HALOTİYOFEN MOLEKÜLLERİNİN ELEKTRONİK VE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ

Fatma DADAKDENİZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EYLÜL 2007
ANKARA

Fatma DADAKDENİZ tarafından hazırlanan HALOTİYOFEN MOLEKÜLLERİNİN ELEKTRONİK VE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Mehmet BAHAT
Tez Danışmanı, Fizik Anabilim Dalı

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

Prof. Dr. Nurcan KARACAN
Kimya Anabilim Dalı Gazi Ü.
Yrd. Doç. Dr. Mehmet BAHAT
Fizik Anabilim Dalı Gazi Ü.
Doç. Dr. Şemsettin ALTINDAL
Fizik Anabilim Dalı Gazi Ü.

Tarih: 03/09/2007

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

Prof. Dr. Nermin ERTAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Fatma DADAKDENİZ

HALOTİYOFEN MOLEKÜLLERİNİN ELEKTRONİK VE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Fatma DADAKDENİZ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Eylül 2007

ÖZET

Bu çalışmada tiyofen ve floro, kloro ve bromo tiyofen moleküllerinin elektronik ve çizgisel olmayan optik özellikleri yoğunluk fonksiyonu teorisi içinde Becke'nin üç parametreli enerji fonksiyoneli B3LYP hibrid yaklaşımı kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalarda 6-311++G(2d,p) temel seti kullanılmıştır. Hesaplamaların tamamı GAUSSIAN03W paket programı ile yapılmıştır. Tüm moleküler yapıların geometrik optimizasyonu yapılmıştır. Çizgisel olmayan optik özelliklerden statik polarizabilite (α), anizotropik polarizabilite (Δα) ve statik hiperpolarizabilite (β) değerleri hesaplanmıştır. Elektronik özelliklerinden toplam elektronik enerji, dipol moment ve moleküler obital enerji farkları (HOMO-LUMO) hesaplanmıştır. Sonuçlar değerlendirildiğinde statik polarizabilite maksimum olduğunda HOMO-LUMO enerji farkı minimum olduğu gözlenmiştir. Polarizabilite ve anizotropik polarizabilite değerlerindeki artışın nedeni, atom yarıçaplarının artması yani büyük atomların polarlanabilirliğinin daha fazla olmasındandır.

Bilim Kodu :202.1.008
Anahtar Kelime : Halotiyofen, Florotiyofen, Klorotiyofen, Bromotiyofen
Sayfa Adedi : 61
Tez Yöneticisi : Yrd. Doç. Dr. Mehmet BAHAT

THEORETICAL INVESTIGATION OF ELECTRONIC AND NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF HALOTHIOPHENE MOLECULES

(M. Sc. Thesis)

Fatma DADAKDENİZ

GAZI UNIVERSITY

INSTUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

September 2007

ABSTRACT

In this study , electronic and nonlinear optical (NLO) properties of halothiophene molecules calculated by using Becke three parameters energy functional B3LYP hybrid approach within density functional theory. All calculations have been made using 6-311++G(2d,p) basis set for density functional theory. Geometry optimization of molecules have been performed and their electronical energies, dipol moments, molecular orbital energy differences (HOMO-LUMO), static polarizabilities, anisotropic polarizabilities and static hyperpolarizabilities have been calculated. HOMO-LUMO energy differences are minimum when static polarizability is maximum. The reason behind the increased values of polarizability and anisotropic polarizability is growing of atom radius since bigger atoms have more polarizability.

Science Code :202.1.008
Key Words : Halothiophene, Fluorothiophene, Chlorothiophene, Bromothiophene
Page Number : 61
Adviser : Assist. Prof. Dr. Mehmet BAHAT

TEŞEKKÜR

Bu çalışmam süresince bilgi ve tecrübesiyle bana yol gösteren, yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mehmet BAHAT'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme teşekkürlerimi borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET…….…….....iv

ABSTRACT……...…….....v

TEŞEKKÜR…….……....vi

İÇİNDEKİLER…….……..vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ…….....ix

ŞEKİLLERİN LİSTESİ…….....x

SİMGELER VE KISALTMALAR…….xi

1. GİRİŞ……1

2. TEMEL BİLGİLER……...……...2

2.1. Moleküler Modelleme…....……...…….……...……..2

2.1.1. Moleküler mekanik metotlar ..….....……...…....……...…....2

2.1.2. Elektronik yapı metotları.....……....…….....…...4

2.2. Çok Elektronlu Atomlar……..... ……..…..……...……....8

2.3. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyonu

Teorisi (DFT)….....….....……...……...……...….....9

2.3.1. Nükleer çekim fonksiyoneli…….....……....…….…….....11

2.3.2. Coulomb fonksiyoneli……....….....…….....11

2.3.3. Hartree kinetik fonksiyoneli. ……..…….....12

2.3.4. Fock değiş tokuş fonksiyoneli……..…….....12

2.3.5. Thomas-Fermi kinetik fonksiyoneli ….…….....…...13

2.3.6. Dirac değiş tokuş fonksiyoneli …….....…..……13

2.3.7. Vosko Wilk Nusair fonksiyoneli ….…….....……..….....…15

2.3.8. Lee Yang Parr korelasyon fonksiyoneli …….....…….16

2.3.9. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi …….....……...…...17

2.4. Temel Setler .....…….....…..18

2.5. Geometri Optimizasyonu …….....…….....…...…….21

2.6. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinde Öz Uyumlu Alan Yöntemi

(DFT SCF)…….....….25

2.7. Çizgisel Olmayan Optik Özellikler ……...……....31

3. Halotiyofen Moleküllerinin Elektronik Ve Çizgisel Olmayan Optik

Özelliklerinin Teorik İncelenmesi..….....….....……34

3.1. Materyal 34

3.2. Metot 43

3.3. Hesaplamalar 43

3.3.1. Elektronik özellikler……..…….…....44

3.3.2. Moleküler dipol moment.....46

3.3.3. Çizgisel olmayan optik özellikler.....48

3.3.4. Moleküler orbital enerji farkları (HOMO-LUMO).....52

4. SONUÇ.....53

KAYNAKLAR.....55

ÖZGEÇMİŞ.....61

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1 Enerjinin türevlerinden hesaplanabilen moleküler özellikler.....6

Çizelge 3.1 Tiyofen, florotiyofen, klorotiyofen ve bromotiyofen moleküllerinin adlandırılmaları.....42

Çizelge 3.2 Tiyofen, florotiyofen, klorotiyofen ve bromotiyofen moleküllerinin B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre elektronik enerjileri, dipol momentleri ve kükürt atomunda Mulliken yükü değerleri.....45

Çizelge 3.3 Tiyofen ve bromotiyofen, florotiyofen, klorotiyofen moleküllerinin B3LYP/6-311++G(2d,p) modeliyle hesaplanan özellikleri.....47

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı.....22

Şekil 2.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi.....24

Şekil 2.3. SCF DFT metodu ile enerji hesabı ve geometrik optimizasyon iş akış diyagramı 30

Şekil 2.4. SCF yönteminde enerjinin yakınsaması.....31

Şekil 3.1. Tiyofen molekülünün modeli 34

Şekil 3.2 Mono-, di-, tri-, tetrafloro/kloro/bromotiyofen molekülleri.....39

Şekil 3.3. Moleküle eklenen A=akseptör ve D=donor grupları.....49

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılan simgeler ve kısaltmalar açıklamaları ile birlikte aşağıda verildi.

Simgeler	Açıklama
B3LYP	Korelasyon enerjili 3 parametreli Becke karma metodu
$c_{\mu i}$	Moleküler orbital açılım katsayısı
DFT	Yoğunluk fonksiyon teorisi
E	Elektrik alan
ε_i	Tek elektron orbital enerjisi
E	Molekülün toplam enerjisi
E^C	Korelasyon enerjisi
E_{B3LYP}	B3LYP enerjisi
E_e	Molekülün elektronik enerjisi
E_{B3LYP}^{XC}	B3LYP değiş tokuş ve korelasyon enerjisi
E_{LYP}^{C}	LYP korelasyon enerjisi
E_{VWN}^{C}	Vosko, Wilk ve Nussair korelasyon enerjisi
E^J	Coulomb enerjisi
E_0	Sıfır nokta enerjisi
E^T	Kinetik enerji
E_{D30}^{X}	Dirac değiş tokuş fonksiyoneli
E^X	Değiş tokuş enerjisi
$E_{Becke88}^{X}$	Becke88 değiş tokuş enerjisi
E_{F30}^{X}	Fock değiş tokuş enerjisi

Simgeler	Açıklama
$E^{T}_{H\,28}$	Hatree kinetik enerjisi
$\boldsymbol{E^{X}_{LDA}}$	Yerel (lokal) değiş tokuş enerjisi
$E^{T}_{TF\,27}$	Thomas-Fermi kinetik enerjisi
E^{XC}	Değiş tokuş ve korelasyon enerjisi
E^{V}	Nükleer çekim enerjisi
$\hat{F}_{KS}$	Kohn-Sham operatörü
$\mathbf{F_{ij}}$	Kuvvet sabiti
g	Gaussian fonksiyonlar, gradyent vektörü
G	Kuvvet sabit matrisi, Hessian
GAUSSIAN03W	Gaussian03W paket programı
HF	Hatree-Fock metodu
$\hat{H}$	Moleküler hamiltonyeni
V	Potansiyel enerji
ρ_{α}	α spinli elektron yoğunluğu
ρ_{β}	β spinli elektron yoğunluğu
μ	Dipol moment
v^{XC}	Değiş tokuş ve korelasyon operatörü
ϕ_{μ}	Atomik orbital
ψ	Moleküler orbital, dalga fonksiyonu
$\boldsymbol{\alpha_{ort}}$	Ortalama polarizabilite
Δα	Anizotropik polarizabilite
β	Hiperpolarizabilite

1. GİRİŞ

Tiyofen ve türevleri, molekül ve polimer olarak teknolojide yoğun olarak kullanılmaktadır. Birçok teknik cihazda, elektrokatalizde, moleküler elektronik aletlerin fabrikasyonunda, katı hal bataryalarda, kimyasal yollardan değiştirilmiş elektrotlarda, biyosensörlerde, ilaç sanayisinde uygulama alanları vardır. Teknolojide yaygın olarak kullanıldıklarından dolayı bu moleküller son zamanlarda bir çok teorik ve deneysel çalışmalara konu olmuştur. [1,2,3,57,67].

