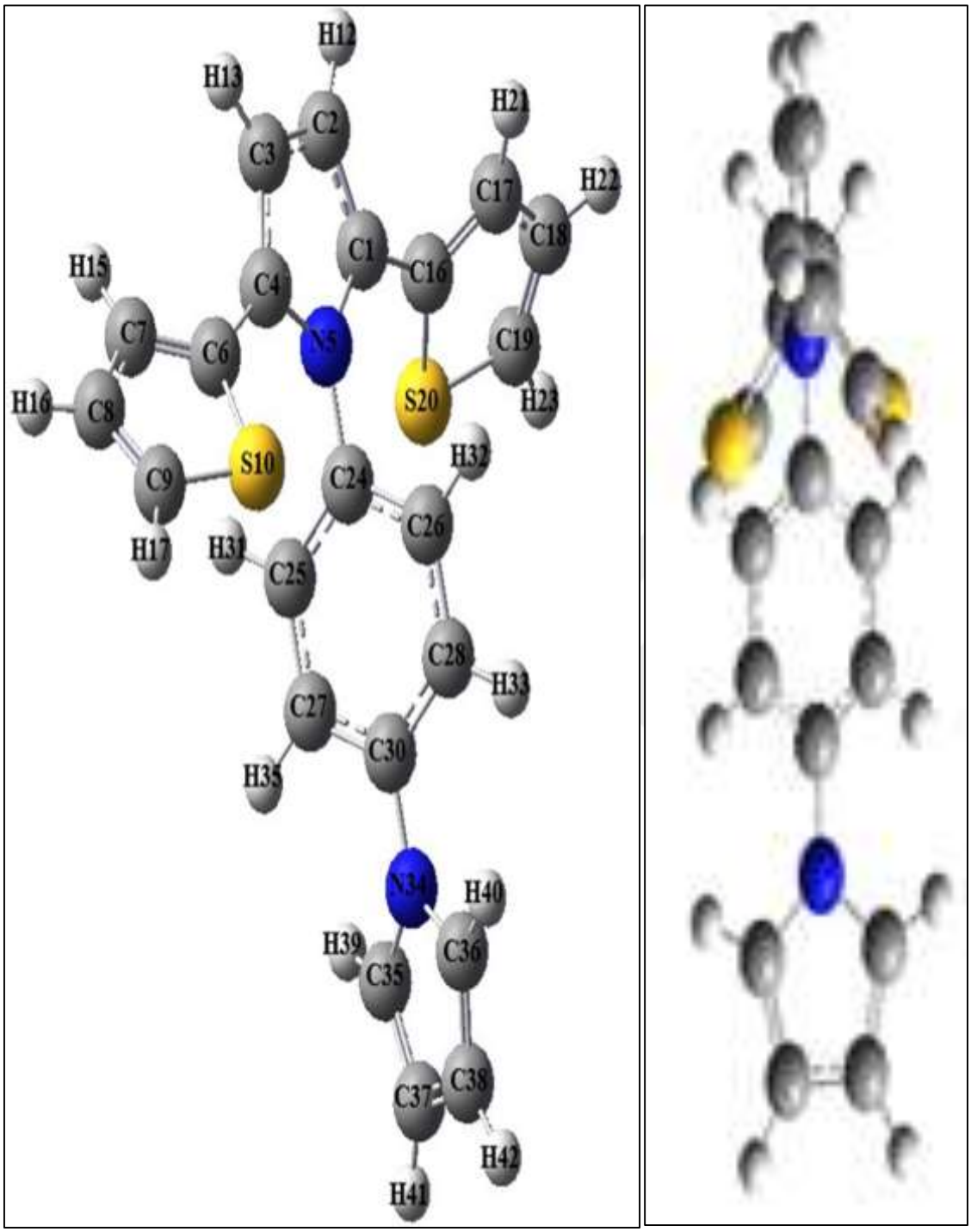
- Dihedral açılara gelindiğinde SNS konformasyonlarında açı değerleri $20°$ mertebesindedir. SNS-Ph konformasyonlarında bu açı değerleri $30 - 40°$ bandına çıkmıştır. Bunun sebebi bağlanan fenilin sterik etkisidir. Fenilin moleküle eklenmesi çizelgeden görüldüğü üzere bağlarda uzamalara sebep olmuştur. Bu durum sterik etkiler sebebiyle gelişmiştir.

(1-(4-(1*H*-pirol-1-il)fenil)-2,5-di(2-tiyenil)-1*H*-pirol) (SNS-Ph-Pyr) Molekülü

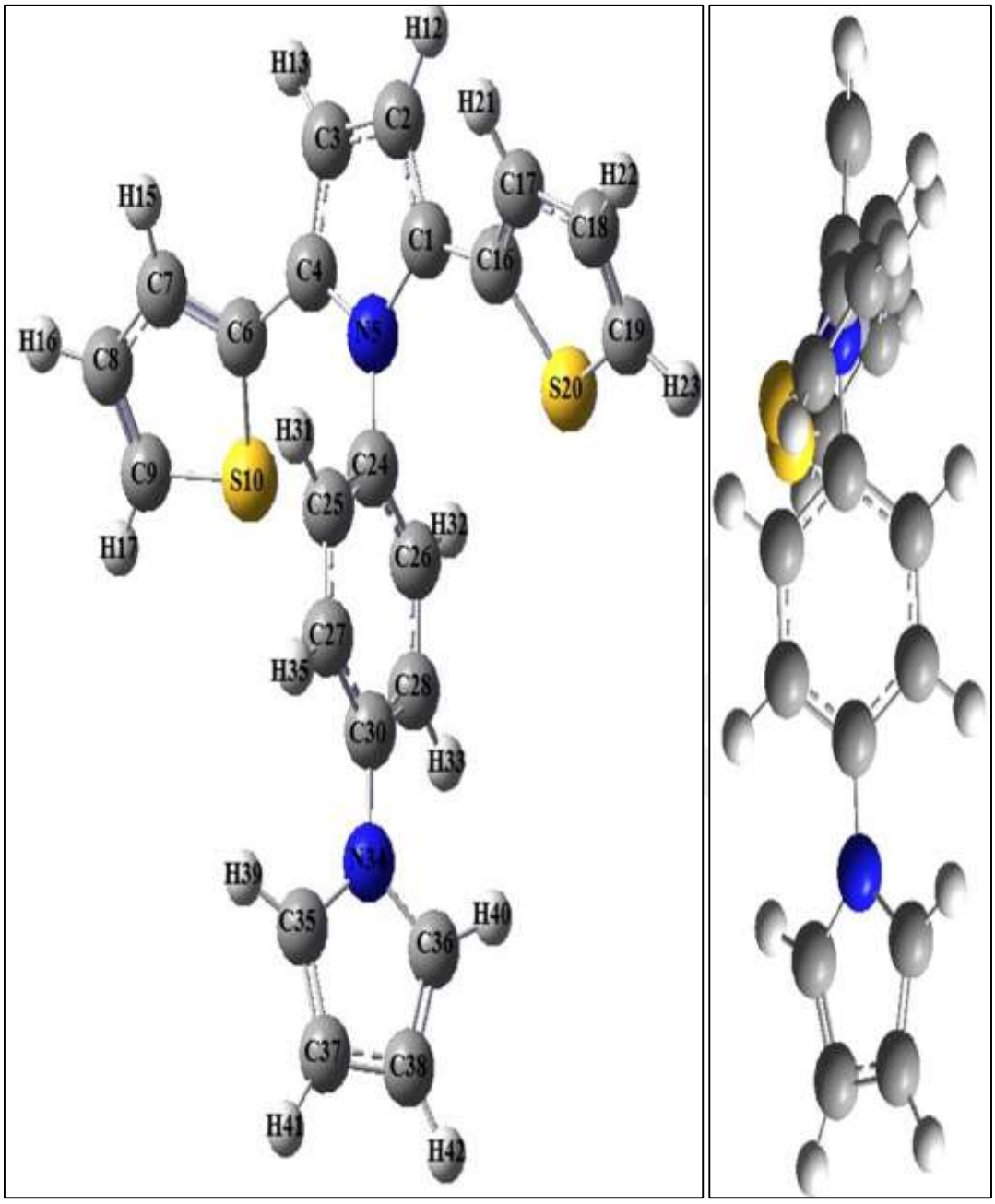
Bu çalışma kapsamında özelliklerinin belirlenmesi hedeflenen nihai molekül (1-(4-(1*H*-pirol-1-il)fenil)-2,5-di(2-tiyenil)-1*H*-pirol) (SNS-Ph-Pyr) molekülüdür. Bu başlık altında bahsi geçen bu molekülün 5 farklı konformasyonu için hesaplamalar yapıldı. Yapılan hesaplamalarda en düşük enerjili forma karar verilerek diğer moleküller ile aralarındaki farklar incelendi. Konformasyonlar, Şekil 3.10, Şekil 3.11, Şekil 3.12, Şekil 3.13. ve Şekil 3.14'te gösterilmiştir. Oluşturulan konformasyonlar arasındaki farklar şu şekildedir;

- Konformasyon 1'de pirol molekülleri arasında giriş verisinde $90°$ açı vardır ve aynı yöne bakmaktadır. Enerjisi $-4603955{,}0\ kJ/mol$ bulunmuştur.
- Konformasyon 2'de pirol molekülleri arasında giriş verisinde $0°$ açı vardır ve aynı yöne bakmaktadır. Enerjisi $-4603951{,}9\ kJ/mol$ bulunmuştur.
- Konformasyon 3'te pirol molekülleri ile tiyofen molekülü birbirine ters olacak şekilde konumlandırılmıştır ve piroller arasında giriş verisinde $90°$ açı vardır. Enerjisi $-4603957{,}3\ kJ/mol$ bulunmuştur.
- Konformasyon 4'te pirol molekülleri ile tiyofen molekülü birbirine ters olacak şekilde konumlandırılmıştır ve piroller arasında giriş verisinde $0°$ açı vardır. Enerjisi $-4603953{,}1\ kJ/mol$ bulunmuştur.
- Konformasyon 5'te piroller arasında giriş verisinde $180°$ açı vardır. Enerjisi $-4603952{,}6\ kJ/mol$ bulunmuştur.

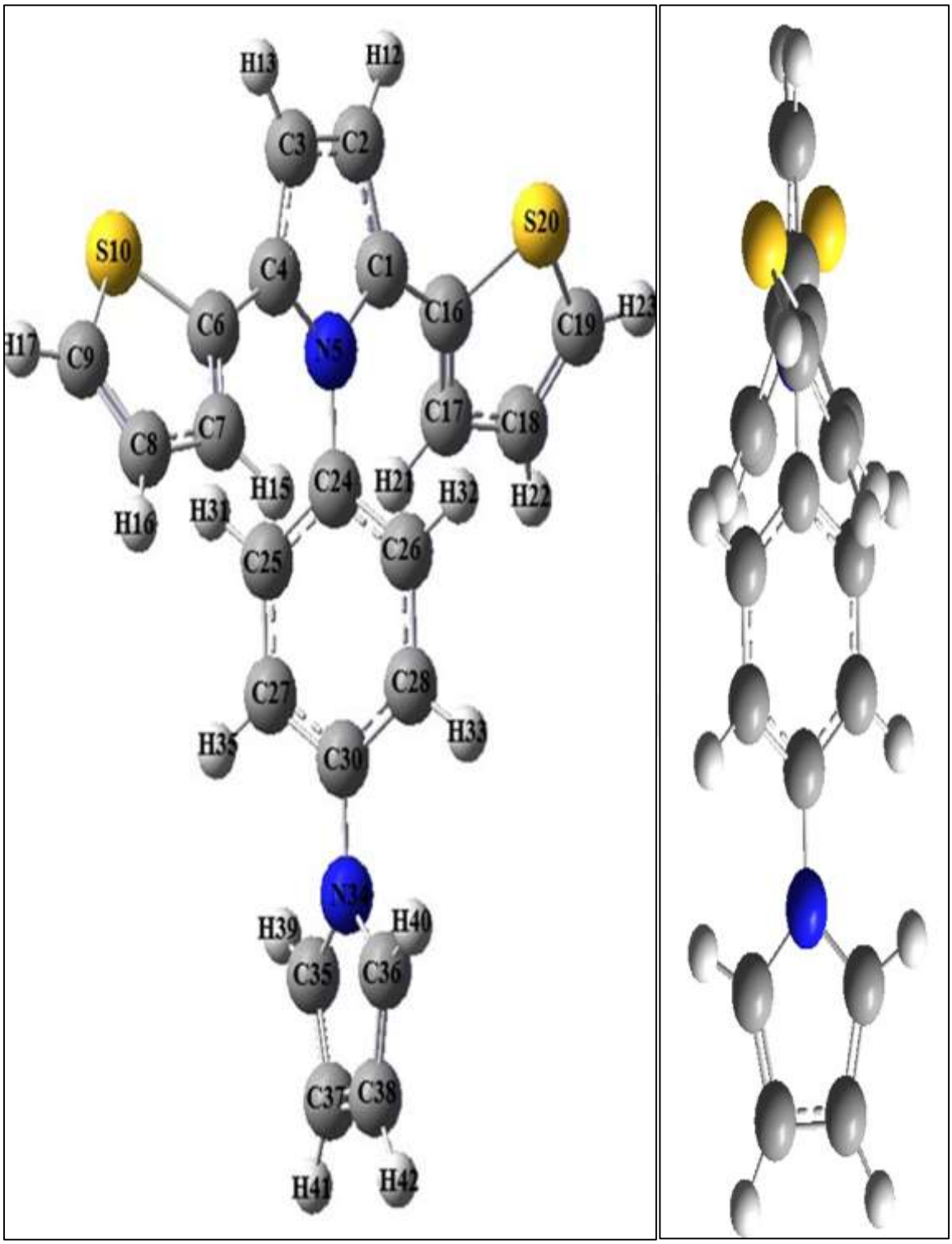
Bu konformasyonlarda mümkün olabilecek tüm kombinasyonlar denenerek en düşük enerjili forma karar vermek amaçlanmıştır. Verilen değerlere göre en düşük enerjili form K3 formudur. Literatürde bulunabilen değerler ile kıyasları takip eden bölümlerde verilmiştir.