Bu çalışma halotiyofen moleküllerinin elektronik ve çizgisel olmayan optik özelliklerinin (NLO) kuantum mekaniksel metotlar kullanılarak hesaplanmasını içermektedir.

Hesaplamalar iki kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısımda; geometri optimizasyonu, toplam elektronik enerji ve dipol momenti, kükürt atomunda Mulliken yükleri, moleküler orbital enerji farkları (HOMO-LUMO) hesaplanmıştır.

İkinci kısımda ise tiyofen ve bromotiyofen, florotiyofen, klorotiyofen moleküllerinin çizgisel olmayan optik özelliklerinden; statik polarizabilite, anizotropik polarizabilite, statik hiperpolarizabilite değerleri hesaplanmıştır.

Hesaplamaların tamamı GAUSSIAN03W paket programında kodlanmış bulunan Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)'nin B3LYP metodu ile gerçekleştirilmiştir. Temel set olarak 6-311++G(2d,p) temel seti kullanılmıştır [4].

2. TEMEL BİLGİLER

2.1. Moleküler Modelleme

İnsanoğlu, geçmişten beri bilimsel açıdan sürekli bir gelişim göstermekte ve teknolojiyi kullanmaktadır. Teknolojik ürünlerde materyal kullanımı ve seçimi çok önemlidir. Amaca yönelik materyal seçimi deneme yanılma yöntemidir. Deneme yanılma ile materyal üretiminde olumlu gelişmeler sağlamak mümkün olmakla beraber pahalı bir yöntemdir. Diğer bir yöntem malzeme tasarımı için modelleme yöntemini kullanmaktır.

Moleküler modelleme bir molekülün özelliklerinin fiziksel yasalarından hareketle bilgisayarla hesaplanmasıdır. Bu alanda çalışanlar genellikle bir metot geliştirmezler, daha çok var olan metotları kullanırlar. Moleküler modellemenin geniş bir uygulama alanı vardır; fizik, kimya, biyoloji, ilaç sanayisi, malzeme bilimi [5].

Moleküler modellemede kullanılan metotlar iki temel gruba ayrılabilir. Bunlar moleküler mekanik metotlar ve elektronik yapı metotlarıdır. Bu yöntemlerin her birinin avantajları ve dezavantajları vardır.

2.1.1. Moleküler mekanik metotlar

Moleküler mekanik metodu (Kuvvet alanı metodu veya Force Field Method); bir molekülün enerjisini ve yapısını belirlemek için kullanılan hesaplama metodudur. Bu metotta; molekülün toplam potansiyel enerjisini minimum yapan molekül yapısı bulunur. Moleküler mekanik hesaplamalarında elektronlar dikkate alınmaz. Moleküler mekanik modellerde molekülü oluşturan atomlar birer küre ve aralarındaki bağlar ise yay olarak düşünülür, yani kütle-yay sistemi olarak kabul edilir [5].

Atomlar arasındaki etkileşmeler iki kısma ayrılır:

1- Kimyasal bağlarla bağlanmış atomlar arası etkileşmeler

a- Bağ Gerilmesi

b- Açı Bükümü

c- Burulma

d- Düzlem dışı açı bükülmesi

2- Kimyasal bağlarla birbirine bağlanmamış atomlar arası etkileşmeler

a- Van der Waals etkileşmeleri

b- Elektrostatik etkileşmeler

olarak sınıflandırılabilir [19].

Bu etkileşmelerin dışında moleküldeki bağlar ve açılar birbirinden bağımsız olmadıklarından molekülde meydana gelen bir gerilme, bükülme veya burulma hareketi komşu bağlara ve bağ açılarına da bağlıdır. Bu tür çiftlenim ile oluşan etkileşmelerin enerjisi genelde saf etkileşme enerjilerinden daha küçüktür. Bu etkileşmeler burulma-bükülme, gerilme-bükülme, bükülme-bükülme gibi bağımlı etkileşmelerdir.

Atomlar arası etkileşmelerin her biri potansiyel enerji ile tanımlanır. Molekülün toplam potansiyel enerjisi bu etkileşmelere karşılık gelen potansiyel enerjilerin toplamıdır. Moleküler mekanik metotta moleküler enerji;

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

ile verilir. Burada E_{str}: gerilme enerjisi, E_{bend}: bükülme enerjisi, E_{tors}: burulma (torsiyon) enerjisi, E_{vdw}: Van der Waals enerjisi, E_{el}: elektrostatik enerjisi, E_{cross} : etkileşme enerjisidir.

Moleküler mekanik yöntemlerin kodlandığı Amber ve Charmm gibi paket programlar vardır. Bu programlar bir kimyasal sistemdeki atomlar arasındaki etkileşmeleri klasik fizik kuraları ile tanımlar. Bu programlar oldukça hızlıdır ve temel haldeki bir sistemin enerjisin tam olarak hesaplayabilirler. Bununla birlikte bu yöntemlerle elektronik yapıya bağlı olan özellikler yada elektronik yapı hakkında bilgi edinilemez. Bir tepkime sistemi modellenerek bağ oluşumu yada parçalanması içeren işlemler yapılamaz [5,6].

2.1.2. Elektronik yapı metotları

Elektronik yapı metotları klasik fizik yasaları yerine kuantum fiziksel yasaları kullanır. Kuantum mekaniği bir molekülün enerjisini ve diğer büyüklüklerini Schrödinger denkleminin çözümü ile mümkün kılmaktadır. Schrödinger denklemi yalnızca hidrojen atomu için tam olarak çözülebilmektedir. Birden fazla elektrona sahip sistemler için Schrödinger denkleminin tam çözümü mümkün değildir. Bu nedenle farklı yaklaşım metotları kullanılması gerekmektedir. Bu yaklaşım metotlarından birisi elektronik yapı metotlarıdır. Bu metotlar ab initio ve yarı deneysel metotlar olmak üzere iki ana sınıfta toplanmıştır.

<u>Ab initio metotlar</u>

Ab initio moleküler orbital yöntemleri; kuantum mekaniksel temellere dayanır ve bu yöntemlerle moleküler yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Ab initio metotlar moleküler metotlar ve yarı deneysel metotların aksine ilgilenilen molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fiziksel sabitler hariç deneysel değerler kullanmaz [6]. Hesaplama süresi moleküler mekanik yöntemlere göre çok daha fazladır. Hesaplama süresi, molekül ya da moleküler sistemin içerdiği elektron sayısına bağlıdır. Moleküllerin titreşim spektrumlarının ve kuvvet alanlarının

kuantum mekaniksel ab initio yöntemler ile hesaplanması, P. Pulay'ın 1969 yılındaki klasik çalışmasına dayanır. Bu çalışmada; ''kuvvet metodu'' yada ''gradyent metodu'' denilen metot önerilmiştir. Bu metot çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi bir yaklaşımdır. Pulay bu çalışmasında enerjinin nükleer koordinatlara göre birinci türevinin (potansiyelin gradyentinin) ab initio metotları ile analitik olarak elde edilebileceğini göstermiştir. Ab initio metotlarından Hartree-Fock (HF), yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) için 1970-1980'li yıllarda enerji ifadesinin 1. ve 2. analitik türevleri alınarak spektroskopik büyüklüklerin hesabı için kullanılmıştır [7,8]. Birinci türevlerin hesaplanması ile geometri optimizasyonu yapılır. İkinci türevler bize kuvvet sabitini dolayısıyla titreşim frekansını verir. IR şiddetlerinin hesaplanması için dipol momentlerin türevlerinden yararlanılır. Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler ile hesaplama yapan GAUSSIAN XX, GAMESS, HONDO, HYPERCHEM, Q-CHEM gibi paket programların tamamında değişik mertebelerden analitik türevler kullanılır. Çizelge 2.1'de enerjinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabileceği verilmektedir.

Çizelge2.1. Enerjinin türevlerinden hesaplanabilen moleküler özellikler [8].

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

*Burada E_e toplam elektronik enerji, R atomik koordinat, ε elektrik alan bileşeni terimlerine karşılık gelir.

Yarı deneysel hesaplama metotları

Yarı deneysel metotlar, moleküler mekanik metotlar ve ab initio metotları arasında bir durumda yer alır. Ab initio metotlar gibi yarı deneysel metotlar da kuantum mekaniksel esaslara dayanır. Bu metotta moleküler özelliklerin deneysel değerlere yakın sonuçlar vereceği parametreler mevcuttur. Etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplama süresi ab initio yöntemlerin hesaplama süresi ile karşılaştırılamayacak kadar azdır. Çok küçük sistemler için kullanılabileceği gibi büyük kimyasal sistemler için de kullanılabilir. Bu metotlardan bazıları CNDO, INDO, MINDO/3, NDDO, AM1 ve PM3 'tür.

Ab initio ve yarı deneysel moleküler orbital yöntemlerin her ikisi de orbitalleri hidrojen benzeri orbitaller olarak tanımlar. Dalga fonksiyonlarında Slater ve Gaussian tipi orbitaller kullanılır.

Bir sistemin değişim (variation) yöntemi ile incelenmesi yapılırken aşağıdaki işlem basamakları takip edilir:

a) Sistem için bir hamiltoniyen (H) yazılır,

b) Değişken parametreler içeren bir dalga fonksiyonu (Ψ) seçilir,

c) Enerji minimumlaştırılır.