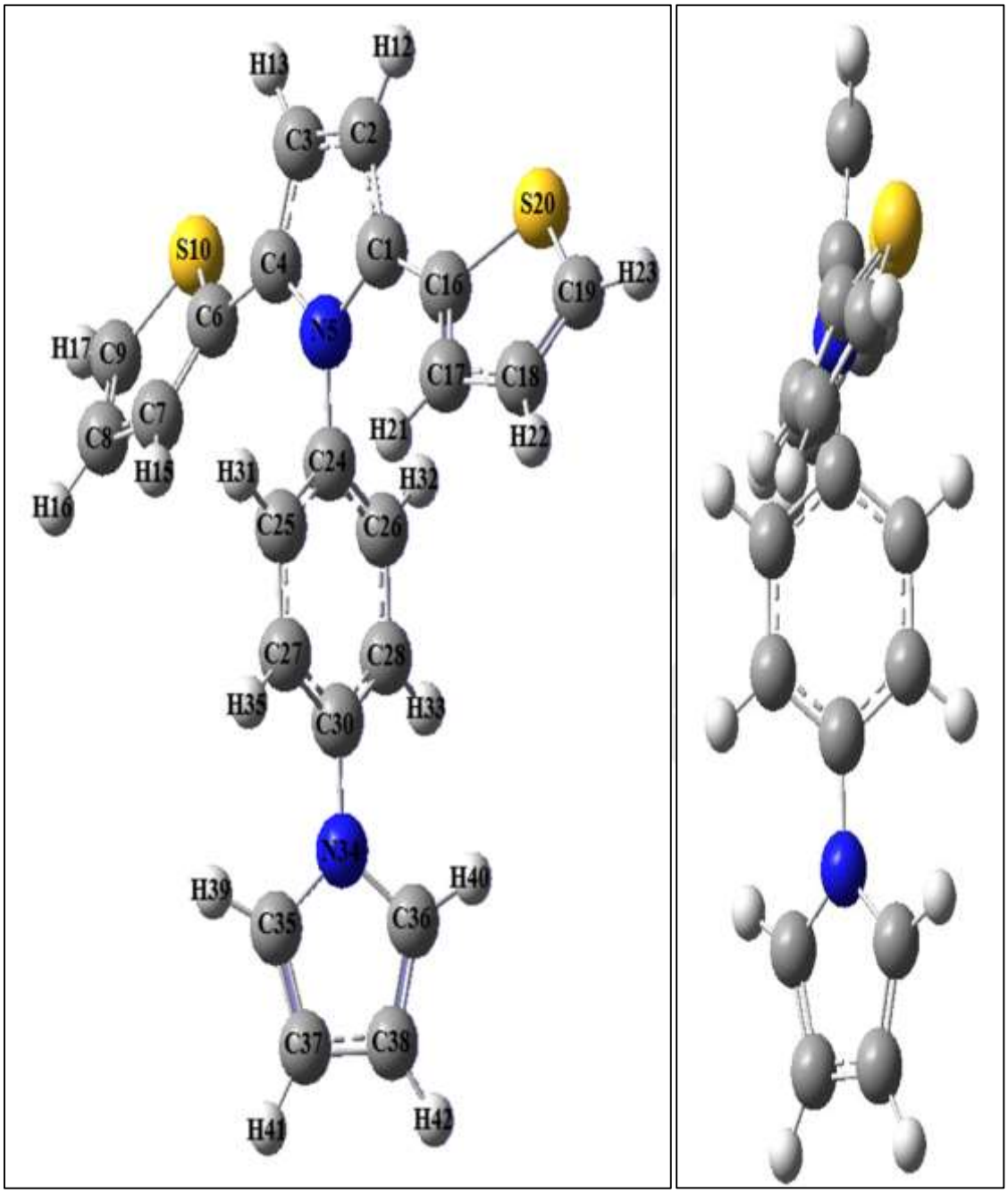
Şekil 3.10. (1-(4-(1*H*-pirol-1-il)fenil)-2,5-di(2-tiyenil)-1*H*-pirol) (SNS-Ph-Pyr) molekülü – konformasyon-1 (önden ve yandan görünüşü)



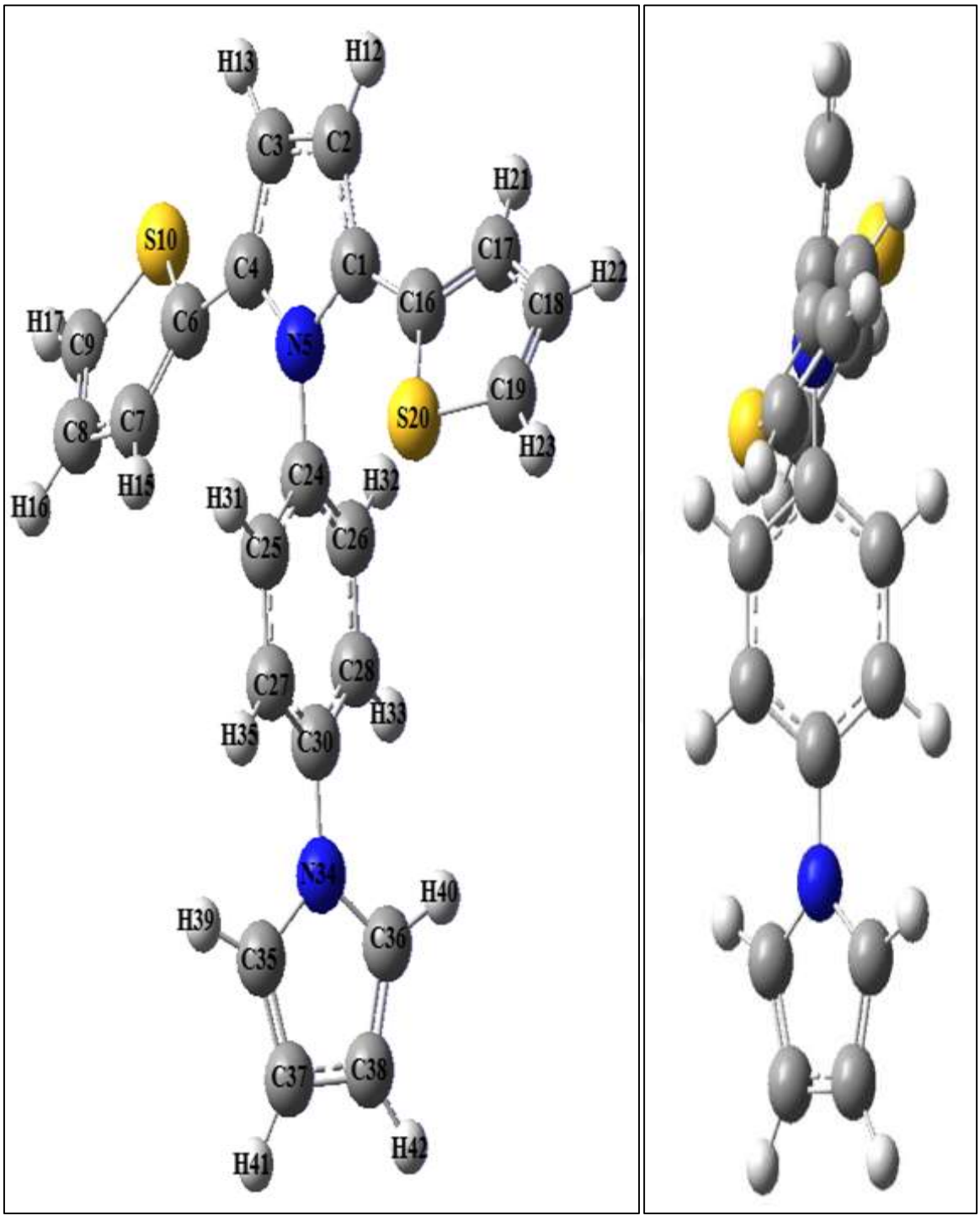
Şekil 3.11. (1-(4-(1*H*-pirol-1-il)fenil)-2,5-di(2-tiyenil)-1*H*-pirol) (SNS-Ph-Pyr) molekülü – konformasyon-2 (önden ve yandan görünüşü)



Şekil 3.12. (1-(4-(1*H*-pirol-1-il)fenil)-2,5-di(2-tiyenil)-1*H*-pirol) (SNS-Ph-Pyr) molekülü – konformasyon-3 (önden ve yandan görünüşü)



Şekil 3.13. (1-(4-(1*H*-pirol-1-il)fenil)-2,5-di(2-tiyenil)-1*H*-pirol) (SNS-Ph-Pyr) molekülü – konformasyon-4 (önden ve yandan görünüşü)



Şekil 3.14. (1-(4-(1*H*-pirol-1-il)fenil)-2,5-di(2-tiyenil)-1*H*-pirol) (SNS-Ph-Pyr) molekülü – konformasyon-5 (önden ve yandan görünüşü)

SNS-Ph-Pyr Molekülünün beş farklı konformasyonuna ait bağ uzunlukları Çizelge 3.8'de verilmiştir.

Çizelge 3.8. SNS-Ph-Pyr Molekülünün Beş Farklı (K1, K2, K3, K4, K5) konformasyonuna ait bağ uzunlukları

BAĞ ADI	BAĞ UZUNLUKLARI (Å)				
	K1	K2	K3	K4	K5
R(C1-C2)	1,3885	1,3890	1,3890	1,3894	1,3888
R(C2-C3)	1,4125	1,4116	1,4112	1,4102	1,4108
R(C3-C4)	1,3885	1,3890	1,3890	1,3896	1,3896
R(C4-N5)	1,3954	1,3966	1,3965	1,3976	1,3971
R(N5-C1)	1,3954	1,3966	1,3965	1,3976	1,3970
R(C3-H13)	1,0807	1,0807	1,0809	1,0809	1,0810
R(C2-H12)	1,0807	1,0807	1,0809	1,0809	1,0806
R(C4-C6)	1,4578	1,4565	1,4559	1,4555	1,4554
R(C6-C7)	1,3798	1,3810	1,3799	1,3804	1,3802
R(C7-C8)	1,4255	1,4247	1,4260	1,4260	1,4260
R(C8-C9)	1,3702	1,3701	1,3701	1,3698	1,3698
R(C9-S10)	1,7336	1,7338	1,7339	1,7335	1,7337
R(S10-C6)	1,7573	1,7567	1,7565	1,7577	1,7576
R(C7-H15)	1,0841	1,0839	1,0828	1,0817	1,0818
R(C8-H16)	1,0841	1,0841	1,0841	1,0842	1,0842
R(C9-H17)	1,0816	1,0815	1,0814	1,0814	1,0814
R(C16-C1)	1,4578	1,4565	1,4559	1,4557	1,4566
R(C16-C17)	1,3798	1,3809	1,3799	1,3803	1,3810
R(C17-C18)	1,4255	1,4247	1,4260	1,4260	1,4248
R(C18-C19)	1,3702	1,3700	1,3701	1,3699	1,3700
R(C19-S20)	1,7336	1,7338	1,7339	1,7335	1,7339
R(S20-C16)	1,7573	1,7569	1,7565	1,7577	1,7572
R(C19-H23)	1,0816	1,0815	1,0814	1,0813	1,0815
R(C18-H22)	1,0841	1,0841	1,0842	1,0842	1,0841
R(C17-H21)	1,0841	1,0839	1,0828	1,0817	1,0839
R(N5-C24)	1,4314	1,4349	1,4307	1,4341	1,4346
R(C24-C25)	1,3977	1,3964	1,3977	1,3970	1,3966
R(C25-C27)	1,3928	1,3976	1,3936	1,3937	1,3937
R(C27-C30)	1,4020	1,3934	1,4022	1,4025	1,4018
R(C30-C28)	1,4020	1,3927	1,4022	1,4019	1,4023
R(C28-C26)	1,3928	1,4012	1,3936	1,3936	1,3933
R(C26-C24)	1,3977	1,4025	1,3977	1,3966	1,3970
R(C25-H31)	1,0850	1,0854	1,0850	1,0860	1,0857
R(C27-H35)	1,0845	1,0851	1,0845	1,0846	1,0845
R(C28-H33)	1,0845	1,0844	1,0845	1,0845	1,0844
R(C26-H32)	1,0850	1,0845	1,0850	1,0851	1,0851
R(C30-N34)	1,4161	1,4157	1,4160	1,4153	1,4156
R(N34-C36)	1,3861	1,3862	1,3862	1,3865	1,3864
R(C36-C38)	1,3767	1,3766	1,3766	1,3764	1,3764
R(C38-C37)	1,4276	1,4276	1,4276	1,4277	1,4277
R(C37-C35)	1,3768	1,3766	1,3766	1,3764	1,3764

Çizelge 3.8. (devam) SNS-Ph-Pyr molekülünün beş farklı (K1, K2, K3, K4, K5) konformasyonuna ait bağ uzunlukları

R(C35-N34)	1,3861	1,3863	1,3862	1,3865	1,3864
R(C36-H40)	1,0791	1,0791	1,0791	1,0791	1,0791
R(C35-H39)	1,0791	1,0791	1,0791	1,0791	1,0791
R(C38-H42)	1,0810	1,0810	1,0810	1,0810	1,0809
R(C37-H41)	1,0810	1,0810	1,0810	1,0810	1,0809

Bağ Açıları ve Dihedral Açılar Çizelge 3.9'da verilmiştir.

Çizelge 3.9. SNS-Ph-Pyr molekülünün beş farklı (K1, K2, K3, K4, K5) konformasyonuna ait bağ açıları ve dihedral açılar

BAĞ AÇILARI	AÇI ÖLÇÜSÜ (°)				
	K1	K2	K3	K4	K5
A(S20-C19-H23)	119,89	119,88	120,11	120,13	119,88
A(S20-C19-C18)	111,67	111,61	111,47	111,43	111,61
A(C18-C19-H23)	128,42	128,48	128,42	128,44	128,48
A(C19-C18-C17)	112,72	112,73	112,97	113,00	112,74
A(C17-C18-H22)	123,87	123,85	123,65	123,60	123,84
A(H22-C18-C19)	123,41	123,40	123,38	123,40	123,41
A(C16-C17-C18)	113,73	113,81	113,51	113,58	113,82
A(C16-C17-H21)	122,21	122,18	123,01	123,19	122,18
A(H21-C17-C18)	124,06	124,53	123,47	123,22	123,99
A(C1-C16-S20)	123,79	124,53	119,02	118,37	124,61
A(C1-C16-C17)	125,99	125,40	130,92	131,72	125,31
A(C17-C16-S20)	109,94	109,82	110,03	109,90	109.80
A(C16-S20-C19)	91,94	92,03	92,01	92,09	92,03
A(N5-C1-C16)	125,16	125,58	124,27	124,66	125,67
A(C2-C1-C16)	127,37	126,91	128,31	127,93	126,83
A(N5-C1-C2)	107,46	107,47	107,41	107,39	107,46
A(C3-C2-C1)	108,03	108,06	108,09	108,13	108,08
A(C3-C2-H12)	127,23	127,15	126,99	126,92	127,13
A(H12-C2-C1)	124,72	124,72	124,89	124,89	124,73
A(C4-C3-C2)	108,03	108,06	108,09	108,14	108,11
A(C4-C3-H13)	124,72	124,71	124,89	124,91	124,90
A(H13-C3-C2)	127,23	127,15	126,99	126,91	126,92
A(C6-C4-C3)	127,37	126,91	128,31	127,92	127,98
A(C6-C4-N5)	125,16	125,58	124,27	124,69	124,59
A(C3-C4-N5)	107,47	107,48	107,41	107,38	107,41
A(C4-N5-C1)	109,00	108,91	109,00	108,97	108,93
A(C4-N5-C24)	125,50	125,01	125,50	125,19	125,21
A(C24-N5-C1)	125,50	125,06	125,50	125,04	124,93
A(S10-C6-C4)	123,79	124,51	119,02	118,35	118,42
A(S10-C6-C7)	109,97	109,82	110,03	109,89	109,91
A(C7-C6-C4)	125,99	125,41	130,91	131,74	131,64
A(C8-C7-C6)	113,73	113,80	113,51	113,58	113,56

Çizelge 3.9. (devam) SNS-Ph-Pyr molekülünün beş farklı (K1, K2, K3, K4, K5) konformasyonuna ait bağ açıları ve dihedral açılar

A(C8-C7-H15)	124,06	124,00	123,47	123,24	123,26
A(H15-C7-C6)	122,21	122,19	123,01	123,17	123,17
A(C9-C8-C7)	112,72	112,73	112,97	113,00	113,01
A(C9-C8-H16)	123,41	123,40	123,38	123,39	123,38
A(H16-C8-C7)	123,87	123,85	123,65	123,61	123,61
A(H17-C9-C8)	128,42	128,49	128,42	128,45	128,45
A(H17-C9-S10)	119,89	119,87	120,11	120,13	120,12
A(C8-C9-S10)	111,67	111,61	111,47	111,43	111,42
A(C9-S10-C6)	91,94	92,03	92,01	92,09	92,08
A(C26-C24-N5)	120,12	119,83	120,16	119,94	119,68
A(N5-C24-C25)	120,12	120,43	120,16	120,42	120,45
A(C25-C24-C26)	119,76	119,73	119,67	119,64	119,68
A(H31-C25-C24)	119,56	119,57	120,26	119,44	119,53
A(H31-C25-C27)	120,23	120,13	120,18	120,17	120,12
A(C24-C25-C27)	120,20	120,29	119,55	120,38	120,33
A(C25-C27-H35)	119,91	119,98	119,90	120,03	119,95
A(H35-C27-C30)	119,92	119,93	119,91	119,91	119,95
A(C25-C27-C30)	120,16	120,07	120,18	120,04	120,07
A(C27-C30-C28)	119,50	119,55	119,43	119,47	119,50
A(C27-C30-N34)	120,25	120,27	120,28	120,26	120,25
A(N34-C30-C28)	120,25	120,18	120,28	120,26	120,26
A(C30-C28-H33)	119,92	119,87	119,91	119,88	119,90
A(C30-C28-C26)	120,16	120,11	120,17	120,18	120,14
A(C26-C28-H33)	119,91	120,00	120,09	119,93	119,95
A(C24-C26-H32)	119,56	119,48	119,55	119,45	119,44
A(C24-C26-C28)	120,20	120,22	120,17	120,27	120,26
A(C28-C26-H32)	120,23	120,29	120,26	120,27	120,28
A(C36-N34-C35)	108,53	108,54	108,52	108,53	108,52
A(C36-N34-C30)	125,73	125,70	125,74	125,68	125,73
A(C30-N34-C35)	125,73	125,75	125,74	125,79	125,75
A(H40-C36-N34)	120,75	120,75	120,77	120,75	120,77
A(H40-C36-C38)	130,81	130,84	130,80	130,83	130,80
A(N34-C36-C38)	108,35	108,33	108,35	108,34	108,34
A(H42-C38-C36)	125,64	125,64	125,64	125,63	125,63
A(C36-C38-C37)	107,38	107,39	107,39	107,40	107,40
A(H42-C38-C37)	126,97	126,96	126,97	126,96	126,96
A(C38-C37-C35)	107,38	107,39	107,39	107,40	107,39
A(C38-C37-H41)	126,97	126,97	125,64	126,96	126,97
A(C35-C37-H41)	125,64	125,64	126,97	125,64	125,64
A(C37-C35-N34)	108,35	108,33	108,35	108,33	108,34
A(N34-C35-H39)	120,75	120,74	120,77	120,78	120,78
A(C37-C35-H39)	130,81	130,84	130,80	130,80	130,79
Dihedral Açılar					
A(C7-C6-C4-C3)	41,72	36,63			
A(S10-C6-C4-N5)	47,90	45,49			
A(C2-C1-C16-C17)	41,72	-36,57			-36,64

Çizelge 3.9. (devam) SNS-Ph-Pyr molekülünün beş farklı (K1, K2, K3, K4, K5) konformasyonuna ait bağ açıları ve dihedral açılar

A(N5-C1-C16-S20)	47,90	-45,32			-46,01
A(C4-N5-C24-C25)	67,50	83,82	67,96	-95,56	-97,44
A(C1-N5-C24-C26)	67,50	96,55	67,96	-84,03	82,77
A(C28-C30-N34-C36)	35,25	35,48	35,23	35,32	34,84
A(C7-C6-C16-C17)	109,50	0,13			
A(S10-C6-C4-C3)			37,51	32,74	33,04
A(C7-C6-C4-N5)			38,28	36,24	36,22
A(C2-C1-C16-S20)			37,51	-33,46	
A(N5-C1-C16-C17)			38,28	-36,95	
A(S10-C6-C16-S20)			94,16	0,78	
A(S10-C6-C16-C17)					-7,3

Bulgular;

- C4-C6 ve C1-C16 bağı SNS zincirinde 1,44 Å mertebesinde iken SNS-Ph ve SNS-Ph-Pyr moleküllerinde 1,45 Å mertebesine çıkmıştır. Arada 0,01 Å uzama vardır. Bu uzama konjugasyon etkisi sebebi ile meydana gelmiştir.
- N5-C24 bağı SNS-Ph ve SNS-Ph-Pyr moleküllerinin tamamında 1,4307 Å ile 1,4360 Å arasında değerler almıştır. Buradan son bağlanan pirolün elektrostatik potansiyel yüzeyinin düzgün olması neticesinde bu bağda ciddi bir sapma yaratmadığı sonucuna varılabilir.
- C30-N34 bağının uzunluğu tüm konformasyonlarda yaklaşık eşittir. Fenil ile pirolün birbirine göre konumu yani aralarındaki dihedral açı ilk 4 konformasyonda aynı iken 5. konformasyonda yarım derece kadar küçülme vardır. Bu konjugasyon etkisi ile izah edilebilir.
- C-S bağları tüm moleküllerde yaklaşık olarak aynı kalmıştır. Molekülün açısı veya konumları bu bağı etkilememiştir.
- C6-C4-N5 açısı ile N5-C1-C16 açısı K1, K2 ve K3'te simetrik iken K4'te 0,03° kadar değişiklik olmuştur. K5 konformasyonunda bu açı yaklaşık 1° kadar değişmiştir. Konformasyon şekillerine bakıldığında kükürdün konumları bu konformasyonlarda farklıdır. Kükürt tiyofen molekülünü polarize eden atomdur. Bu nedenle elektrostatik çekim kuvveti farklıdır. Bu açısal farklılık bu şekilde izah edilebilir.
- Aynı açılar SNS-Ph molekülünde yaklaşık eşit değerlere sahip iken SNS zincirine dönüldüğünde bu açı 3° kadar küçük durumdadır. Bu noktada fenilin bu molekülleri 3° kadar ilk konumlarından uzaklaştırdığı görülmektedir.

- Çizelge 3.10.'da bu çalışma kapsamında elde edilen veriler ile M. Bahat ve Y. Şafak Asar'ın 2025 yılında 1-fenilpirol molekülü üzerine yaptığı çalışmadan [45] elde edilen veriler kıyaslanmıştır.

Çizelge 3.10. Bahat ve Asar (2025) ve bu çalışmanın karşılaştırması

Özellik	Bahat ve Asar (2025)	Bu Çalışma
Bağ Uzunluğu (Å)	(N1-C6) – 1,4188	K1 - (C30-N34) – 1,4161
Bağ Uzunluğu (Å)	(N1-C6) – 1,4188	K2 - (C30-N34) – 1,4157
Bağ Uzunluğu (Å)	(N1-C6) – 1,4188	K3 - (C30-N34) – 1,4160
Bağ Uzunluğu (Å)	(N1-C6) – 1,4188	K4 - (C30-N34) – 1,4153
Bağ Uzunluğu (Å)	(N1-C6) – 1,4188	K5 - (C30-N34) – 1,4156

Bağ uzunlukları tüm konformasyonlarda yaklaşık değerler bulunmuştur. Ancak bu çalışmadaki tüm konformasyonlarda bağ uzunluğu daha kısadır. Bunun sebebi, SNS zincirinin elektrostatik çekim kuvvetinin bu bağı kısaltmış olması olabilir.

Çizelge 3.11'de bu çalışma kapsamında elde edilen veriler, M. Bahat ve Y. Şafak Asar'ın 2025 yılında 1-fenilpirol molekülü üzerine yaptığı teorik çalışmadan [45] elde edilen veriler ve K. Okuyama ve arkadaşlarının 1998 yılında süpersonik jet lazer spektroskopisi metodu ile 1-fenilpirol molekülü üzerine yaptığı deneysel çalışmadan [46] elde edilen veriler kıyaslanmıştır.

Çizelge 3.11. Okuyama ve ark. (1998), Bahat ve Asar (2025) ve bu çalışmanın karşılaştırması

Özellik	Okuyama ve Ark. (1998)	Bahat ve Asar (2025)	Bu Çalışma
Dihedral Açı (°)	38,7	37,28	35,25
Dihedral Açı (°)	38,7	37,28	35,48
Dihedral Açı (°)	38,7	37,28	35,23
Dihedral Açı (°)	38,7	37,28	35,32
Dihedral Açı (°)	38,7	37,28	34,84

Bahat ve Asar'ın çalışması ile bu çalışma aynı DFT varyantı ve aynı temel set kullanılarak yapılmış olmasına rağmen sonuçlar yaklaşık 2° farklı bulunmuştur. Çünkü referans alınan çalışmada 1-fenilpirol molekülü tek başına hesaplanmış iken bu çalışmada bu molekül SNS zincirine bağlı haldedir. Dolayısıyla çevresel olarak farklı durumlardadır. Bu nedenle bu fark oluşmuştur.

Okuyama ve arkadaşlarının deneysel çalışması ile bu çalışma arasındaki sonuçlarda yaklaşık 3° fark vardır. Okuyama ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada 1-fenilpirol molekülü SNS zincirine bağlı olmadan çalışılmıştır. Çalışmada hızlı soğutma metodu ile 1-fenilpirol soğutulmuştur. Bir nevi vakum ortamında çalışılmış gibi düşünülebilir. Aradaki farkın yorumlanması önemlidir. Birkaç muhtemel sebep olabilir. Bunlarda en önemlisi, bu çalışmadaki SNS zincirinin varlığıdır. SNS zinciri elektron dağılımını, konjugasyonu ve sterik etkileşimleri değiştirir. Fenil halkasından SNS zinciri birbirine bağlandığında elektron çekici veya elektron itici bir etki yaratabilir. Eğer elektron itici bir durum söz konusu ise konjugasyon azalır. Bu noktada konjugasyon etkisinin hatırlanmasında fayda vardır. Konjugasyon elektron çiftlerinin molekül boyunca yayılmasıdır. Konjugasyonun maksimum olduğu durumda fenil ve pirol arasında açı yoktur. Dolayısıyla bunlar düzlemseldir. Aralarındaki açı arttıkça konjugasyon zayıflamış demektir. O halde bu bakış açısıyla, SNS zincirinin varlığı elektronları itmiş ve *p* orbitallerinin hizasını bozmuş, molekülleri dönmeye zorlamıştır diyebiliriz. Deneysel çalışma ile teorik çalışmanın verdiği 3°'lik fark makul ve kabul edilebilir bir farktır.

3.3.2. Elektronik büyüklükler

Bu kısımda çalışılan moleküllerin elektronik enerjileri, dipol momentleri ve moleküler orbital enerji farkları (HOMO-LUMO) incelenecektir. Bir önceki kısımda adı geçen tüm moleküller için bahsi geçen değerler takip eden kısımda çizelgeler halinde verilmiştir.

Moleküllere ait elektronik enerjilerin bilinmesi, molekülün kimyasal, elektriksel ve optik özelliklerini anlama da yardımcı olur. Bu bilgiler, bu çalışmanın çatısını oluşturan molekül gibi, organik polimerler için teknolojide kullanımlarını anlamak açısından önemlidir. Ayrıca enerjilerin biliniyor olması maddenin elektriksel iletkenliği açısından hangi sınıfta olduğunu da söyler. Böylelikle çalıştığımız ürünün kullanım alanı hakkında verilere sahip oluruz. Elektronik enerji seviyelerinin bilinmesi HOMO-LUMO farkını hesap etmemizi sağlar. Bir molekülün HOMO-LUMO enerji farkının düşük olması, onun moleküler olarak biyolojik hedefler ile daha iyi bağ yapmasını sağlar. Örneğin kanser ilaçlarının hücre içi elektron transferi mekanizmasına etkisi bu enerji farkı ile analiz edilir.

Çizelge 3.12'de bu çalışma kapsamında adı geçen moleküllerin enerjileri verilmiştir.

Çizelge 3.12. Moleküllerin enerjileri

Molekül Adı	Elektronik Enerji (au)	Elektronik Enerji + SNE (au)	Enerji (kJ/mol)	Bağıl Enerji (kJ/mol)
SN (cis)	-762,01301613	-761,883154	-2000324,4	0,1
SN (trans)	-762,01305876	-761,883210	-2000324,5	0
SNS (cis)	-1313,83793746	-1313,661036	-3449017,3	1,3
SNS (trans $\theta = 0°$)	-1313,83845266	-1313,661532	-3449018,61	0,01
SNS (trans $\theta = 90°$)	-1313,83821256	-1313,661325	-3449018,1	0,5
SNS (ters $\theta = 180°$)	-1313,83846854	-1313,661528	-3449018,60	0
SNS-Ph (cis)	-1544,89045114	-1544,633462	-4055435,5	0
SNS-Ph (trans)	-1544,89018953	-1544,632976	-4055434,2	1,3
SNS-Ph-Pyr (K1)	-1753,87306558	-1753,553481	-4603955,0	2,3
SNS-Ph-Pyr (K2)	-1753,87179247	-1753,552302	-4603951,9	5,4
SNS-Ph-Pyr (K3)	-1753,87422762	-1753,554356	-4603957,3	0
SNS-Ph-Pyr (K4)	-1753,87251760	-1753,552751	-4603953,1	4,2
SNS-Ph-Pyr (K5)	-1753,87214235	-1753,552571	-4603952,6	4,7

*SNE : Sıfır Nokta Enerjisi

Enerjinin negatif olması cismin ‘’bağlı’’ olduğu anlamına gelir. Bağ güçlendikçe enerji azalmaya devam eder. Örneklemek gerekirse Dünya’nın çevresinde dönmekte olan Ay’ın enerjisi negatiftir, bu Dünya’ya kütleçekim kuvveti aracılığı ile bağlı olduğu anlamına gelir. Dolayısıyla enerji azaldıkça kararlılık artar. O halde çizelgeye bakarak şu bulgulara ulaşılabilir;

- SN molekülünün, trans formu daha kararlıdır.
- SNS molekülünün, ters formu daha kararlıdır.
- SNS-Ph molekülünün, cis formu daha kararlıdır.
- SNS-Ph-Pyr molekülünün 5 konformasyonu içerisinde en kararlı form K3 formudur.
- SN molekülünden başlayıp eklemeler yapıldıkça molekülün enerjisinin azaldığı yani daha kararlı hale geldiği görülmektedir.
- Her yeni yapıda daha kararlı formun değişmesi dikkat çekicidir. Bu noktada molekülün bir parçasına bakarak tamamı için bir çıkarımda bulunmanın doğru olmadığı sonucuna varılmaktadır. SNS zincirinin ters formu daha kararlı iken yapıya 1-fenilpirol eklendiği zaman bu form yüksek enerjili olabilmektedir. Bunun sebebi 1-fenilpirol molekülünün konjugasyon etkisidir.
- SNS-Ph-Pyr molekülünün konformasyonlarının enerjileri $K3 < K1 < K4 < K5 < K2$ şeklinde sıralanmaktadır.