Değişik yaklaşımları anlayabilmek için öz uyumlu alan (SCF, Self Consistent Field) yönteminin açıklanması gerekir. Moleküler orbitaller (Ψ), atomik orbitallerin (Φ) doğrusal bileşimi olarak yazılır (LCAO yaklaşımı) ve

$$\psi = \sum_{\upsilon} c_{\upsilon}\phi_{\upsilon} \tag{2.2}$$

ile

$$\hat{\mathrm{H}}\psi = E\psi \tag{2.3}$$

Schrödinger denklemi çözülür. Burada H tek elektron işlemcisidir. SCF LCAO moleküler orbital yaklaşımına dayanan ilk yarı deneysel moleküler orbital yöntemi Pople ve arkadaşları tarafından 1965'te geliştirilen CNDO' dur. Austin Model 1 adı verilen AM1 yöntemi de yine Dewar ve arkadaşları tarafından 1985'te MNDO yönteminden; MNDO yönteminin çekirdek-çekirdek itme fonksiyonlarında küçük bir değişiklik yapılarak moleküldeki büyük itmelerin ortadan kaldırılması esasına dayanılarak geliştirilmiştir. MNDO-PM olarak adlandırılan ancak, MNDO'nun

üçüncü parametrizasyonu olduğunu göstermek için PM3 şeklinde gösterilen program ise en son geliştirilen yöntemlerden birisidir. Çok sayıda element için parametreleri aynı anda optimize edebilen bir yaklaşımdır.

Ayrıca MOPAC, AMPAC ve MNDO88 gibi moleküler orbital yöntemlerini yapısında bulunduran paket programlar geliştirilmiştir. Bunlardan MOPAC; J.P. Stewart tarafından en son geliştirilen paket program olup diğer iki paket programın önemli özelliklerini de içermektedir.

2.2. Çok Elektronlu Atomlar

Schrödinger denklemi iki elektronlu atomlar için tam çözüm veremediği için yaklaşık metotlar kullanılır. Çok elektronlu atomlar üzerindeki tüm hesaplamaların başlangıç noktası iki elektronlu atomlar için ele alınan merkezcil alan yaklaşımıdır. Bu yaklaşıklıktaki temel düşünce, atomik elektronların, çekirdek ve diğer tüm elektronların oluşturdukları etkin, küresel olarak simetrik V(r) potansiyelinde hareket etmeleridir. Bu yaklaşıklık, her elektronun, çekirdeğin çekimi ve bir elektron ile diğer (N-1) elektron arasındaki itme etkileşmelerinin ortalama etkisini gösteren, bir etkin potansiyelde hareket ettiği düşünülen bağımsız parçacık modelini temel alır. Bundan başka, (N-1) elektronun toplam etkisi elektron ve çekirdek arasındaki merkezcil Coulomb çekimini perdelemek $\sum_{i<j} 1/r_{ij}$ olduğundan elektronlar arasındaki itme terimini S(r_i) olarak yazacağımız, büyük küresel simetrik bileşeni ihtiva ettiği görülmektedir. Bir elektronun etkin potansiyel enerjisine iyi bir yaklaşıklık

$$V(r)= -\frac{Z}{r_{ij}}+S(r) \qquad (2.4)$$

küresel simetrik potansiyelle sağlanır.

Büyük ve küçük uzaklıklarda V(r)'nin biçimini kolayca elde edebiliriz. Gerçekten, önce diğer (N-1) elektrona ait r_j uzaklığına kıyasla çekirdekten r_i uzaklığı büyük olan bir i elektronunu göz önüne alalım. Bu durumda $r_{ij} \approx r_i$ ve $\frac{1}{r_{ij}} \approx \frac{1}{r_i}$ dir. Buna göre i elektronu, yaklaşık olarak,

$$-\frac{Z}{r_i} + \sum_{J=1}^{N-1} \frac{1}{r_i} = -\frac{Z-N+1}{r_i} \tag{2.5}$$

ile verilen bir potansiyelinde hareket eder ve bu potansiyel diğer (N-1) elektron tarafından perdelenen çekirdeğin Coulomb alanına karşılık gelir.

2.3. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)

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

Bir molekülün enerjisi veya diğer fiziksel büyüklükleri kuantum mekaniğinin dalga fonksiyonu gösteriminde Schrödinger denkleminin çözülmesi ile elde edilir. Schrödinger denklemi,

$$\hat{\mathrm{H}}\psi = E\psi \tag{2.6}$$

ile verilir. Burada $\hat{\mathrm{H}}$ moleküldeki etkileşimleri tanımlayan bir operatör , ψ moleküler dalga fonksiyonu, E ise moleküler sistemin farklı kararlı durumlarına karşılık gelen enerjilerdir.

Moleküller kuantum mekaniksel olarak incelenirken moleküler hareket; çekirdeğin hareketi ve elektronların hareketi olmak üzere iki kısma ayrılır. Çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinden çok büyük olduğu için bu iki hareket ayrı incelenebilir. Bu yaklaşıma Born-Oppenheimer yaklaşımı adı verilir. Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak kapalı formda,

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \tag{2.7}$$

yazılabilir. Burada E^T elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, E^V çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisidir, E^J elektron-elektron itme terimi (elektron yoğunlunun Coulomb öz etkileşimi olarak da tanımlanır), $E^{XC} = E^X + E^C$ ise değiş tokuş $\left(E^X\right)$ ve korelasyon $\left(E^C\right)$ terimidir ve elektron-elektron etkileşimlerinin geri kalan kısmını kapsar. Daha doğrusu; değiş tokuş enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir. Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrikliğinden dolayı ortaya çıkar. Korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Bu enerjilerin büyüklükleri hakkında bir fikir edinmek için Ne atomunun enerjilerini verebiliriz. Atomik birimler cinsinden Ne atomunun hesaplanmış enerjileri :
E_e =-129,4 , E^T =129 , E^V =-312 , E^J =66 , E^X=-12 , E^C=-0,4 , atomik birim (hartree) dir. (1 hartree (H) =27,192 eV dur) [8].

Eğer enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu ψ'ye bağımlı ise bu Hartree-Fock (HF) modeli olarak bilinir. HF modeli korelasyon yani etkileşim enerjisini dikkate almaz. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu ρ'ya bağlı ise bu yoğunluk fonksiyonu modeli DFT olarak bilinir.

Yoğunluk fonksiyonu teorisinde sıkça kullanılan üç temel kavramın tanımını başlangıçta vermekte yarar var ;

(1) Elektron yoğunluğu $\rho = \rho\left(\vec{r}\right)$, herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğudur.

(2) Tekdüze elektron gazı modeli: bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış n tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealize edilmiş bir modeldir. Klasik DFT modellerinde enerji ifadeleri elde edilirken elektron dağılımının V hacimli bir küp içinde olduğu ve elektron yoğunluğunun $\rho = n/V$ ile verildiği ve sistemde n , $V \to \infty$ olduğu varsayımı yapılmıştır yani ρ sabit kabul edilmiştir.

(3) Fonksiyonel: bağımsız x değişkenine bağımlı değişkene fonksiyon denilir ve $f(x)$ ile gösterilir. Bir F fonksiyonu $f(x)$'e bağımlı ise bu bağımlılığa fonksiyonel denilir ve $F[f]$ ile gösterilir [6,9]. Fonksiyonel kavramı yerine fonksiyon kavramı tercih edilecek fakat sembol gösterimi olduğu gibi kullanılacaktır. Örneğin Coulomb fonksiyoneli yerine Coulomb fonksiyonu veya Coulomb enerjisi ifadeleri kullanılacaktır. $E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC}$ ile verilen enerji fonksiyonlarını (fonksiyonelleri) daha detaylı inceleyelim.

2.3.1. Nükleer çekim fonksiyoneli

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

$$E^V = -\sum_a^N Z_a \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} d\vec{r} \tag{2.8}$$

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

2.3.2. Coulomb fonksiyoneli

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

$$E^J = \frac{1}{2}\iint \rho(\vec{r})\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\rho(\vec{r}')\,d\vec{r}d\vec{r}' \tag{2.9}$$

ifadesi ile verilir.

2.3.3. Hartree kinetik fonksiyoneli

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

$$E_{H28}^T = -\frac{1}{2}\sum_i^n \int \psi_i(\vec{r})\nabla^2\psi_i(\vec{r})d\vec{r} \tag{2.10}$$

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

2.3.4. Fock değiş tokuş fonksiyoneli

1930'da Fock dalga fonksiyonunun antisimetrik olmaması nedeni ile Pauli dışarlama ilkesini ihlal ettiğini ve bu eksikliğin dalga fonksiyonunun antisimetrikleştirilmesi ile ortadan kaldırılabileceğini gösterdi, bu durumda aynı spinli elektronlar birbirinden kaçınmaktadır. Buna Fermi düzeltmesi veya değiş tokuş denilmektedir. Fock bu düzeltme enerjisinin aşağıdaki değiş tokuş fonksiyoneli ile verilebileceğini göstermiştir.

$$E_{F30}^X = -\frac{1}{2}\sum_i^n\sum_j^n \iint \frac{\psi_i(\vec{r})\psi_j(\vec{r}')\psi_i(\vec{r})\psi_j(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}d\vec{r}' \tag{2.11}$$

Burada ψ_i antisimetrik dalga fonksiyonudur.

2.3.5. Thomas-Fermi kinetik fonksiyoneli

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

$$E_{TF27}^{T} = \frac{3}{10}(6\pi^2)^{2/3}\int \rho^{5/3}(\vec{r})d\vec{r} \tag{2.12}$$

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

2.3.6. Dirac değiş tokuş fonksiyoneli

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

$$E_{D30}^{X} = E_{LDA}^{X} = -\frac{3}{2}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}\int \rho^{4/3}(\vec{r})d^3\vec{r} \tag{2.13}$$

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

Yoğunluk fonksiyonu teorisi DFT'nin bugünkü anlamda temelleri 1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından atılmıştır. Hohenberg ve Kohn yoğunluk ve enerjiyi tanımlayan tek bir fonksiyonelin varlığını göstermişlerdir. Fakat bu teorem fonksiyonun açık ifadesini vermemiştir [10,11].