Çizelge 3.12.'de kJ/mol cinsinden verilen bağıl enerjiler, bir molekülün oda sıcaklığında bulunup bulunamayacağına karar vermekte kullanılır. Bu noktada temel fikir, bağıl enerji oda sıcaklığından düşük ise bu konformasyon termal olarak erişilebilir durumdadır yani oda sıcaklığında bu konformasyonda bulunabilir demektir. Eğer bağıl enerji oda sıcaklığından çok büyükse bu konformasyonun gözlemlenme olasılığı çok düşük demektir. Oda sıcaklığının enerjisi $E = 2.48\ kJ/mol$ değerine sahiptir.

Bu hesaplamanın temel dayanağı Boltzmann Dağılımı'dır. Moleküle ait konformasyonların oda sıcaklığında bulunma sıklıkları Boltzmann katsayıları aracılığı ile hesaplanabilir [47]. Boltzmann katsayısı (kT) enerji ile sıcaklık arasındaki ilişkiyi veren fiziksel bir katsayıdır. Ardından her bir konformasyonun referansa göre enerji farkına Boltzmann Dağılımı uygulanarak oda sıcaklığında bulunma yüzdeleri elde edilebilir. Boltzmann katsayısı ve olasılık eşitlikleri Eş. 3.1 ve Eş. 3.2 ile verilmiştir.

$$\omega_i = e^{-\Delta E_i/kT} \tag{3.1}$$

$$P_i = \frac{\omega_i}{\sum \omega} \tag{3.2}$$

- SN molekülü için hesaplamalar aşağıda, sonuçlar Çizelge 3.13'te verilmiştir.

$\Delta E_1 = 0{,}1 \mid \Delta E_2 = 0$

$\omega_1 = e^{-\frac{0.1}{2.48}} \approx 0{,}9605 \quad \mid \quad \omega_2 = e^{-\frac{0}{2.48}} = 1$

$\sum \omega = 1 + 0{,}9605 = 1{,}9605$

$P_1 = \frac{0{,}9605}{1{,}9605} x100 \approx 49$

$P_2 = \frac{1}{1{,}9605} x100 \approx 51$

Çizelge 3.13. SN molekülünün konformasyonlarının oda sıcaklığında bulunma olasılığı yüzdeleri

Konformasyon	$\Delta E\ (kJ/mol)$	Yüzde (%)
SN (cis)	0,1	49
SN (trans)	0	51

Enerji farkı çok küçük olduğu için her iki konformasyon oda sıcaklığında neredeyse eşit olasılıkla bulunabilir durumdadır.

- SNS molekülü için hesaplamalar aşağıda, sonuçlar Çizelge 3.14.'te verilmiştir.

$\Delta E_1 = 1{,}3 \ \mid \Delta E_2 = 0{,}01 \mid \Delta E_3 = 0{,}5 \ \mid \Delta E_4 = 0$

$\omega_1 = e^{-\frac{1{,}3}{2{,}48}} \approx 0{,}5918$, $\omega_2 = e^{-\frac{0{,}01}{2{,}48}} \approx 0{,}9959$, $\omega_3 = e^{-\frac{0{,}5}{2{,}48}} \approx 0{,}8174$, $\omega_4 = e^{-\frac{0}{2{,}48}} = 1$

$\sum \omega = 0{,}5918 + 0{,}9959 + 0{,}8174 + 1 = 3{,}4051$

$P_1 = \frac{0{,}5918}{3{,}4051} x100 \approx 17{,}3$

$P_2 = \frac{0{,}9959}{3{,}4051} x100 \approx 29{,}3$

$P_3 = \frac{0{,}8174}{3{,}4051} x100 \approx 24{,}0$

$P_4 = \frac{1}{3{,}4051} x100 \approx 29{,}4$

Çizelge 3.14. SNS molekülünün konformasyonlarının oda sıcaklığında bulunma olasılığı yüzdeleri

Konformasyon	$\Delta \boldsymbol{E}$ (kJ/mol)	Yüzde (%)
SNS (cis)	1,3	17,3
SNS (trans $\theta = 0°$)	0,01	29,3
SNS (trans $\theta = 90°$)	0,5	24,0
SNS (ters $\theta = 180°$)	0	29,4

Tüm $\Delta \boldsymbol{E}$ değerleri oda sıcaklığının enerjisinden küçük, yani bu dört konformasyonun tamamı termal olarak gözlenebilir durumdadır. $\theta = 180°$ ve $\theta = 0°$ olan konformasyonlar tüm sistemin yaklaşık %60'ına karşılık gelmektedir.

- SNS-Ph molekülü için hesaplamalar aşağıda, sonuçlar Çizelge 3.15.'te verilmiştir.

$\Delta E_1 = 0 \ \mid \Delta E_2 = 1{,}3$

$\omega_1 = e^{-\frac{0}{2{,}48}} = 1 \ \mid \ \omega_2 = e^{-\frac{1{,}3}{2{,}48}} \approx 0{,}5918$

$\sum \omega = 1 + 0{,}5918 = 1{,}5918$

$$P_1 = \frac{1}{1{,}5918} x100 \approx 62{,}8$$

$$P_2 = \frac{0{,}5918}{1{,}5918} x100 \approx 37{,}2$$

Çizelge 3.15. SNS-Ph molekülünün konformasyonlarının oda sıcaklığında bulunma olasılığı yüzdeleri

Konformasyon	$\Delta \boldsymbol{E}\ (kJ/mol)$	Yüzde (%)
SNS-Ph (cis)	0	62,8
SNS-Ph (trans)	1,3	37,2

Her iki konformasyonda oda sıcaklığında gözlenebilir durumdadır.

- SNS-Ph-Pyr molekülünün 5 farklı konformasyonu için hesaplamalar aşağıda, sonuçlar Çizelge 3.16.'da verilmiştir.

$$\Delta E_1 = 2{,}3 \mid \Delta E_2 = 5{,}4 \mid \Delta E_3 = 0 \mid \Delta E_4 = 4{,}2 \mid \Delta E_5 = 4{,}7$$

$$\omega_1 = e^{-\frac{2{,}3}{2{,}48}} \approx 0{,}3956 \ , \omega_2 = e^{-\frac{5{,}4}{2{,}48}} \approx 0{,}1133 \ , \omega_3 = e^{-\frac{0}{2{,}48}} = 1$$

$$\omega_4 = e^{-\frac{4{,}2}{2{,}48}} \approx 0{,}1839 \ , \omega_5 = e^{-\frac{4{,}7}{2{,}48}} \approx 0{,}1503$$

$$\sum \omega = 0{,}3956 + 0{,}1133 + 1 + 0{,}1839 + 0{,}1503 = 1{,}8431$$

$$P_1 = \frac{0{,}3956}{1{,}8431} x100 \approx 21{,}5$$

$$P_2 = \frac{0{,}1133}{1{,}8431} x100 \approx 6{,}1$$

$$P_3 = \frac{1}{1{,}8431} x100 \approx 54{,}3$$

$$P_4 = \frac{0{,}1839}{1{,}8431} x100 \approx 10{,}0$$

$$P_5 = \frac{0{,}1503}{1{,}8431} x100 \approx 8{,}1$$

Çizelge 3.16. SNS-Ph-Pyr molekülünün konformasyonlarının oda sıcaklığında bulunma olasılığı yüzdeleri

Konformasyon	$\Delta E\ (kJ/mol)$	Yüzde (%)
SNS-Ph-Pyr (K1)	2,3	21,5
SNS-Ph-Pyr (K2)	5,4	6,1
SNS-Ph-Pyr (K3)	0	54,3
SNS-Ph-Pyr (K4)	4,2	10,0
SNS-Ph-Pyr (K5)	4,7	8,1

En kararlı form olan K3'ün oda sıcaklığında bulunma olasılığı beklendiği üzere diğerlerinden çok yüksektir. Diğerlerinin yüzdeleri düşük olmalarına rağmen bu gözlenmeyeceği anlamına gelmez. K3 formuna göre çok daha az gözlenir.

Enerjilerin yanı sıra moleküllerin kararlı olduğu sonucuna hesaplanan frekans sonuçlarından da ulaşılabilir. Yukarıda enerjileri sıralanan moleküllerin tamamının frekans değerleri pozitiftir. Eğer frekans negatif çıkmış olsaydı (veya enerji pozitif) bu yapının geçiş yapısı olduğu anlaşılmış olacaktı. Ancak bu çalışma kapsamında geçiş formuna rastlanmamıştır.

Bu başlık altında moleküllere ait dipol moment değerleri de hesaplanmıştır. Bu değerin bilinmesi molekülün fiziksel ve kimyasal davranışları hakkında önemli bilgiler sağlar. Bir molekülün dipol momenti sıfır ise molekül apolardır, sıfırdan farklı ise polar moleküldür. Molekülün polarlığının bilinmesi çözünürlük ve kimyasal etkileşimlerinin belirlenmesini sağlar. Çizelge 3.17'de bu çalışmada adı geçen moleküllerin dipol moment değerleri verilmiştir.

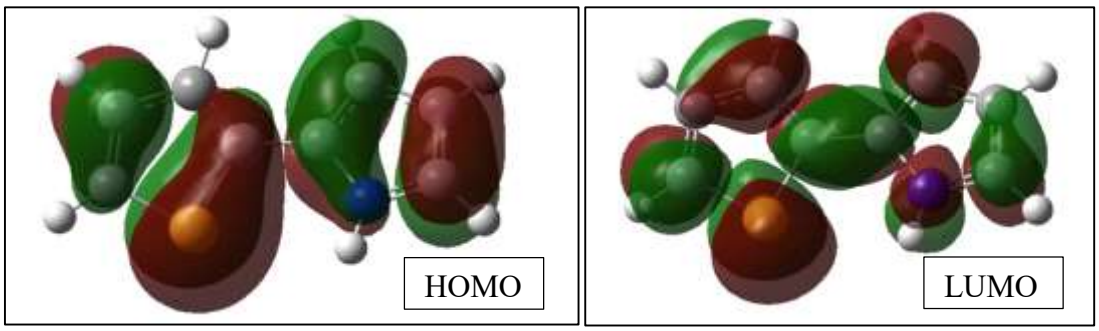
Çizelge 3.17. Moleküllerin dipol moment değerleri

Molekül Adı	Dipol Moment ($Debye$)
SN (cis)	1,1013
SN (trans)	1,9615
SNS (cis)	0,2892
SNS (trans $\theta = 0°$)	2,0190
SNS (trans $\theta = 90°$)	2,0154
SNS (ters $\theta = 180°$)	1,2272
SNS-Ph (cis)	1,4211
SNS-Ph (trans)	2,8980
SNS-Ph-Pyr (K1)	0,0335
SNS-Ph-Pyr (K2)	0,8336
SNS-Ph-Pyr (K3)	1,3214
SNS-Ph-Pyr (K4)	1,5682
SNS-Ph-Pyr (K5)	0,8731

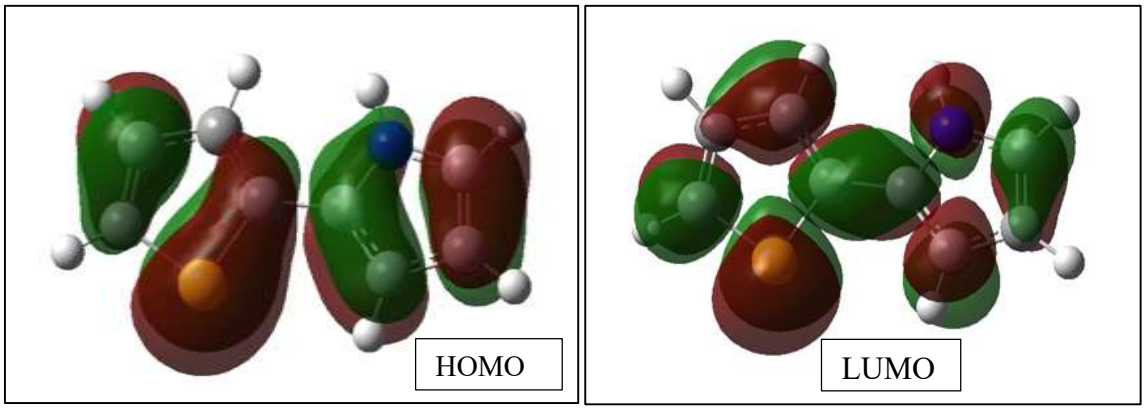
Elektrokromik özellik, bir molekülün elektrik alan altında renk değiştirmesidir. İndüklenmiş dipol moment ise elektrik alan altında kutuplanmasının bir ölçüsüdür. Dolayısıyla bu iki özellik elektron yoğunluğu ve kutuplanabilirlik açısından birbiri ile ilişkilendirilebilir. Dipol momenti yüksek olan molekül elektrik alana daha fazla tepki verir. Dolayısıyla yüksek dipol momente sahip moleküllerin elektrokromik uygulamalarda daha verimli olacağı söylenebilir. Çarbaş ve araştırma grubunun yaptığı çalışmada elektrokromik özellikler incelenmiştir. Bu çalışma kapsamında SNS-Ph-Pyr molekülünün incelenen 5 konformasyonundan en yüksek dipol moment değerine sahip olan K4'tür. Bu veriye göre elektrokromik uygulamalar için daha uygun olduğu söylenebilir. Ayrıca çalışılan tüm moleküllerin polar olduğu görülmüştür. Bu bilgi moleküllerin çözücü-çözünen ilişkisine ışık tutmaktadır. Benzer benzeri çözer prensibi ile bu moleküllerin polar çözücüler içerisinde çözülebileceği sonucuna varılır.

Bu çalışmanın devam eden kısmında adı geçen tüm moleküllere ait HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital – En Yüksek Dolu Orbital) ve LUMO (En Düşük Boş Orbital) enerjileri hesaplanarak orbital şekilleri çizilmiştir. HOMO-LUMO enerji aralığı tespit edilerek moleküllerin elektriksel olarak hangi sınıfta olduğuna karar verilmiştir.

SN Molekülü için HOMO-LUMO orbitalleri



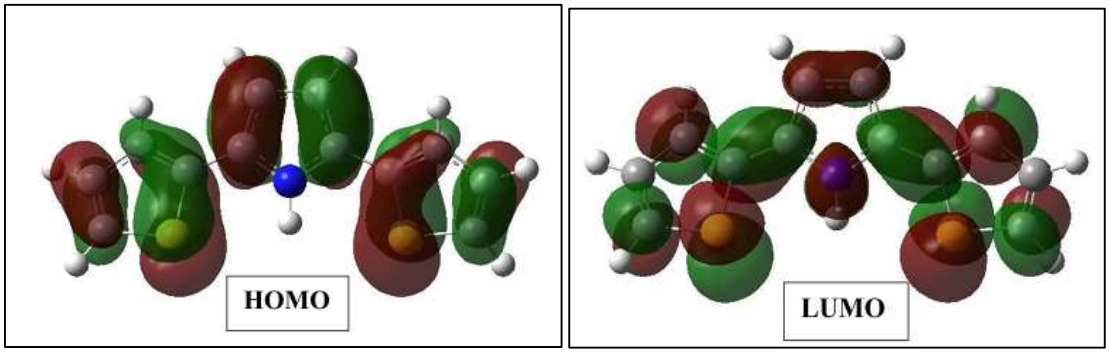
Şekil 3.15. SN (cis) molekülüne ait HOMO-LUMO orbitalleri



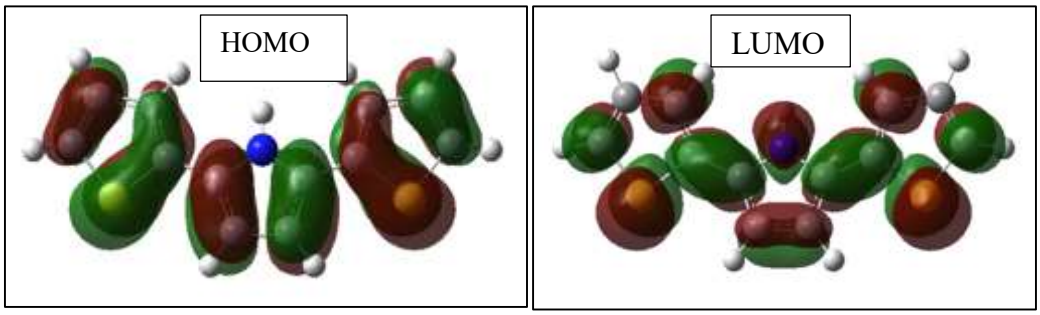
Şekil 3.16. SN (trans) molekülüne ait HOMO-LUMO orbitalleri

Şekil 3.15. ve Şekil 3.16'ya bakıldığında, HOMO orbitalinde elektron yoğunluğunun daha çok molekülün merkezinde, kükürt ve azot atomları çevresinde toplandığı görülmüştür. LUMO orbitallerinde ise elektron yoğunluğu molekülün uç bölgelerine ve daha geniş bir alana yayılmış durumdadır. Bu durum uyarılma esnasında elektronların merkezden uca doğru hareket ettiğini ve molekül içerisinde bir yük transferi olduğunu göstermektedir. Ayrıca HOMO ve LUMO orbitallerinde gözlenen faz dağılımı, orbital çakışmasının simetrik olduğunu göstermektedir. Bu da optoelektronik uygulamalarda ışık soğurma etkinliği açısından olumlu bir özelliktir.

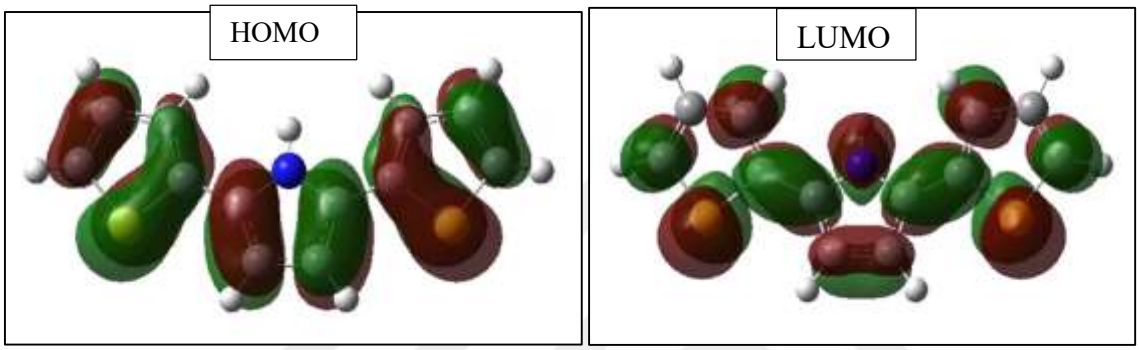
SNS Molekülü için HOMO-LUMO orbitalleri



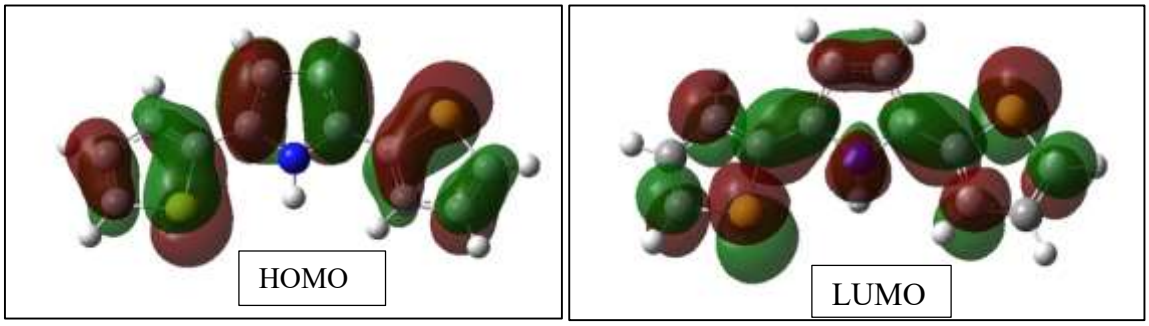
Şekil 3.17. SNS (cis) molekülüne ait HOMO-LUMO orbitalleri



Şekil 3.18. SNS (trans θ=0°) molekülüne ait HOMO-LUMO orbitalleri



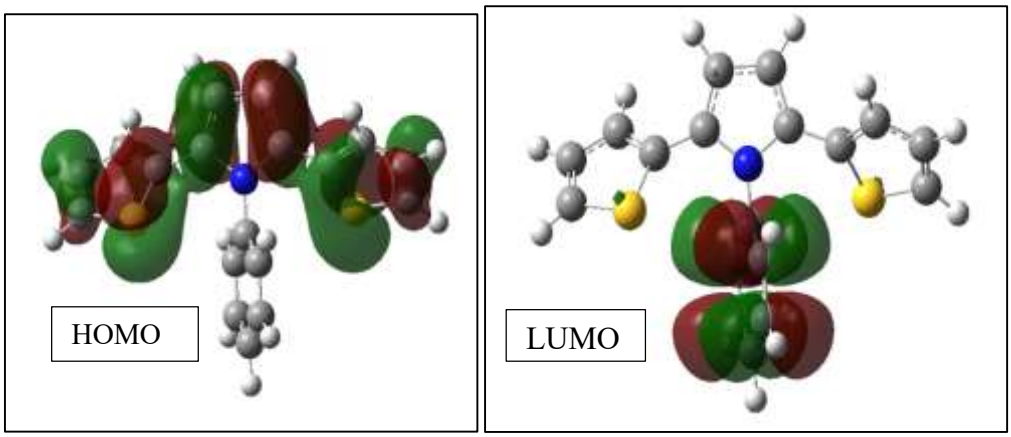
Şekil 3.19. SNS (trans θ=90°) molekülüne ait HOMO-LUMO orbitalleri



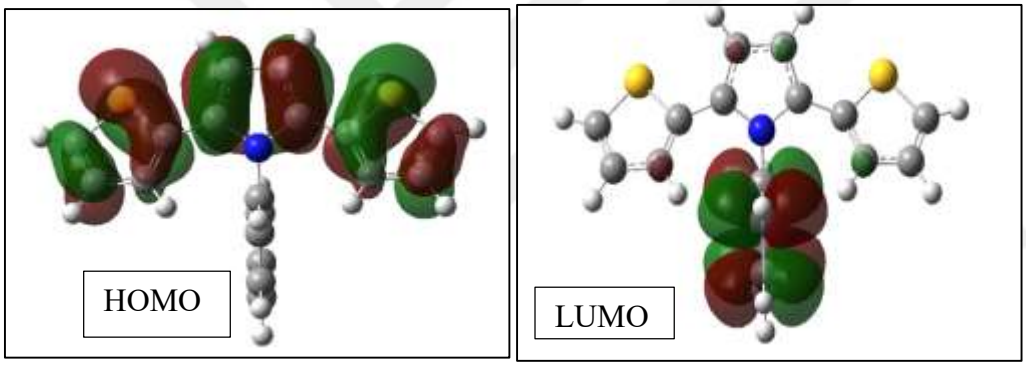
Şekil 3.20. SNS (ters θ=180°) molekülüne ait HOMO-LUMO orbitalleri

SN molekülünden SNS molekülüne geçildiğinde HOMO orbitallerinin azot etrafından ayrıldığı gözlemlenmektedir. SN molekülünde örtük durumda olan orbital fazları SNS'de ayrılma eğilimindedir. SNS molekülleri kendi içerisinde incelendiğinde molekülün reaktivite profili belirginleşmektedir. HOMO orbitalleri elektronların yoğun olduğu bölgeleri göstermektedir dolayısıyla bu bölgeler elektron verme potansiyeline sahip bölgelerdir. LUMO orbitalleri elektron alabilecek bölgelerdir. Bu manada bunların örtüştüğü söylenebilir. Bu da molekülün kimyasal aktivitesi hakkında bilgi verir.

SNS-Ph Molekülü için HOMO-LUMO orbitalleri



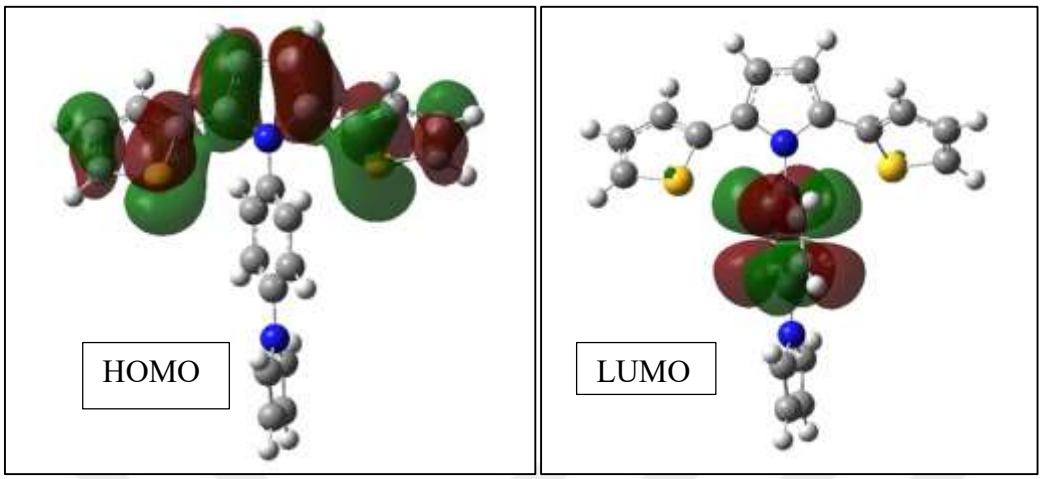
Şekil 3.21. SNS-Ph (cis) molekülüne ait HOMO-LUMO orbitalleri



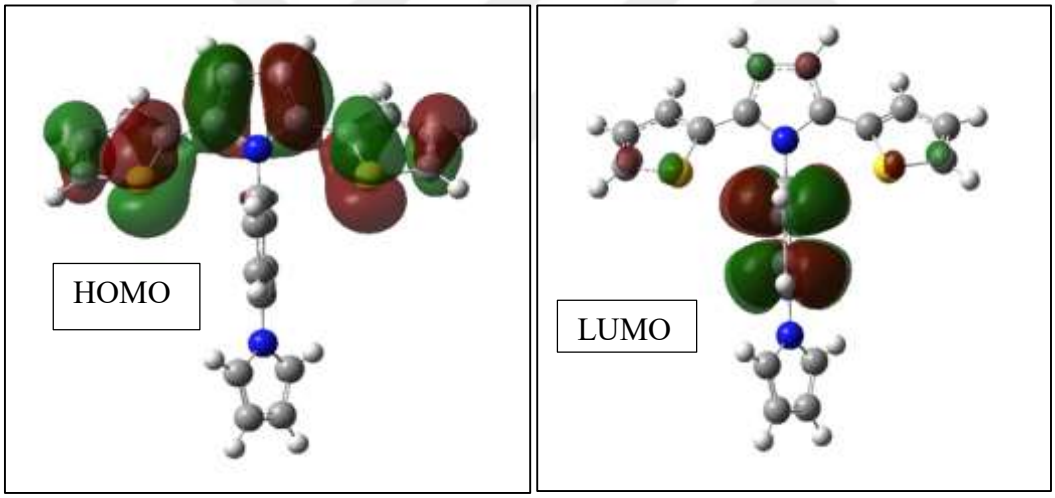
Şekil 3.22. SNS-Ph (trans) molekülüne ait HOMO-LUMO orbitalleri

SNS-Ph molekülüne gelindiğinde SNS molekülünden oldukça farklı bir durum karşımıza çıkmaktadır. HOMO orbitalinin SNS zinciri üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir. Bu bölge elektronca zengindir. Buna karşılık LUMO orbitalleri neredeyse tamamen fenil halkası üzerindedir. Bu dağılım molekül içerisinde belirgin bir yük aktarımı olduğunu göstermektedir. Bu yük aktarım karakteristiği optoelektronik uygulamalarda bu molekülün kullanılabilir olduğunu göstermektedir. Bir diğer dikkat edilmesi gereken husus trans yapının SNS zincirinde cis yapıya göre daha fazla LUMO orbitali mevcuttur. Bu durum elektronların molekülün iç direnci nedeniyle ortalama serbest yolunun kısalması ile açıklanabilir. Kısaca, elektron fenil zincirine ulaşabilecek kadar enerjiye sahip olmadığından olduğu yerde kalmak durumundadır.

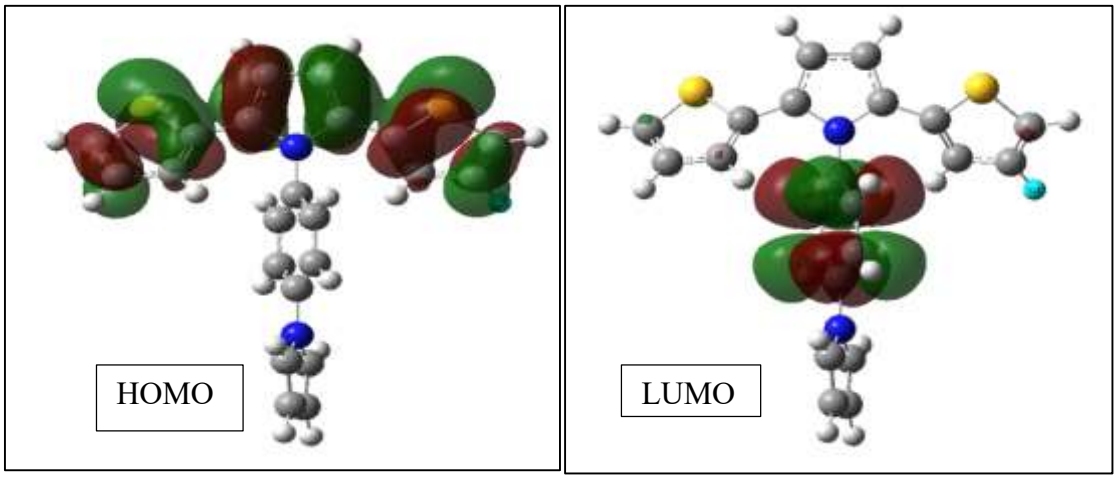
SNS-Ph-Pyr Molekülü HOMO-LUMO orbitalleri