DFT'de toplam enerji yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak verilmektedir.

$$E[\rho] = E^T[\rho] + E^V[\rho] + E^J[\rho] + E^{XC}[\rho] \tag{2.14}$$

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

$$E^{XC}[\rho] = \int f\left[\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha(\vec{r}), \nabla\rho_\beta(\vec{r})\right] d^3\vec{r} \tag{2.15}$$

Burada ρ_α, α spin yoğunluğunu , ρ_β, β spin yoğunluğunu, ρ ise toplam elektron yoğunluğunu $\left(\rho_\alpha + \rho_\beta\right)$ göstermektedir.

E^{XC} ise aynı spin etkileşimlerine karşılık gelen değiş tokuş ve karışık spin etkileşimlerine karşılık gelen korelasyon enerjileri olmak üzere iki kısma ayrılır.

$$E^{XC}[\rho] = E^X[\rho] + E^C[\rho]$$

$$E^X[\rho] = E^X_\alpha[\rho_\alpha] + E^X_\beta[\rho_\beta] \tag{2.16}$$

$$E^C[\rho] = E^C_{\alpha\alpha}[\rho_\alpha] + E^C_{\beta\beta}[\rho_\beta] + E^C_{\alpha\beta}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$$

Her üç terimde yine elektron yoğunluğunun fonksiyonelidir. Eşitliğin sağındaki ilk terim değiş tokuş fonksiyoneli, ikinci terim ise korelasyon fonksiyoneli adını alır. Her iki fonksiyonelde iki kısma ayrılır: yerel (lokal) fonksiyoneller sadece elektron yoğunluğu ρ'ya bağımlı, gradyent düzeltmeli fonksiyoneller ise hem ρ'ya hem de gradyenti $\vec{\nabla}\rho$'ya bağımlıdır.

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

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

ile verilmektedir.

Bu ifade tekdüze elektron gazı için değiş tokuş enerjisidir. Ancak bu ifade moleküler sistemleri tanımlamakta yetersizdir. Becke 1988 yılında LDA değiş tokuş fonksiyonelini göz önüne alarak gradyent düzeltmeli değiş tokuş fonksiyonelini aşağıdaki şekilde formüle etmiştir,

$$E_{Becke88}^{X} = E_{LDA}^{X} - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{\left(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x\right)} d^3\vec{r} \tag{2.18}$$

burada $x = \rho^{-4/3}\left|\vec{\nabla}\rho\right|, \gamma$ ise asal gaz atomlarının bilinen değiş tokuş enerjilerine fit edilerek seçilmiş bir parametredir ve Becke tarafından 0,0042 Hartree olarak bulunmuştur. Becke fonksiyoneli yerel (lokal) LDA değiş tokuş fonksiyoneline bir düzeltmedir ve LDA fonksiyonelinin eksikliklerinin çoğunu düzeltmektedir [12].

2.3.7. Vosko Wilk Nusair fonksiyoneli

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

$$\varepsilon_{VWN}^{C}(r_s) = A\left\{\ln\frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{¤}\tan^{-1}\frac{¤}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)}\left[\ln\frac{(x-x_0)}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{¤}\tan^{-1}\frac{¤}{2x+b}\right]\right\} \tag{2.19}$$

ifadesi ile verilmektedir. Bu ifadede kullanılan kısaltmalar ise, $\frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{1}{\rho_r}, x = r_s^{1/2}, X(x) = x^2 + bx + c, ¤ = (4c - b^2)$ ifadeleri ile verilmektedir. Bu ifadedeki sabitlerin değerleri ise, A=0,0621814, x_o=-0,409286, b=13,0720, c=42,7198 olarak verilmektedir.

Tüm sistemin VWN korelasyon enerjisi

$$E_{VWN}^{C} = \int \rho(\mathrm{V}r)\varepsilon_{VWN}^{C} d\mathrm{V}r \tag{2.20}$$

ifadesi atom ve moleküllerde korelasyon enerjisini yaklaşık iki kat fazla vermektedir [13-15].

2.3.8. Lee Yang Parr korelasyon fonksiyoneli

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

$$E_C^{LYP} = -a\int \frac{4}{1+g\rho^{-1/3}} \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{\rho}$$
$$-ab\int w - \frac{2}{3}\rho^2 |\nabla\rho|^2 + (\frac{2}{3}\rho^2 - \rho_\beta^2)|\nabla\rho_\alpha|^2 \begin{Bmatrix} \rho_\alpha\rho_\beta\left[2^{11/3}C_F(\rho_\alpha^{8/3}+\rho_\beta^{8/3}) + (\frac{47}{18}-\frac{7}{18}\delta)|\nabla\rho|^2 - (\frac{5}{2}-\frac{1}{18}\delta)\left(|\nabla\rho_\alpha|^2+|\nabla\rho_\beta|^2\right)\right] \\ -\frac{\delta-11}{9}(\frac{\rho_\alpha}{\rho}|\nabla\rho_\alpha|^2 + \frac{\rho_\beta}{\rho}|\nabla\rho_\beta|^2) \end{Bmatrix} \tag{2.21}$$
$$w = \frac{\exp\left(-c\rho_r^{-1/3}\right)}{1+g\rho_r^{-1/3}}\rho_r^{-11/3}, \delta = c\rho_r^{-1/3} + \frac{g\rho_r^{-1/3}}{1+g\rho_r^{-1/3}}, C_F = \frac{3}{10}\left(3\pi^2\right)^{2/3}$$

a=0,04918 , b=0,132 , c=0,2533 , g=0,349

ile verilmektedir. LYP korelasyon enerjisi He atomunun verilerinden türetilen 4 tane parametre içermektedir. Atom ve moleküllere uygulandığında korelasyon enerjisini

LYP modeli VWN modelinden çok daha iyi vermektedir ancak hala tam olmaktan uzaktır [16,17].

2.3.9. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi

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

Literatürde sıkça kullanılan enerji fonksiyonellerinin bir çoğu aşağıda verilmiştir.

Kinetik enerji fonksiyonelleri: H28, TF27 , …
Değiş tokuş enerjisi fonksiyonelleri: F30, D30, B88 , …
Korelasyon enerjisi fonksiyonelleri : LYP , VWN, ….

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

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^{X} + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \tag{2.22}$$

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

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^{X} + c_0 (E_{HF}^{X} - E_{LDA}^{X}) + c_1 \Delta E_{B88}^{X} + E_{VWN3}^{C} + c_2 (E_{LYP}^{C} - E_{VWN3}^{C}) \tag{2.23}$$

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

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \tag{2.24}$$

olarak elde edilir [18].

Özellikle vurgulamak gerekir ki değiş tokuş ve korelasyon enerjileri ile ilgili ifadelerin tam olmaması nedeniyle bu enerjiler ile ilgili olarak DFT modelinde atomik ve moleküler sistemlerde daha iyi sonuç verecek fonksiyoneller ile ilgili çalışmalar literatürde yoğun olarak devam etmektedir.

2.4. Temel Setler

Bu kısımda hesaplamalarda kullanılan atomik setler ile ilgili temel bilgiler yer almaktadır.

Temel set tanımı orbital kavramının matematiksel ifadesi olarak açıklanabilir. Moleküler bir orbital, atomik orbitallerin çizgisel toplamı olarak yazılabilmektedir. Bu toplamı mümkün kılan iki durum ise; (i) moleküllerin atomlardan oluşması, (ii) aynı cins atomların farklı cins moleküllerde benzer özellik göstermeleri olarak açıklanabilir. ψ_i moleküler orbital ile ϕ_μ atomik orbitali arasındaki bağıntı;

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^{N} c_{\mu i}\phi_\mu \tag{2.25}$$

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

$$g(\alpha,\vec{r}) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \tag{2.26}$$

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

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

$$g_y(\alpha,\vec{r}) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} ye^{-\alpha^2} \tag{2.27}$$

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

Bu ifadeler ilkel (pirimitive) gaussianlar olarak adlandırılmaktadırlar. Sınırlandırılmış (concracted) gaussianlar ise;

$$\phi_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \tag{2.28}$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada $d_{\mu p}$'ler herhangi bir temel set için sınırlı sayıda sabitlerdir.

Bütün bunların sonucu olarak bir moleküler orbital;

$$\psi_i = \sum_\mu C_{\mu i}\phi_i = \sum_\mu c_{\mu i}\left(\sum_p d_{\mu p} g_p\right) \tag{2.29}$$

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

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

Örneğin;

$H : 1s$

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

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

Örneğin;

$H : 1s, 1s'$

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

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

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

(orbitallerini de) göz önüne alır. $4-21G*(4-21G(d))$, $6-31G*(6-31G(d))$ gibi. Hidrojen atomunda p orbitali de göz önüne alınmış ise bu durumda temel setler $6-31G**(6-31G(d,p))$ olarak gösterilir.

Hesaplamalarda kullanılan temel setlerde $6-311++G(2d,p)$ de 6 nın anlamı, dolu (core) orbitaller için altı tane Gaussian tipi orbital kullanıldığını; 311 valans orbitallerinin üçe yarıldığını ve ++ ise H ve periyodik tablonun II. sıra elementleri için kullanılır. Ayrıca $(2d,p)$ ise $2d$ ve p orbitallerinin dikkate alındığını belirtir [19].

2.5. Geometri Optimizasyonu

Bu bölümde moleküllerde denge durum geometrisinin nasıl hesaplandığı üzerinde duracağız. İnceleyeceğimiz yöntem gradyent optimizasyonu veya kuvvet metodu olarak bilinir.

Hesaplamalar moleküler sistem belirli bir geometride iken yapılır. Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve diğer bir çok özelliklerinde değişiklikler oluşturur. Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucu oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı "potansiyel enerji yüzeyi (PES)" olarak tanımlanır. Potansiyel enerji yüzeyi moleküler yapı ile sonuç enerji arasındaki ilişkidir.