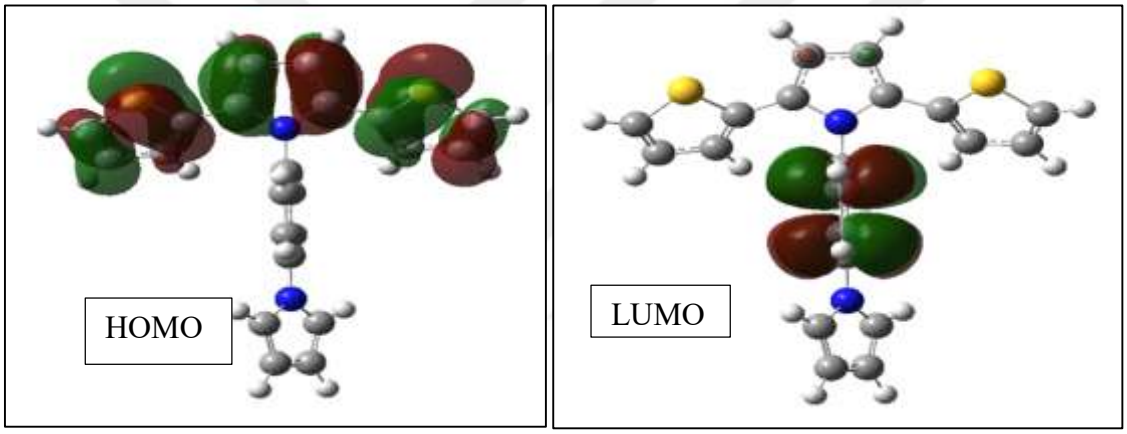
Şekil 3.23. SNS-Ph-Pyr (K1) molekülüne ait HOMO-LUMO orbitalleri



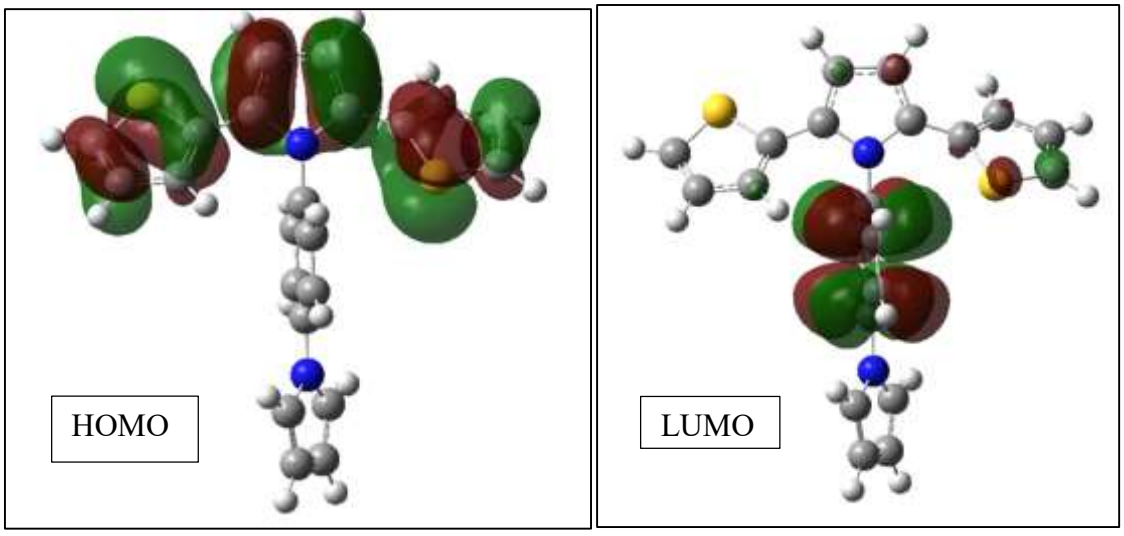
Şekil 3.24. SNS-Ph-Pyr (K2) molekülüne ait HOMO-LUMO orbitalleri



Şekil 3.25. SNS-Ph-Pyr (K3) molekülüne ait HOMO-LUMO orbitalleri



Şekil 3.26. SNS-Ph-Pyr (K4) molekülüne ait HOMO-LUMO orbitalleri



Şekil 3.27. SNS-Ph-Pyr (K5) molekülüne ait HOMO-LUMO orbitalleri

SNS-Ph-Pyr molekülünün 5 konformasyonunda HOMO-LUMO orbitallerinin dağılımları incelendiğinde SNS-Ph molekülü ile oldukça benzer olduğu görülebilir. Bu noktada dikkat çekici olan kısım fenile bağlanmış pirol molekülünde hem HOMO hem LUMO orbitalinin görülmemiş olmasıdır. Literatür incelendiğinde Bahat ve Asar'ın 2025 yılında yaptığı çalışmada [45] 1-fenilpirol molekülünde HOMO orbitallerinin pirol üzerinde toplandığı görülmektedir. Benzer şekilde Tüzün ve arkadaşlarının 2008 yılında yaptığı çalışmada [48] aynı molekül çalışılmış ve HOMO orbitallerinin pirol üzerinde toplandığı görülmüştür. Bu çalışmada pirolün üzerinde HOMO ve LUMO görülmemesi, pirol molekülünde bulunan azotun elektron çekme etkisine bağlanabilir. Fenil halkasının düşük elektron yoğunluğuna sahip olduğu SNS-Ph molekülündeki HOMO-LUMO dağılımlarından görülmüştü, bu durumda eklenen pirolünde etkisiyle fenilin elektron alma isteği daha da artmış böylece tüm LUMO orbitalleri üzerinde toplanmıştır. Bu durum pirolün moleküler orbitallerinin düşük enerjili yani kararlı olmasından da kaynaklanıyor olabilir.

Bu çalışma kapsamında özellikleri hesaplanan tüm moleküllerin HOMO-LUMO enerji farkları Çizelge 3.18.'de verilmiştir. Bu değerin bilinmesi çalışılan maddenin elektriksel olarak bulunduğu sınıfın tahmin edilmesi açısından önemlidir. Geniş bir HOMO-LUMO aralığı maddenin yalıtkan olduğunu ayrıca iyi termodinamik stabiliteye ve düşük kimyasal reaktiviteye sahip olduğunu gösterir.

Çizelge 3.18. Moleküllerin HOMO-LUMO enerji değerleri

Molekül Adı	HOMO (a.u)	LUMO (a.u)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	|H-L| (eV)
SN (cis)	-0,20059	-0,03859	-5,458	-1,050	4,408
SN (trans)	-0,20005	-0,03859	-5,444	-1,050	4,394
SNS (cis)	-0,19097	-0,05333	-5,197	-1,451	3,746
SNS (trans $\theta = 0°$)	-0,19128	-0,05463	-5,205	-1,487	3,718
SNS (trans $\theta = 90°$)	-0,19123	-0,05418	-5,204	-1,474	3,730
SNS (ters $\theta = 180°$)	-0,19128	-0,05442	-5,205	1,481	3,724
SNS-Ph (cis)	-0,19531	-0,04234	-5,315	-1,152	4,163
SNS-Ph (trans)	-0,19003	-0,04693	-5,171	-1,277	3,894
SNS-Ph-Pyr (K1)	-0,19802	-0,04638	-5,388	-1,262	4,126
SNS-Ph-Pyr (K2)	-0,19496	-0,04714	-5,305	-1,283	4,022
SNS-Ph-Pyr (K3)	-0,19528	-0,04992	-5,314	-1,358	3,956
SNS-Ph-Pyr (K4)	-0,19262	-0,04942	-5,241	-1,345	3,896
SNS-Ph-Pyr (K5)	-0,19248	-0,04959	-5,238	-1,349	3,889

Çizelge 3.19'da literatürde bulunan teorik ve deneysel değerler ile bu çalışmada elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Çizelge 3.19. Moleküllerin enerji aralıklarının (eV) literatür karşılaştırması

Molekül Çalışma	SN Molekülü	SNS Molekülü	SNS-Ph Molekülü	SNS-Ph-Pyr Molekülü
Kart ve ark. (2014) [44]	-	2,88	-	-
Çarbaş ve ark. (2023) [2]	-	2,61	2,20	2,32
Rahman ve ark. (2022) [49]	3,62	-	-	-
Bu Çalışma	~4,40	~3,72	~4,02	~3,97

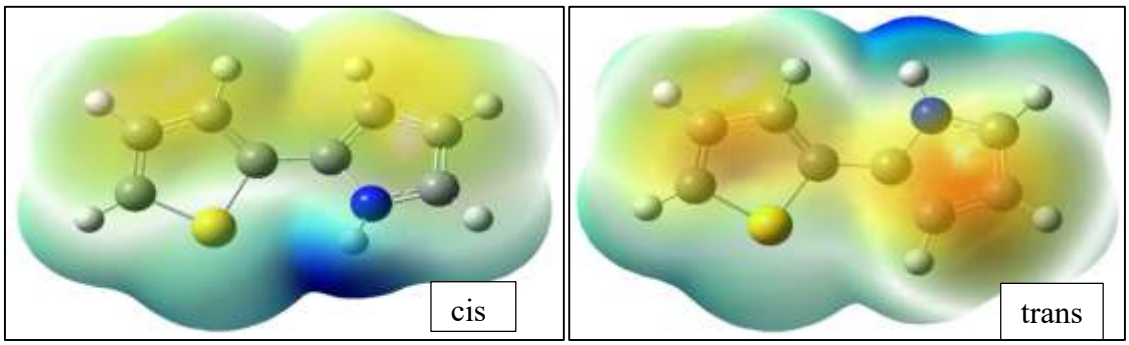
Bu çalışmada elde edilen sonuçların ortalamaları Çizelge 3.19'a işlenmiştir. Bu çalışma ile literatürdeki çalışmalar arasında oldukça büyük farklara rastlanmıştır. Çalışmalar incelendiğinde, bu moleküllerin tamamının polimer, yani birden fazlasının birbirine bağlı halde çalışıldığı görülmektedir. Bu çalışmada ise moleküller monomer halde çalışılmıştır. Literatür incelendiğinde, Şekil 1.1'de verilen moleküldeki n sayısının bunun bir polimer olduğunu ifade eder. Dolayısıyla molekülün mono halinde yüksek çıkan HOMO-LUMO enerji farkı, polimerleşme sonucunda küçülerek deneysel değerine ulaşmaktadır. Bu nedenle farklı sonuçlar bulunmuştur.

Bu çalışma kapsamında incelenen bir diğer husus moleküllerin elektrostatik potansiyel yüzeyleridir (ESP). ESP, moleküllerin elektron dağılımına bağlı olarak çeşitli önemli bilgiler sunar. Elde edilebilecek bilgiler şu şekilde sıralanabilir;

- Elektron yoğunluğunun fazla veya az olduğu bölgeler belirlenebilir. Bunlar reaktif ve reaktif olmayan bölgelerdir. Böylece potansiyel olarak bağ yapmaya en uygun yerler belirlenebilir.
- Elektronegativite değeri yüksek atomların (bu çalışmada N ve S) çevresindeki negatif ESP bölgeleri hidrojen bağı yapma potansiyelini belirtir. Bu bilgi konformasyon tahmini için kullanılır.
- Yüklerin yüzeyde nasıl dağıldığını ve buna bağlı olarak polarizasyonu hakkında bilgi alınabilir.

Bu çalışma kapsamında adı geçen moleküllerin elektrostatik potansiyel yüzeyleri aşağıda verilmiştir.

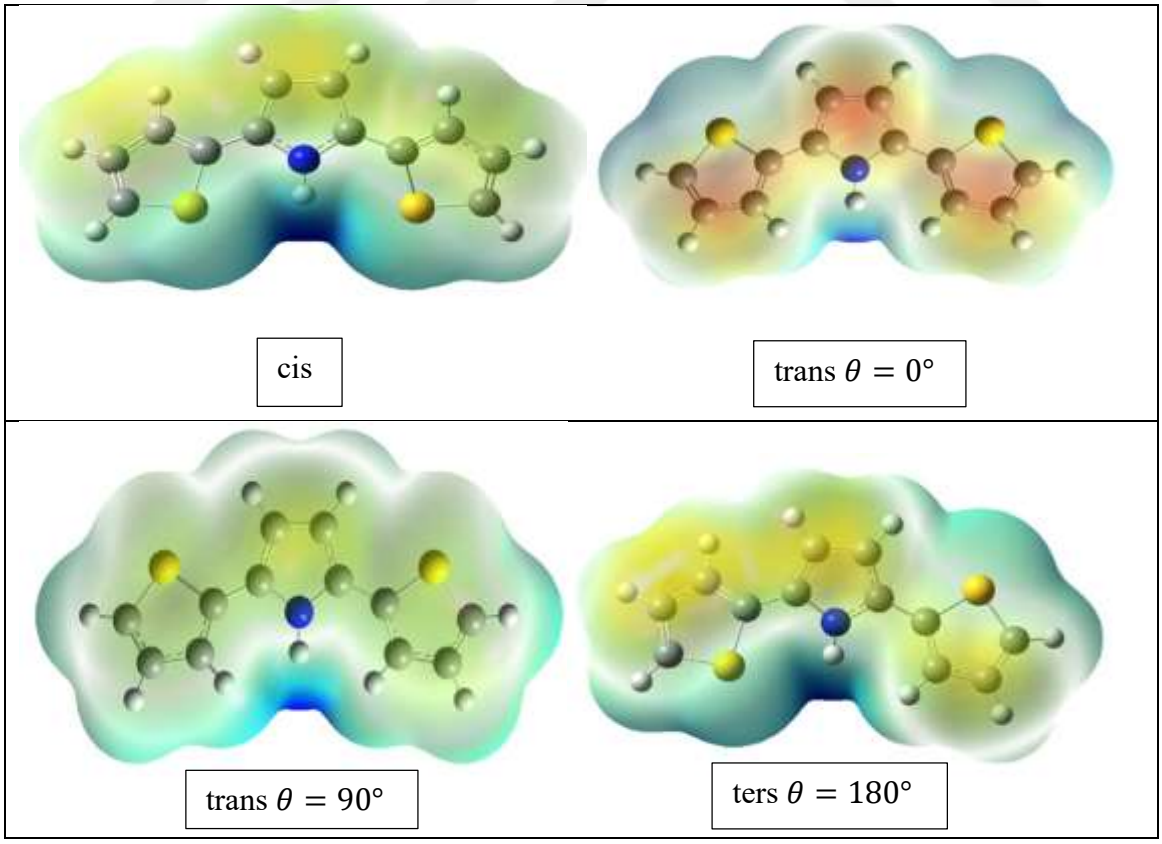
SN Molekülünün konformasyonları için elektrostatik potansiyel yüzeyleri



Şekil 3.28. SN molekülünün konformasyonlarına ait elektrostatik potansiyel yüzeyleri

Şekilde elektronun olmadığı bölgeler mavi ile gösterilmiştir. Bu bilgiler HOMO-LUMO orbitalleri ile desteklenebilir. Şekil 3.15'e bakıldığında azot çevresinde LUMO orbitalleri yerleşmiş iken bu şekilde de elektronun o bölgelerde olmadığı görülmektedir.

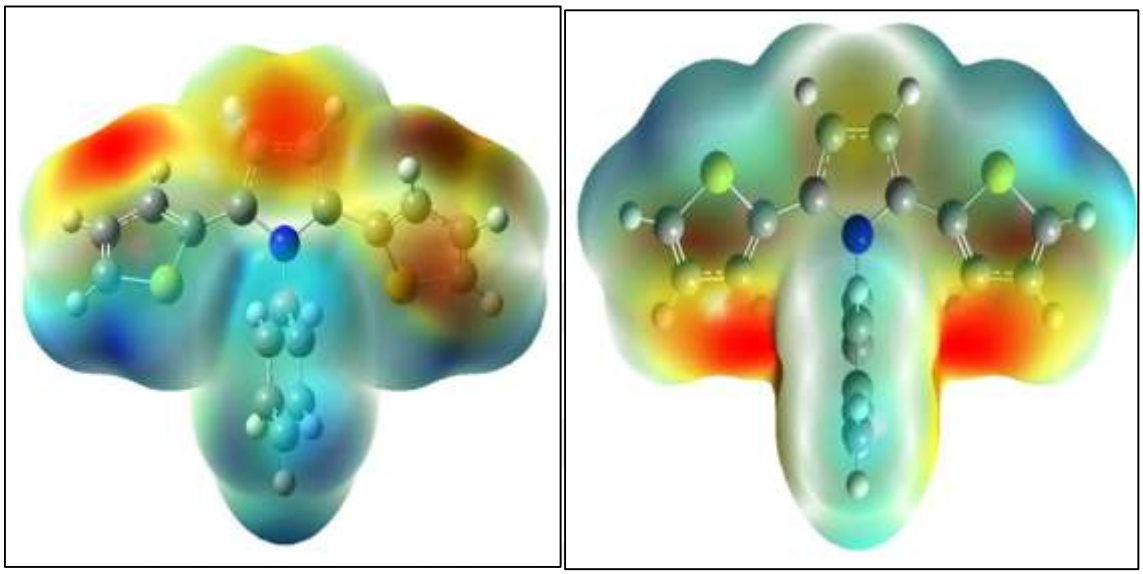
SNS Molekülünün konformasyonları için elektrostatik potansiyel yüzeyleri



Şekil 3.29. SNS molekülünün konformasyonlarına ait elektrostatik potansiyel yüzeyleri

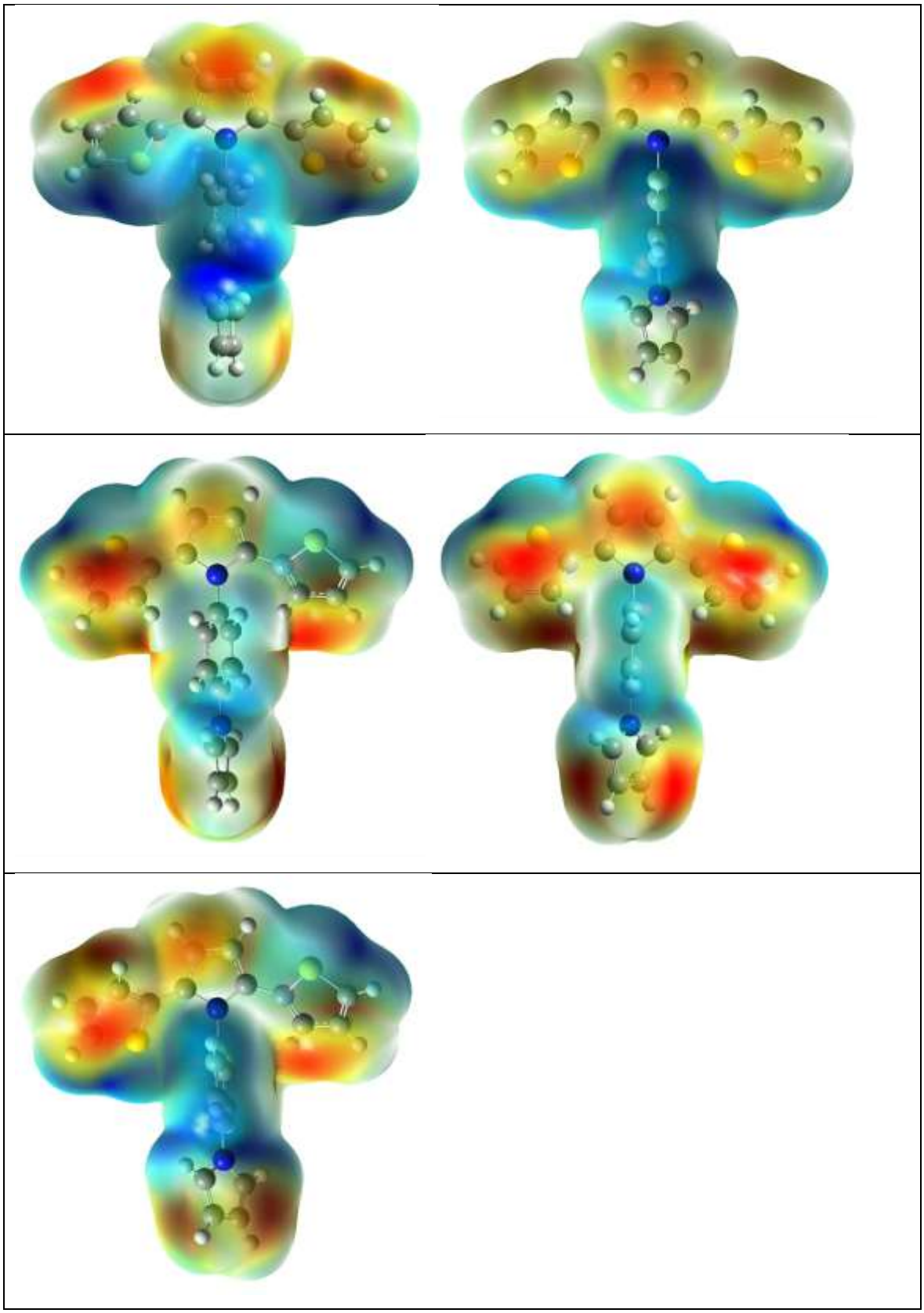
SNS molekülün 4 farklı konformasyonları için ESP yüzeyleri incelendiğinde pirolün azot bağlı bölgesinde yoğun bir mavi kısım görülmektedir. Bu bölge elektron yoğunluğunun az olduğu bölgedir. Şekil 3.17. ve devamına bakılırsa HOMO yani dolu orbitallerin bu bölgede olmadığı görülür.

SNS-Ph Molekülünün konformasyonları için elektrostatik potansiyel yüzeyleri



Şekil 3.30. SNS-Ph molekülünün konformasyonlarına ait elektrostatik potansiyel yüzeyleri

Bu şekillerden elektronların çok yoğun bir şekilde SNS zincirinde biriktiği görülmektedir. Özel olarak tiyofen moleküllerinde azota zıt olacak şekilde bir birikme söz konusudur. Fenil halkası elektronca fakir bölgedir. Bu gözlem HOMO-LUMO orbitalleri ile birbirini desteklemektedir.



Şekil 3.31. SNS-Ph-Pyr molekülünün konformasyonlarına ait elektrostatik potansiyel yüzeyleri

SNS-Ph-Pyr Molekülünün konformasyonları için elektrostatik potansiyel yüzeyleri

SNS-Ph-Pyr molekülünün elektrostatik potansiyel yüzeylerine bakıldığında SNS zincirinde ve pirol molekülü üzerinde elektronların yoğunlaştığı görülebilir. Fenil üzerinde ve civarında elektronca fakir bölgeler görülmektedir. Bu neden LUMO bölgesinin fenil üzerinde toplandığını açıklamaktadır. Ayrıca daha önce belirtilen LUMO orbitallerinin pirol üzerinde olmayışı enerji farkına bağlanmıştı. Burada görülen yüzeyler bu bilgiyi destekler niteliktedir.

3.3.3. Çizgisel olmayan optik özellikler

Bu başlık altında DFT hesaplamaları ile ulaşılan Polarizebilite, Hiperpolarizebilite ve Anizotropik Polarizebilite verileri sunulacaktır.

Bir molekülün optimize geometrisi ve yük dağılımı moleküle daimi dipol moment değerini belirler. İndüklenmiş dipol moment, bir molekülün dış elektrik alana verdiği tepkinin ölçüsüdür ve molekül elektrik alana konulduğunda yük dağılımında önemli değişiklikler meydana gelir. Bu değişiklikler daha polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri ile belirlenirler. Bu değerlerin bilinmesi molekülün optoelektronik uygulamalarda ne ölçüde kullanılabileceğini belirler bu nedenle önemlidir. Eş. 2.39 ile verilen dipol momentte polarizebilite çizgisel optik özellikleri verir. Çizgisel olmayan optik özellikler ise daha yüksek elektrik alan şiddetlerinde görülmekte olup bunlar birinci ve ikinci hiperpolarizebilite olarak bilinirler. Organik moleküllerin çizgisel olmayan optik özelliklerine en önemli katkı moleküldeki π bağlarından gelir [21]. π bağları kovalent bağ türlerinden biri olup atomlar arasındaki elektron çiftlerinin, atomların p orbitallerinin yan yana örtüşmesi sonucu meydana gelir. Bu bağlar sigma bağlarından daha zayıf olduğu için π bağı içeren moleküllerin kimyasal reaksiyonlara daha istekli olduğu sonucuna varılabilir [4]. Bu çalışma kapsamında özellikleri belirlenen moleküllerin B3LYP/6-31g++(d,p) modeline göre hesaplanan elektriksel dipol moment, polarizebilite, anizotropik polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri Çizelge 3.20.'de verilmiştir.

Çizelge 3.20. Moleküllerin dipol moment, polarizebilite, anizotropik polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri

Molekül Adı	Dipol Moment (D)	$\boldsymbol{\alpha}$ $(a.u)$	$\Delta\boldsymbol{\alpha}$ $(a.u)$	$\boldsymbol{\beta}$ $(a.u)$
SN (cis)	1,1013	125,32	93,83	729,26
SN (trans)	1,9615	125,30	75,57	686,40
SNS (cis)	0,2892	211,62	181,77	1164,48
SNS (trans $\theta = 0°$)	2,0190	212,46	181,89	599,39
SNS (trans $\theta = 90°$)	2,0154	212,82	207,00	749,88
SNS (ters $\theta = 180°$)	1,2272	212,02	204,71	911,93
SNS-Ph (cis)	1,4211	264,07	127,46	357,03
SNS-Ph (trans)	2,8980	269,58	125,49	301,23
SNS-Ph-Pyr (K1)	0,0335	326,91	74,70	380,75
SNS-Ph-Pyr (K2)	0,8336	328,71	89,96	373,62
SNS-Ph-Pyr (K3)	1,3214	330,94	91,62	696,73
SNS-Ph-Pyr (K4)	1,5682	331,75	168,90	533,35
SNS-Ph-Pyr (K5)	0,8731	330,21	157,16	438,67

Çizelge 3.21. moleküllerin dipol momenti ile polarizebilite değerleri arasındaki ilişkinin yorumlanması açısından önemlidir. Tüm moleküllerin kendi gruplarında polarizebilite değerlerinin yakın olduğu görülmektedir. Anizotropik polarizebiliteye gelindiğinde değerler değişkendir. SNS-Ph-Pyr grubunda K1 ile K5 arasında ciddi farklar görülmektedir. Bu molekülün elektrik alandaki yönelimi ile alakalıdır. Hiperpolarizebilite değerlerine bakıldığında SNS (cis) molekülü kayda değer bir veri sunmaktadır. Dipol moment değeri düşük olmasına rağmen hiperpolarizebilite değeri en yüksek olan bu moleküldür. Buradan dipol moment ile hiperpolarizebilitenin yalnızca birbirine bağlı olmadığı sonucuna varılabilir.

Üre, organik moleküllerin çizgisel olmayan optik özelliklerinin karşılaştırmalı olarak incelenmesi için referans olarak kullanılan moleküllerden biridir [45,55,56]. Bu nedenle, ürenin polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerlerinin bilinmesi önemlidir. Bu değerler literatürde $33\ a.u.$ ve $90\ a.u.$ olarak verilmiştir [45]. Bu çalışmada incelenen moleküllerin polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri bu değerlerden büyüktür. Dolayısıyla çizgisel olmayan optik özellikler bakımından bu moleküller uygun adaylar olabilir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Organik iletken polimerler elektronik ve optik özellikleri sebebiyle teknolojinin gelişmesinde ve yeni cihazların üretiminde önemli bir rol oynar. Bu nedenle deneysel ve teorik olarak bilim dünyasında kendisine oldukça geniş bir çalışma alanı bulur. Bu çalışmada deneysel olarak yapısal parametreleri, elektronik özellikleri (dipol moment, elektronik enerji), çizgisel ve çizgisel olmayan optik özellikleri (polarizebilite, anizotropik polarizebilite, hiperpolarizebilite) ortaya konulmuş olan SNS-Ph-Pyr molekülünün özelliklerinin teorik olarak bulunması ve karşılaştırılması hedeflenmiştir. Bunun yapılmasının temelde birkaç sebebi bulunmaktadır. Öncelikle moleküller kimyasal olarak farklı konformasyonlarda bulunabilir. Bu konformasyonların kendi içinde birden fazla kararlı durumu olabilir. Deneysel olarak çalışılan molekül bu kararlı durumlardan birini veya birkaçını içerirken teorik incelemede bu durumların birçoğu ele alınabilir. Bu yönüyle teorik çalışmalar, deneysel çalışmaları destekleyici, doğrulayıcı veya yanlışlayıcı ayrıca tamamlayıcı özelliktedir. Yapılan çalışmada ana molekül olan SNS-Ph-Pyr, kendisini oluşturan alt molekül gruplarına (SN, SNS, SNS-Ph, SNS-Ph-Pyr) ayrılarak bu grupların hem cis hem trans formları üzerinde ayrıca trans ve cis formların açı değerli konformasyonlarında hesaplamalar yapılmıştır. Nihai molekülün ise 5 farklı konformasyonu üzerinde hesaplamalar yapılarak elde edilen sonuçlar literatürdeki deneysel ve teorik bulgular ile kıyaslanmıştır.

Yapısal özellikler incelenirken molekülün en küçük alt birimi olan 2-(2-tiyenil)pirol (SN) molekülü ile başlandı ve kademeli olarak, pirol, fenil ve pirol bağlanarak (1-(4-(1*H*-pirol-1-il)fenil)-2,5-di(2-tiyenil)-1*H*-pirol) (SNS-Ph-Pyr) molekülü elde edildi. Her basamakta moleküllerin enerji değerleri ölçüldü ve kendi içinde kıyaslandı. Yeni molekül grupları bağlandıkça bağ uzunlukları ve bağ açılarında çeşitli değişiklikler meydana geldiği gözlemlendi. Bu değişiklikler hem kendi içinde hem de literatür ile karşılaştırıldı. Bağ uzunluklarında kayda değer değişiklikler gözlemlenmez iken bağ açıları yeni moleküllerin bağlanması sonucunda ciddi şekilde değişmiştir. Bunun en temel sebebi molekül içi sterik etkiler ve molekülün oluşturduğu zincirin konjugasyon etkisidir. Çizelge 3.11. Okuyama ve Arkadaşlarının (1998) [46] deneysel çalışması, Bahat ve Asar'ın (2025) [45] teorik çalışması ve bu çalışmayı karşılaştırması açısından önemlidir. Deneysel değer olan 38,7°, Bahat ve Asar'ın bulduğu 37,28° ve bu çalışmadaki değerlerden büyük bulunmuştur.

Bunun sebebi bu çalışmanın haricindeki verilerde SNS zincirinin olmayışıdır. SNS zincirindeki yüksek elektron yoğunluğu ve HOMO orbitallerinin tamamının bulunması nedeniyle molekül üzerinde ciddi bir elektriksel kuvvet yarattığı tahmin edilmiştir. Bu çalışmadaki dihedral açının (C28-C30-N34-C36) Okuyama ve arkadaşlarının çalışmasından yaklaşık 3° küçük olması elektriksel kuvvet ile açıklanabilir.