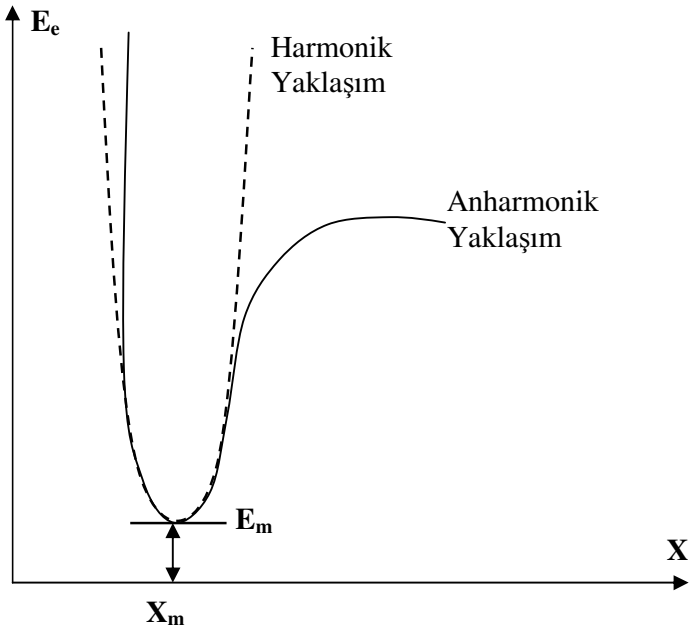
Bir molekül için potansiyel enerji eğrilerini veya yüzeyini bilirsek denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilir. İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 2.2'deki gibi verilebilir. Şekilde minimum enerjili nokta E_m ve X_m ile gösterilmektedir. Potansiyelin harmonik kısmı Hooke yasası ile verilir.

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

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

$$\frac{d^2E}{dx^2} = G \equiv k \tag{2.31}$$

ifadesi ile verilir.



Şekil 2.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı [20]

Çok boyutlu problemlerde genelleştirilmiş Hooke yasası şöyle yazılabilir,

$$E = E_m + \frac{1}{2}\left(\underline{x} - \underline{x}^m\right)^+ G\left(\underline{x} - \underline{x}^m\right) \tag{2.32}$$

veya

$$E = E_m + \frac{1}{2}\left(\left[x_1 - x_1{}^m\right]\left[x_2 - x_2{}^m\right]\ldots\right)\begin{bmatrix} G_{11}G_{12}\ldots \\ G_{22}\ldots \\ \ldots\ldots \end{bmatrix}\begin{bmatrix} x_1 - x_1{}^m \\ x_2 - x_2{}^m \\ . \\ . \end{bmatrix} \tag{2.33}$$

olarak ifade edilir. Burada $\left(\underline{x} - \underline{x}_m\right)$ yer değiştirme vektörü ve G ise elemanlarını köşegen ve köşegen dışı etkileşen kuvvet sabitlerinin oluşturduğu Hessian matrisi adını alır.

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial^2 x_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2}\ldots\ldots \\ & \frac{\partial^2 E}{\partial x_2^2}\ldots\ldots\ldots \\ & . \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12}\ldots\ldots \\ & G_{22}\ldots\ldots \\ & \ldots\ldots\ldots \\ & \ldots\ldots\ldots \end{bmatrix} \tag{2.34}$$

Moleküler geometri optimizasyonu x_1^m ve x_2^m,..... konumlarına karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak demektir. Bu ilk aşamada gradyent vektörü g'yi bulmak demektir.

$$\left\langle g \right| \equiv g = \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \ldots\ldots \right) \tag{2.35}$$

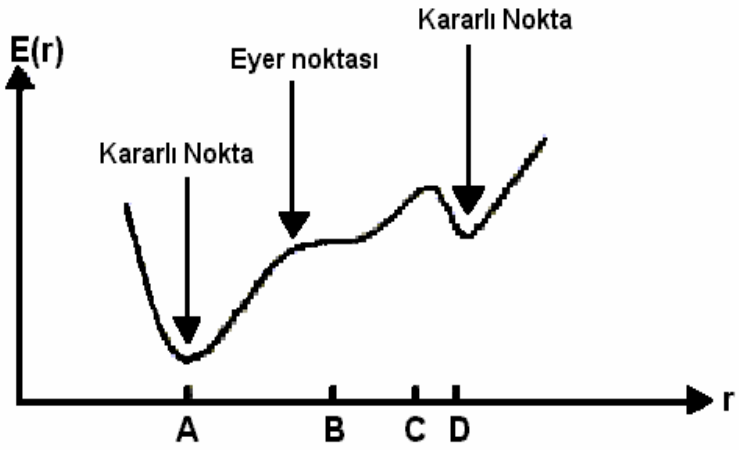
İkinci aşamada ise gradyent vektörünün sıfır olduğu noktaları bulmaktır.

$$\left\langle g \right| = (0,0,\ldots\ldots) \tag{2.36}$$

Daha önce belirtildiği gibi gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili duruma karşılık gelir ve molekülün bu durumdaki geometrisi denge durumu geometrisidir.

Bir molekül için potansiyel enerji yüzeyinde bir çok maksimum ve minimumlar görülür (Şekil 2.2). Maksimumların ve minimumların özellikleri ile anlamlarını inceleyelim.

Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar sistemin dengede olduğu yerdir. Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı konformasyonlara veya yapısal izomerlere karşılık gelir. Sırtlardaki düşük nokta bir yönde yerel minimum, diğer yönde bir maksimumdur. Bu tür noktalara "eyer noktaları, saddle point " adı verilir. Eyer noktaları iki denge yapısı arasındaki geçiş yapısına karşılık gelir.



Şekil 2.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi

Geometri optimizasyonları genellikle potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırır, bu münasebetle moleküler sistemlerin denge yapılarını tahmin eder. Optimizasyon aynı zamanda geçiş yapılarını da araştırır. Biz minimumlara optimizasyonu göz önüne alacağız. Minimumlara optimizasyona minimizasyon denilir. Bundan böyle optimizasyon dediğimizde minimizasyondan bahsediyor olacağız.

Minimumlarda ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi yani gradyent sıfırdır. Kuvvet gradyentin negatifidir; bu nedenle bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyent vektörü g'nin sıfır olduğu noktaya "kararlı noktalar" denilir. Başarılı geometri optimizasyonlarının tümü karalı noktaları bulmayı hedefler.

Geometri optimizasyonu giriş geometrisindeki moleküler yapıda başlar ve potansiyel enerji yüzeyini dolaşır. Bu noktada enerji ve gradyenti hesaplar ve hangi yöne doğru ne kadar gidileceğine karar verir. Gradyent eğimin dikliğini verdiği kadar, yüzey boyunca mevcut noktadan enerjinin çok hızlı düştüğü noktayı da verir.

Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Optimizasyon algoritmalarının çoğu kuvvet sabitleri matrisi olarak bilinen Hessianı da hesaplar veya tahmin eder. Kuvvet sabitleri bu noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlar ki bir sonraki aşamanın belirlenmesinde ek bilgi verir. Optimizasyon yakınsadığında tamamlanmış olur. Yani hesaplanan geometride g vektörü sıfır ve bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir bir değerde ise optimizasyon tamamlanmış olur [7,19,20].

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

Bu bölümde Gaussian03W paket programında bir molekülün spektroskopik büyüklüklerinin yoğunluk fonksiyoneli teorisi DFT çerçevesinde nasıl hesaplandığına bakacağız. Daha önceki bölümlerde kullandığımız ifadeleri tamamen tekrar veya modifiye ederek kullanacağız. Daha önce de belirtildiği gibi kuantum mekaniksel elektronik enerji ifadeleri şu temel kısımlara ayrılarak yazılabilir;

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \tag{2.37}$$

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

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

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \tag{2.38}$$

Toplam elektron yoğunluğu ise aşağıdaki şekilde verilir:

$$\rho = \sum_{i}^{n} \left| \psi_i \right|^2 \tag{2.39}$$

Eş.2.38 ve Eş.2.39'un kombinasyonundan elektron yoğunlunun temel setlere bağlı ifadesi,

$$\rho = \sum_{\mu}^{N} \sum_{\nu}^{N} \sum_{i}^{N} c_{\mu i} c_{\nu i} \phi_{\mu} \phi_{\nu} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_{\mu} \phi_{\nu} \tag{2.40}$$

olarak elde edilir. Burada

$$\rho_{\mu\nu} = \sum_{i} c_{\mu i} c_{\nu i} \tag{2.41}$$

ile verilmekte olup yoğunluk matrisi olarak bilinir. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi ise Eş.2.42'de elektron yoğunluğuna ve elektron yoğunluğunun gradyentine bağlı olarak,

$$E^{XC} = \int f(p(\rho(r)), \nabla p(\rho(r)))\, dr \tag{2.42}$$

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

$$v^{XC}(\rho(r)) = \frac{\delta E^{XC}(\rho(r))}{\delta p(\rho(r))} \tag{2.43}$$

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

$$v^{XC} = \frac{\partial f}{\partial p} - \frac{d}{dx}\frac{\partial f}{\partial p^x} - \frac{d}{dy}\frac{\partial f}{\partial p^y} - \frac{d}{dz}\frac{\partial f}{\partial p^z} \tag{2.44}$$

Burada $p^x = \partial p / \partial x$ kısaltması yapılmıştır. $E^{XC}[p]$ biliniyorsa kolaylıkla elde edilebilir. Biz Eş.2.24 ile verilen B3LYP değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini kullanmaktayız.

Kohn-Sham orbitalleri ψ_i aşağıdaki tek-elektron denklemlerinin çözümünden elde edilebilir;

$$\hat{F}_{KS}\psi_i = \varepsilon_{i,KS}\psi_i \tag{2.45}$$

Burada Kohn-Sham operatörü $\hat{F}_{KS}$ olarak bilinir. Eş.2.36'da her bir enerji yerine yazılıp $c_{\mu i}$ bilinmeyen katsayılarına göre minimize edilip düzenlendiğinde aşağıdaki denklem seti elde edilir.

$$\sum_{\nu}^{N} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0 \tag{2.46}$$

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

$$S_{\mu i} = \int \phi\mu(\vec{r})\phi\nu(r)d\vec{r} \tag{2.47}$$

Kohn-Sham operatörü, Fock tipi bir matris olarak,

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + J_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}^{XC} \tag{2.48}$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada,

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(\vec{r})\left(-1/2\nabla^2 - \sum_a \frac{Z_a}{|\vec{r} - \vec{R}_a|}\right)\phi_\nu(\vec{r})d\vec{r} \tag{2.49}$$

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

$$J = \sum_{\lambda\sigma}^{N} P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \phi_\mu(\vec{r})\phi_\nu(\vec{r})\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}\phi_\lambda(\vec{r})\phi_\sigma(\vec{r})d\vec{r}d\vec{r}' \tag{2.50}$$

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

$$F_{\mu\nu}^{XC\alpha} = \int \left[\begin{array}{l} \frac{\partial f}{\partial \rho\alpha}\phi_\mu\phi_\nu + \\ \left(2\frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\alpha}}.\nabla\rho_\alpha + \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\beta}}.\nabla\rho_\chi\right).\nabla(\phi_\mu\phi_\nu) \end{array} \right] d\vec{r} \tag{2.51}$$

ifadesi ile verilir. Benzer şekilde $F_{\mu\nu}^{XC\beta}$ de yazılabilir. Bu matris elemanları ile Eş.2.43'deki ν^{XC} potansiyel ifadesi özdeştir.

Bu ifadeler aşağıda verilen iteratif (ardıl) öz uyumlu alan yöntemi ile çözülür. Sonuçta Eş.2.37'den Kohn-Sham elektronik enerji ifadesi,

$$E = \sum_{\mu\nu}^{N} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{core} + \frac{1}{2} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) + E^{XC} \tag{2.52}$$

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

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

- Yaklaşık bir moleküler orbital ifadesi giriş değeri olarak tahmin edilir. Bu tahmin atomik orbitallerin çizgisel kombinasyonuna dayanır Eş.2.38. Atomik orbital olarak 6-31++G(2d,p) temel seti kullanılır.

- Elektron yoğunluğu bu tahmini moleküler orbitalden hesaplanır ve giriş değeri olarak kabul edilir (Eş.2.39).

- Tahmini enerji ifadesi hesaplanır (Eş.2.52).

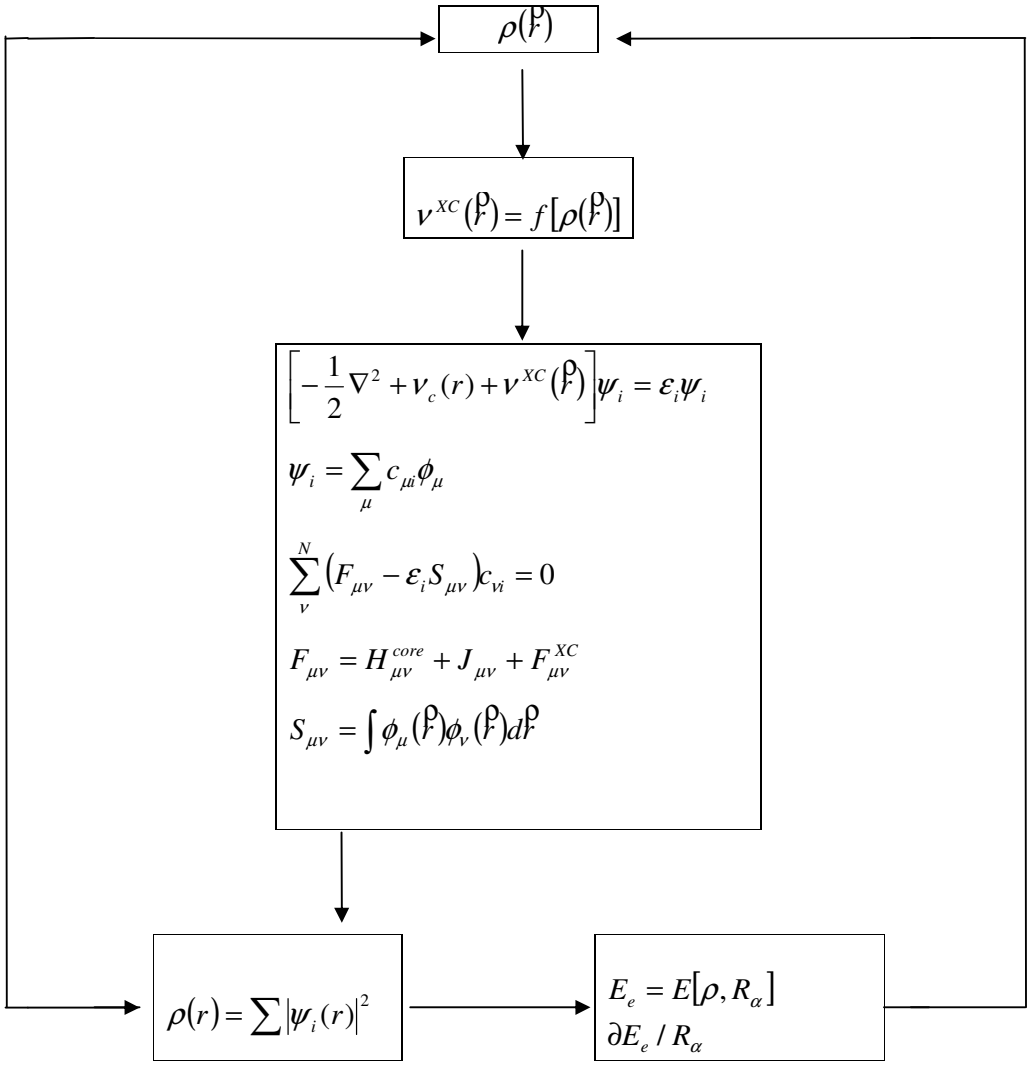
- $S_{\mu\nu}, H_{\mu\nu}^{core}, J_{\mu\nu}, F_{\mu\nu}^{XC}$ hesaplandıktan sonra $F_{\mu\nu}$ hesaplanır (Eş.2.46 ve Eş.2.51).

- Eş.2.45'deki karakteristik denklemden ε_i ve c_{vi} hesaplanır. En önemli aşamalardan biri budur.

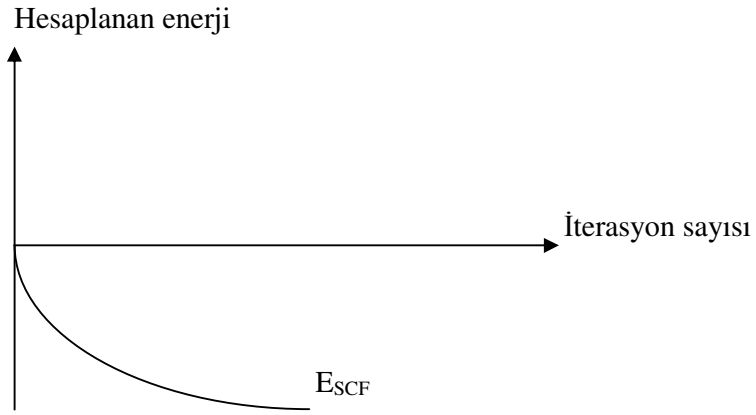
- Hesaplanan c_{vi} lerden ψ_i ler tekrar hesaplanır.

Bu başlangıç değer hesaplamalarından sonra SCF çevrimi tekrar başlar. Yani elektron yoğunluğu $\rho, S_{\mu\nu}, H_{\mu\nu}^{core}, J_{\mu\nu}, F_{\mu\nu}^{XC}, \varepsilon_i, c_{vi}, E_e, \partial E_e / \partial R$ hesaplanır. Bu işlem,

hesaplanan bu büyüklüklerin bir önceki değeri ile hesaplanan değeri arasındaki fark kabul edilir bir seviyeye inene kadar devam ettirilir. Bu işlemin iş akış diyagramı Şekil2.3'te ana hatları ile verilmiştir. Örnek olarak enerjinin yakınsamasını göz önüne alalım; hesaplanan enerji değerleri arasındaki fark kabul edilebilir bir toleransta birbirine yakın ise hesaplama işlemi yani SCF iterasyonu durdurulur. Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki Şekil 2.4' te verilmiştir [20].



Şekil 2.3 SCF DFT metodu ile enerji hesabı ve geometrik optimizasyon iş akış diyagramı



Şekil 2.4. SCF yönteminde enerjinin yakınsaması

2.7. Çizgisel Olmayan Optik Özellikler

Organik materyaller hızlı bilgi erişimi ve optiksel depolama uygulamaları için önemli materyallerdir. Organik materyallerde optik özellikler polarizabilite ile belirlenir. Bir atom veya molekülün polarizabilitesi, çekirdek ve elektronların kararlı durumlarından ne kadar kolayca yer değiştirebildiklerinin bir ölçüsüdür. Bir atom veya molekülde kolaylıkla yer değiştiren elektronlar çekirdekten en uzakta olan valans elektronlarıdır. Bu nedenle valans elektronlarının polarizabiliteye çok büyük katkısı vardır.

Bir malzemeye dış elektrik alan ($\vec{E}$) uygulandığında doğrusal olmayan optik özellikleri ortaya çıkar. Uygulanan dış $\vec{E}$ alanı altında molekülün polarizabilitesi aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$p_i = \mu_i + \varepsilon_0\left(\alpha_{ij}^{(1)}E_j + \beta_{ijk}^{(2)}E_jE_k + \gamma_{ijkl}^{(3)}E_jE_kE_l + ...\right) \quad i,j,k,l = x,y,z \tag{2.53}$$

Burada, μ molekülün taban durumda dipol momenti, α_{ij} polarizabilite tensörü, β_{ijk} ikinci mertebeden polarizabilite yada birinci mertebeden hiperpolarizabilite tensörü, γ_{ijkl} ikinci hiperpolarizabilite tensörü olarak adlandırılır. Ayrıca β ve γ ikinci ve

üçüncü mertebeden doğrusal olmayan optik etkileşmenin moleküler kaynağını meydana getirir [21].