Elektronik özelliklere gelindiğinde öncelikle enerji değerleri verilmiştir. Bu enerjiler elektronik enerji ve elektronik enerji ile sıfır nokta enerjisinin toplamı olacak şekilde verilmiştir. Bu çalışma kapsamında sıfır nokta enerjisi bir fark yaratmamış olsa da nadir durumlarda sıfır nokta enerjisinin eklenmesi düşük enerjili formu değiştirebilmesi açısından önemlidir. Burada o fark aranmıştır ancak rastlanmamıştır. Molekülün daha kararlı durumunun hangisi olduğu her konformasyonda değişiklik göstermiştir. Belli bir düzene rastlanmamıştır. SN molekülü için trans form daha kararlı iken SNS için ters, SNS-Ph için cis form daha kararlı bulunmuştur. Buradan yola çıkarak bir molekülün en kararlı halinin hangisi olduğu sonucuna küçük moleküllerden başlayıp ekleme yaparak gitme fikri yanlışlanmıştır. Bu nedenle kararlılığa karar vermenin bir başka yolu olarak moleküllerin enerji farklarından yararlanarak oda sıcaklığında bulunma olasılığı yüzdeleri hesaplanmıştır. Böylece bu çalışma kapsamında ele alınan moleküller arasında SNS-Ph-Pyr molekülünün K3 numaralı konformasyonunun oda sıcaklığında bulunma ihtimali en yüksektir, dolayısıyla bu yapı kararlı yapıya en yakın yapı olmalıdır sonucuna varılabilir. Moleküllerin tamamının dipol momentleri sıfırdan farklı bulunmuştur. Bu durum bu molekülün dış elektrik alan altında kutuplanabildiği anlamına gelir. HOMO-LUMO enerjileri hesaplanarak farkları alındı. Bu fark, molekülün elektriksel olarak hangi sınıfta olduğunun bulunmasına olanak tanımıştır. HOMO-LUMO enerji farkı literatürdeki özellikle deneysel sonuçlar ile karşılaştırıldığında arada oldukça büyük farklar olduğu görülmüştür. Bunun temel sebebi, literatürdeki çalışmaların SNS-Ph-Pyr molekülünü polimer halde konu edinmiş olmasıdır. Bu çalışma kapsamında SNS-Ph-Pyr molekülü bir monomer olarak ele alınmıştır. Böylece, monomerden polimere gidildikçe organik yeni iletken polimerlerin HOMO-LUMO aralığının düştüğü sonucuna da dolaylı olarak ulaşılmıştır. Çalışılan moleküllerin elektrostatik potansiyel yüzeyleri oluşturularak, elektronların yoğun olarak bulunduğu ve bulunmadığı bölgeler tespit edilmiştir. Bu noktada HOMO-LUMO orbitallerinin verileri ile ESP verileri birbiri ile örtüşmektedir. Bu da LUMO orbitallerinin bulunduğu yerleri açıklamaya olanak tanımıştır.

Bu çalışma kapsamında değinilen bir diğer husus çizgisel olmayan optik özelliklerin tespitidir. Bu özellikler maddenin elektromanyetik alanlar ile nasıl etkileştiği sorusuna bir cevap olması açısından önem arz etmektedir. Bu kapsamda polarizebilite, anizotropik polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri bulunarak çizelge halinde verilmiştir. HOMO-LUMO enerji aralığı ile maddenin polarizebilitesi arasında bir ilişki kurulduğunda, aralık büyüdükçe yani madde yalıtkan olmaya başladıkça polarizebilite düşmektedir. Çalışmada önemli bir diğer husus, genellikle doğrusal ilişkili olduğu kabul edilen dipol moment ve hiperpolarizebilite değerlerinin burada doğrusal ilişki göstermemiş olmasıdır. Bu sonuç doğru olmakla birlikte genelde gözden kaçmaktadır. Dipol moment molekülün net yük ayrımını gösterir. Yani molekülün kutupsallığının bir ölçüsüdür. Ancak hiperpolarizebilite, elektronların elektrik alan karşısında yeniden düzenlenme kapasitesidir. Bu dipol moment ile ilişkili olmasına rağmen yalnızca dipol momente bakarak yorumlamak yanlış olur. Çizelge 3.21'de SNS (cis) molekülün dipol momenti en küçük olmasına rağmen hiperpolarizebilite değeri en büyüktür. Bu durumda orbital yapıları, elektron dağılımı ve delokalizasyon ile ilgilidir. Şekil 3.29'da SNS (cis) yapıya bakıldığında elektronların belli bir bölgede toplanmadığı, moleküle yayıldığı görülmektedir. Böylece elektronların harici elektrik alan ile çok rahat yer değiştirdiği ancak yük dağılımının dengeli olduğuna varılmıştır. Bu örnek olağandışı olması bakımından bu çalışma kapsamında değerli bir veri sunmuştur.

Sonuç olarak, molekülün yapısal parametreleri, elektriksel ve çizgisel olmayan optik özellikleri teorik olarak tespit edilmiştir. Yapısal parametreler ve elektriksel özellikler bulunabilen deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Deneysel sonuçlara yakın olmayışının sebepleri irdelenmiş ve sunulmuştur. Veriler literatür ile uyumludur. Bu nedenle deneysel çalışma yapmanın zor veya imkansız olduğu, sentezlenmesi yüksek maliyetler gerektiren moleküllerde veya kararlı halde bulunmayan ara geçiş formlarında bu metotların kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

1. Ferraris, J. P., Hanlon, T. R. (1989). "Optical, electrical and electrochemical properties of heteroaromatic copolymers.", *Polymer,* 30(7), 1319-1327.

2. Bezgin Carbas, B., Ergin, N. M., Yildiz, H. B., Kivrak, A., Demet, A. E. (2023). "Electrochromic properties of a polydithienylpyrrole derivative with N-phenyl pyrrole subunit." *Materials Chemistry and Physics,* 293, 1-9.

3. Sons, T. W. G., Fryhle, C. B. (2002). *Organik Kimya* (çev. G. Okay ve Y. Yıldırır). İstanbul: Literatür Yayınları, 84, 24-35.

4. Yıldırır, Y. (Editör). (2011). *Organik Kimya 'Yaşamın Kalbi'*. Ankara: Bilim Yayıncılık, 17-21.

5. İnternet: Azot URL: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/Nitrogen Son Erşim Tarihi: 08.02.2025.

6. İnternet: Sulfur URL: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/Sulfur Son Erişi Tarihi: 08.02.2025.

7. İnternet: Thiophene URL:https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Thiophene Son Erişim Tarihi: 08.02.2025.

8. Eicher, T. Hauptmann, S. Speicher, A. (2003). *The Chemistry of Heterocycles*. (3. Baskı). Weinheim: WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, 120-160.

9. İnternet: Pyrrole URL: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Pyrrole Son Erişim Tarihi: 08.02.2025
.

10. Dede, B. (2006). Önemli bir beş-üyeli heteroaromatik bileşik: Pirol. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi,* 22(1-2), 121-141.

11. Jensen, F. (2012). Atomic Orbital Basis Sets. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 3(2), 273-295.

12. Sholl, D. S., Steckel, J. A. (2009). *Density Functional Theory: A Practical Introduction* (Çev. S. Aydın ve N. Körözlü). Ankara: Nobel Akademik Yayıncılık. (Orijinal baskı: John Wiley & Sons, Inc., 2009). 1-40.

13. Foresman, J. B., Frisch, Æ. (1996). *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods* (2nd ed.). Pittsburgh, PA: Gaussian, Inc, 45-84.

14. Pople, J. A., Krishnan, R., Schlegel, H. B., Binkley, J. S. (1979). Derivative Studies in Hartree-Fock and Møller-Plesset Theories. *International Journal of Quantum Chemistry: Quantum Chemistry Symposium*, 13, 225–241.

15. Güzel, Y., Karazehir, T. (2010). Fare dölyatağı estrojen reseptörleriyle 17β-sübstitüe estradiollerin göreceli bağlanma eğilimlerinin COMCET metoduyla teorik incelenmesi. *Erciyes Üniversitesi, Fen Fakültesi.* Kayseri. 45.

16. Şafak, Y. (2007). *2-Fenilfuran Molekülünün Yapısal, Elektronik ve Çizgisel Olmayan Optik Özelliklerinin Teorik İncelenmesi.* Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1-38.

17. Jensen, F. (1999). *Introduction to Computational Chemistry.* (3rd Edition). New York: John Wiley & Sons Ltd., 26-38.

18. Pulay, P. (1987). *Analytical derivative methods in quantum chemistry*. K. P. Lawley (Ed.), *Ab initio Methods in Quantum Chemistry – II*. New York: John Wiley & Sons Ltd, 43-78.

19. Çelik, İ., Akkurt, M., İde, S., Tutar, A., Çakmak, O. (2003). C7H8Br4 Molekülünün Konformasyon Analizi ve Kuantum Mekanik Yöntemle Optimizasyonu. *Gazi Üniversitesi Journal of Science.,* 16(1), 27-35.

20. Höltje, H. D., Sippl, W., Rognan, D., Folkers, G. (2003). *Molecular Modelling* (2nd Edition). Weinheim: Wiley-VCH, 18–78.

21. Aydın, B. (2023). *Florlanmış Üçgensel Triborazinhekzadehidro[12]anulen'in Elektronik Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi ile Hesaplanması*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1-42.

22. Hohenberg, P., Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B), B864–B871.

23. Kohn, W., Sham, L. J. (1965). Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140, A1133–A1138.

24. Parr, R. G., Yang, W. (1989). *Density Functional Theory*. Oxford: Oxford University Press, 18.

25. Gill, P. M. (1996). *DFT, HF and Self Consistent Field*. *Encyclopedia of Computational Chemistry*, New York: Wiley & Sons Ltd, 65–87.

26. Fock, V. (1930). Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1–2), 126–148.

27. Thomas, L. H. (1927). The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23(5), 542–548.

28. Fermi, E. (1927). Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atomo. *Rendiconti Accademia Nazionale dei Lincei*, 6(12), 602–607.

29. Dirac, P. A. M. (1930). Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26(3), 376–385.

30. Becke, A. D. (1988). Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Physical Review A*, 38(6), 3098–3112.

31. Vosko, S. H., Wilk, L., Nusair, M. (1980). Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: A Critical Analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58(8), 1200–1211.

32. Lee, C., Yang, W., Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Physical Review B*, 37(2), 785–789.

33. Miehlich, B., Savin, A., Stoll, H., Preuss, H. (1989). Results Obtained with the Correlation Energy Density Functional of Becke and Lee, Yang and Parr. *Chemical Physics Letters*, 157(3), 200–207.

34. Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7), 5648–5652.

35. Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski, C. F., Frisch, M. J. (1994). Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(45), 11623–11627.

36. Jensen, F. (2007). *Introduction to Computational Chemistry* (2nd ed.). Wiley, 404–410.

37. Bohm, A., Kielanowski, P., Mainland, G. B. (2019). *Quantum Physics: States, Observables and Their Time Evolution*. Springer Netherlands. ISBN: 9789402417586.

38. Csizmadia, G. L. (1984). Computational Adv. in Organic Chem.: Molecular Str. And Reactivity. In Öğretir C., & Csizmadia G. L. (Eds.), *NATO ASI Series* (ss. 120–160). Kluwer Academic Publishers.

39. Bosshard, C., Sutter, K., Pretre, P., Flörsheimer, M., Kaatz, P., Günter, P. (1990). *Organic Nonlinear Optical Materials*. Gordon and Breach Publishers, Switzerland, 1–18.

40. Jensen, L., Åstrand, P. O., & Mikkelsen, K. V. (2004). The Static Polarizability and Second Hyperpolarizability of Fullerenes and Carbon Nanotubes. *Theoretical Chemistry, Materials Science Centre*.

41. Boyd, R. W. (2020). *Nonlinear Optics* (4th ed.). Amsterdam: Academic Press.

42. Tanışlı, M. (1989). *Tensör Analizi ve Fiziğe Uygulamaları*. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi.

43. Joule, J. A., Mills, K. (2010). *Heterocyclic Chemistry* (5th ed.). Chichester, UK: Wiley-Blackwell, 295–345.

44. Kart, S. Ö., Tanboğa, A. E., Söyleyici, H. C., Ak, M., Kart, H. H. (2015). Theoretical Study of the Structure–Properties Relationship in New Class of 2,5-di(2-thienyl)pyrrole Compounds. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137, 1174–1183.

45. Bahat, M., Şafak Asar, Y. (2025). A Computational Study of Structural, Electronic, and Nonlinear Optical Properties of Phenylpyrroles. *Gazi University Journal of Science,* 4.

46. Okuyama, K., Numata, Y., Odawara, S., Suzuka, I. (1998). Electronic spectra of jet-cooled 1-phenylpyrrole: Large-amplitude torsional motion and twisted intramolecular charge-transfer phenomenon. *Journal of Chemical Physics*, 109, 7185–7196.

47. Butterfoss, G. L., Hermans, J. (2003). Boltzmann-Type Distribution of Side-Chain Conformation in Proteins. *Protein Science*, 12(12), 2719–2731.

48. Tuzun, N. S., Bayata, F., Sarac, A. S. (2008). An experimental and quantum mechanical study on electrochemical properties of N-substituted pyrroles. *Journal of Molecular Structure-Theochem*, 857, 99.

49. Rahman, S., Khan, M. M. R., Deb, B., Dana, S. I., Ahmed, M. K. (2023). Effective and Simple Fabrication of Pyrrole and Thiophene-Based Poly(Py-co-Th)/ZnO Composites for High Photocatalytic Performance. *South African Journal of Chemical Engineering*, 43, 303–311.

50. Sancho-García, J. C., Karpfen, A. (2009). Theoretical approach to the conformational analysis of heteroaromatic dimers: 2-(2-Thienyl)pyrrole, 2-(2-thienyl)furan, and 2-(2-furyl)pyrrole. *Chemical Physics Letters*, 473(1–3), 49–56.

51. Alemán, C., Domingo, V. M., Fajarí, L., Juliá, L., Karpfen, A. (1998). Molecular and electronic structures of heteroaromatic oligomers: Model compounds of polymers with quantum-well structures. *The Journal of Organic Chemistry*, 63(4), 1041–1048.

52. Khatiwoda, N., Panda, A. N. (2023). Comparison of excited states between thiophene-furan with thiophene-pyrrole oligomers: A computational study at the RI-ADC(2) level. *Chemical Physics Letters*, 825, 140618.

53. Kurt, M., Babur Sas, E., Can, M., Okur, S., Icli, S., Demic, S., Karabacak, M., Jayavarthanan, T., Sundaraganesan, N. (2016). Synthesis and spectroscopic characterization on 4-(2,5-di-2-thienyl-1H-pyrrol-1-yl) benzoic acid: A DFT approach. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 152, 8–17.

54. Abashev, G. G., Bushueva, A. Y., Shklyaeva, E. V. (2011). Substituted 2,5-di(2-thienyl)pyrroles: Application, production, properties, and electrochemical polymerization (Review). *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 47(2), 130–197.

55. Olejniczak, M., Pecul, M., Champagne, B., Botek, E. (2008). Theoretical investigation on the linear and nonlinear susceptibilities of urea crystal, *Journal of Chemical Physics*, 128,

56. Adant, C., Dupuis, M., Bredas, J.L. (1995) "Ab-Initio Study of the Nonlinear-Optical Properties of Urea – Electron Correlation and Dispersion Effects", *International Journal of Quantum Chemistry*, 497-507.



Gazili olmak ayrıcalıktır