Polarizabilite terimi molekülün kırılma davranışı ve doğrusal soğurma hesabı molekülün alan ile doğrusal etkileşimini açıklar. Zayıf elektrik alanlar için çizgisel α polarizabilite özelliği moleküler materyalleri karakterize eder. Büyük elektrik alanlar için çizgisel olmayan etkiler önemlidir ve materyaller β çizgisel olmayan optik özellikleri ile karakterize edilirler. β ve γ gibi yüksek terimleri hesaba katan durumlar mikroskopik doğrusal olmayan optik etkileşimleri açıklar ve aynı şekilde molekülün elektronik yapısını hassas ve anlaşılır olarak açıklar. Ayraca yön değiştiren alanlar için (elektromanyetik radyasyon gibi) bu özellikler frekansa bağlıdır ve dinamik özellikler olarak bilinir [21].

Bir molekül dış bir ε elektrik alanına konulduğunda molekülde yeni bir yük düzenlenmesi meydana gelir ki bu molekülün dipol momenti μ_e' nin

$$\mu_e = \mu_e (\varepsilon = 0) + (1/2)\alpha\, \varepsilon + (1/6)\beta\varepsilon^2 + \ldots\ldots \qquad (2.54)$$

denklemine göre değişmesine neden olur Eşitlik 2.66 . Burada, μ_e (ε =0) elektrik alan bulunmadığı durumdaki molekülün dipol momentini, α dipol polarizabilitesini, β ikinci derece polarizabilite veya birinci derece hiperpolarizabiliteyi (first hyperpolarizability) gösterir.α (polarizabilite) özelliği ε elektrik alanı etkisi altında moleküler elektronik dağılımla birleştiren çizgisel optik özellik olarak düşünülürken β ise çizgisel olmayan optik özellik olarak düşünülür. Eşitlik 2.65'e benzer olarak sistemin toplam enerjisinin Taylor seri açılımı,

$$E(\varepsilon) = E(0) - \mu_i\, \varepsilon_i - (1/2)\, \alpha_{ij}\, \varepsilon_i\, \varepsilon_j - (1/6)\beta_{ijk}\, \varepsilon_i\, \varepsilon_j\, \varepsilon_k + \ldots\ldots. \qquad (2.55)$$

şeklindedir.

Burada E(0) sistemin elektrik alan olmadığı durumlardaki toplam enerjisidir. Alt indisler kartezyen koordinatları belirtir ve çarpımlar bu kartezyen koordinatlar (x, y, z) üzerinden yapılır.

Çizgisel olmayan optik özelliklerin hesaplanmasında ortalama statik polarizabilite için,

$$\alpha = \frac{1}{3}\left(\alpha_{ii} + \alpha_{jj} + \alpha_{kk}\right) \tag{2.56}$$

anizotropik polarizabilite için

$$\Delta\alpha = \frac{1}{2}\left[\left(\alpha_{ii} - \alpha_{jj}\right)^2 + \left(\alpha_{ii} - \alpha_{kk}\right)^2 + \left(\alpha_{jj} - \alpha_{kk}\right)^2\right]^{1/2} \tag{2.57}$$

ve toplam statik hiperpolarizabilite için ise

$$\beta_{top} = \left[\left(\beta_{iii} + \beta_{ijj} + \beta_{ikk}\right)^2 + \left(\beta_{jjj} + \beta_{jkk} + \beta_{jii}\right)^2 + \left(\beta_{kkk} + \beta_{kii} + \beta_{kjj}\right)^2\right]^{1/2} \tag{2.58}$$

ifadeleri kullanıldı.

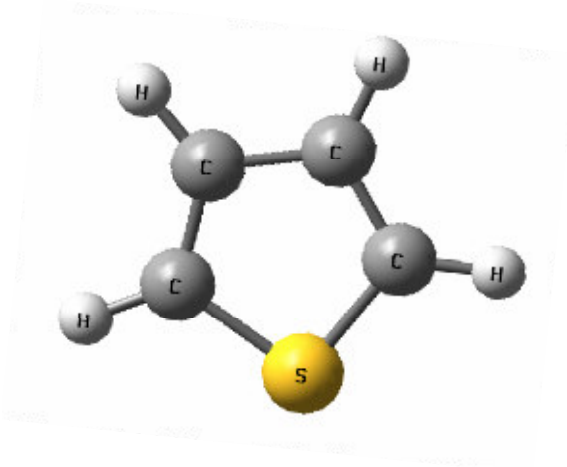
3. HALOTİYOFEN MOLEKÜLLERİNİN ELEKTRONİK VE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ

3.1. Materyal

Bu çalışmada tiyofen molekülü ve tiyofen molekülünün flor, klor ve brom atomları ile farkı konumlarda mono-, di-, tri-, tetra- halojen türevleri toplam 28 molekül incelenmiştir. Bu moleküller Şekil 3.2'de gösterilmiştir.

Tiyofen 5 üyeli bir halkada 4 karbon atomu ve 1 kükürt atomundan oluşan aromatik heterohalkalı bir bileşiktir. Tiyofen aromatik bileşikler sınıfının bir üyesidir. Tiyofen naftaline benzer kokusu olan ve beyaz renkli bir moleküldür. Tiyofen taş kömürü katranında ve ham petrolde bulunur. Tiyofen ve basit türevleri kararlı bileşiklerdir.

Tiyofen ve türevlerinin, bir çok teknik cihazda, potansiyel uygulamalarından dolayı elektrokatalizde, moleküler elektronik aletlerin fabrikasyonunda, katı hal bataryalarda, kimyasal yollardan değiştirilmiş elektrotlarda, biyosensörlerde uygulama alanları vardır [1,2,3,67].



Şekil 3.1. Tiyofen molekülünün modeli

Tiyofenin halojen türevleri ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır.

2-bromotiyofen molekülü elektro optik materyallerde büyük polimerlerin bir parçası olarak kullanılmaktadır [22].

Tetrabromotiyofen moleküllerinin yapısal ve titreşimsel spektrumları 2003'te Blockhuys ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [23], titreşimsel spektrumları 1978'de Faniran ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [24]. Tetraflorotiyofen ve bazı polyflorotiyofen moleküllerinin reaksiyonları 1971'de Burdon ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [25].

Klor ve brom katkılı tiyofen moleküllerinin Raman spektrumları 1948'de Kohlrausch ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [29].

Halojenlenmiş tiyofen moleküllerinin kütle spektrumları 1967'de Akesson ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [26]. Katkılanmış tiyofen moleküllerinin kütle spektrumları 1967'de Bowie ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [27].

Bromotiyofen moleküllerinin dipol momentleri Shimozawa ve arkadaşları tarafından hesaplanmıştır [28].

Tiyofen halkaları üzerinde halojenleme etkisi fotoelektron spektroskopisi ile 1989'da Veszpremi ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [30].

Tiyofen moleküllerinin halo-türevlerinin sentezlenmesi ve anti mikrobik özellikleri ile ilgili çalışmalar 2004'de Bardia ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [31].

2- ve 3-bromotiyofen moleküllerinin fotoelektron spektrumları deneysel ve teorik olarak 2001'de Potts ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır [32].

Kloro ve floro tiyofen moleküllerinin termokiyasal özellikleri ab initio G3 metodu ile 2001'de Novak tarafından hesaplanmıştır [33].

Polimer ve moleküllerin çizgisel olmayan optik özellikleri Prassad ve Williams tarafından 1991 yılında incelenmiştir [36].

Katkılanmış benzen, furan, tiyofen ve benzeri moleküllerin DFT çalışmaları Hinchliffe ve arkadaşları tarafından 2006 yılında incelenmiştir [37].

3-klorotiyofenin elektrokimyasal sentezleri üzerine Pang ve arkadaşları tarafından 2006 yılında bir çalışma yapılmıştır [38]. 2- katkılı ve 3,5- dibromotiyofenin sentezleri üzerine Sauter ve arkadaşları tarafından 1989 yılında bir çalışma yapılmıştır [63].

2- ve 3-floro tiyofen molekülleri Dvornikova ve arkadaşları tarafından 2003 yılında sentezlenmiş spektrumları ve NMR çalışmaları incelenmiştir [39].

Bromotiyofen moleküllerinin sonokimyasal reaksiyonları Bremner ve arkadaşları tarafından 1999 yılında incelenmiştir [40].

3-bromotiyofen molekülünün elektrokimyasal kopolimerizasyonu üzerine bir çalışma Zhou ve arkadaşları tarafından 1998 yılında yapılmıştır [41].

3-kloro ve 4-florotiyofen molekülleri ile ilgili çalışma Dmowski ve arkadaşları tarafından 1998 yılında yapılmıştır [42].

Katkılı tiyofen moleküllerinin konum seçiciliği üzerine bir çalışma Belen ‘kii ve arkadaşları tarafından 2005 yılında yapılmıştır [43].

Heterohalkalı moleküllerin elektron transferleri ile ilgi bir çalışma Cheng ve arkadaşları tarafından 2004 yılında yapılmıştır [44].

Monokatkılı tiyofenlerin asitlik özellikleri Seconi ve arkadaşları tarafından 1981 yılında hesaplanmıştır [45], NMR spektrumları Gronowitz ve arkadaşları tarafından 1975 yılında incelenmiştir [46]. 2- ve 3- florotiyofen moleküllerinin nükleer

magnetik resonansları Rodmar ve arkadaşları tarafından 1968 yılında incelenmiştir [47].

Brom katkılı tiyofenlerin kinetiği üzerine bir çalışma Kannappan ve arkadaşları tarafından 1981 yılında yapılmıştır [48].

2- ve 3- katkılı tiyofen moleküllerinin konformasyon, denge, ve yük dağılımları Kao ve arkadaşları tarafından 1979 yılında incelenmiştir [49].

2- katkılı tiyofen moleküllerinin infrared spektrumları Angelelli ve arkadaşları tarafından 1972 yılında incelenmiştir [50].

Katkılı florotiyofen moleküllerinin nükleer magnetik resonansları Rodmar ve arkadaşları tarafından 1971 yılında incelenmiş ve florotiyofen moleküllerinin moleküler orbital hesaplamaları Rodmar tarafından 1971 yılında yapılmıştır [51,52].

2- katkılı tiyofenlerin elektronegativiteleri üzerine bir çalışma Bulman ve arkadaşları tarafından 1969 yılında yapılmıştır [53].

3-florotiyofen moleküllerinin sentezlenmesi üzerine bir çalışma Kassmi ve arkadaşları tarafından 1994 yılında yapılmıştır [54].

Mikroreaktörlerde bromlanmış tiyofenler üzerine bir çalışma Loeb ve arkadaşları tarafından 1994 yılında yapılmıştır [55].

Polytiyofenlerin optik özellikleri üzerine bir çalışma Langeveld-Voss ve arkadaşları tarafından 2000 yılında yapılmıştır [56].

Bromotiyofen moleküllerinden klorotiyofen moleküllerinin sentezlenmeleri Conde ve arkadaşları tarafından 1976 yılında incelenmiştir [58].

Katkılı tiyofenlerin yapısal özellikleri ve momentleri Keswani ve arkadaşları tarafından 1949 yılında hesaplanmıştır [59].

2,3,5-tribromotiyofen moleküllerinin sentezi Brandsima ve arkadaşları tarafından 1976 yılında yapılmıştır [60].

2,3- katkılı tiyofenlerin elektroluminesans özellikleri Su ve arkadaşları tarafından 2002 yılında incelenmiştir [61].

Bazı katkılı tiyofenlerin X-ray kristal yapıları Safarik ve arkadaşları tarafından 1999 yılında incelenmiştir [62].

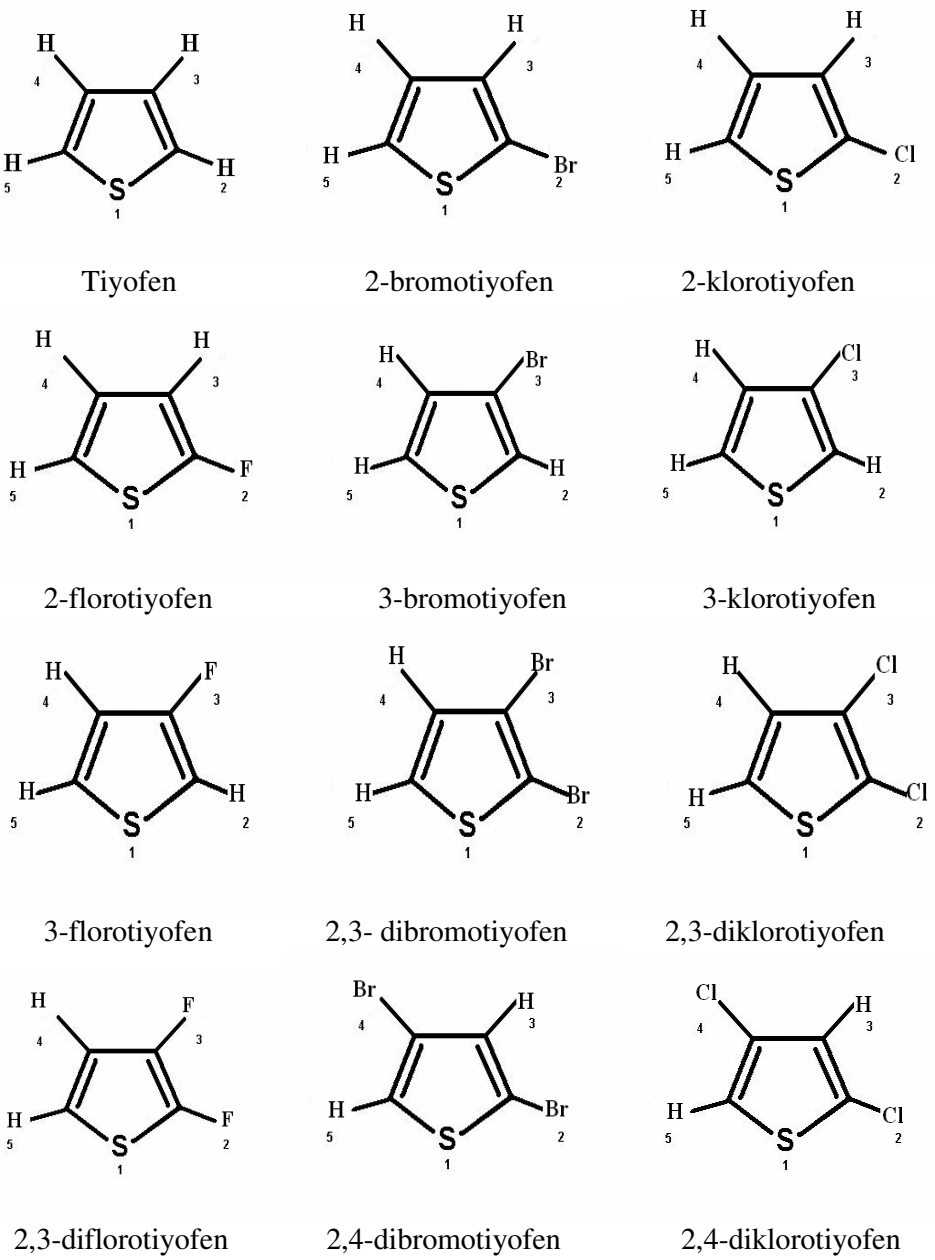
2,3-dibromotiyofen ve 2,3,5-tribromotiyofenlerin titreşim spektrumları Paliani ve arkadaşları tarafından 1983 yılında incelenmiştir [64].

Bromotiyofen moleküllerinin NMR çalışmaları Sone tarafından 1975 yılında incelenmiştir [65].

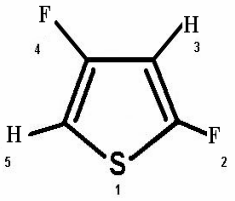
Halotiyofenlerin NQR frekansları Galasso ve arkadaşları tarafından 1974 yılında hesaplanmıştır [66].

Alan etkili organik transistör olarak tiyofen molekülünün kullanımı Nakamura tarafından 2005 yılında incelenmiştir [67].

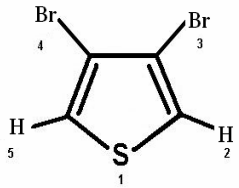
Tiyofen molekülü ve halojen türevlerinin sentezlenmesi, IR, Raman, NMR spektrumlarının incelenmesi bir çok defa incelenmesine rağmen elektronik ve çizgisel olmayan optik özellikleri çalışılmamıştır. Hazırlanan tez bu eksikliği gidermeyi hedeflemektedir.



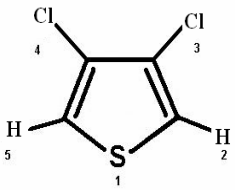
Şekil 3.2. Mono-, di-, tri-, tetrabromo/kloro/florotiyofen molekülleri



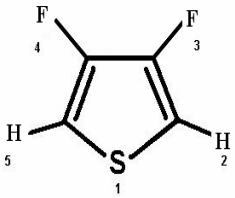
2,4-diflorotiyofen



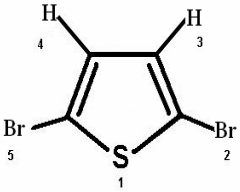
3,4-dibromotiyofen



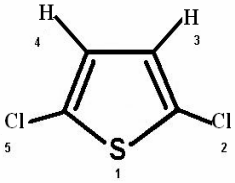
3,4-diklorotiyofen



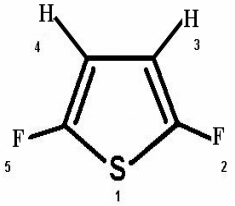
3,4-diflorotiyofen



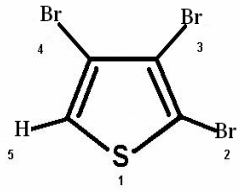
2,5-dibromotiyofen



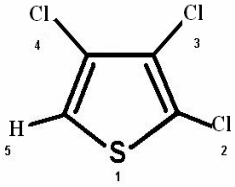
2,5-diklorotiyofen



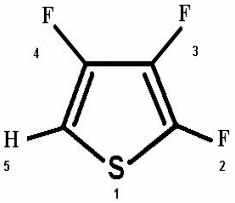
2,5-diflorotiyofen



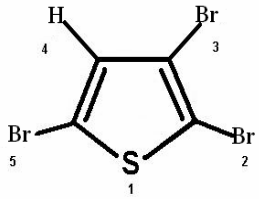
2,3,4-tribromotiyofen



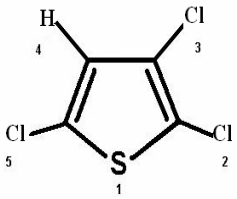
2,3,4-triklorotiyofen



2,3,4-triflorotiyofen

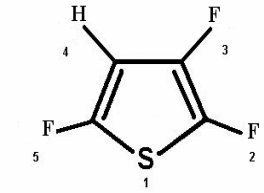


2,3,5-tribromotiyofen

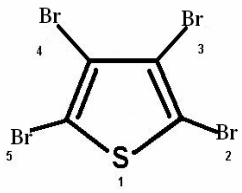


2,3,5-triklorotiyofen

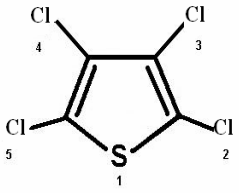
Şekil 3.2. (Devam) Mono-, di-, tri-, tetrabromo/kloro/florotiyofen molekülleri



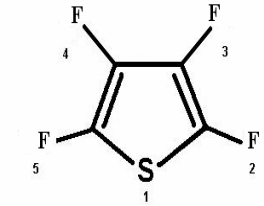
2,3,5-triflorotiyofen



2,3,4,5-tetrabromotiyofen



2,3,4,5-tetraklorotiyofen



2,3,4,5-tetraflorotiyofen

Şekil 3.2. (Devam) Mono-, di-, tri-, tetrabromo/kloro/florotiyofen molekülleri

Çizelge 3.1 Tiyofen, florotiyofen, klorotiyofen ve bromotiyofen moleküllerinin adlandırılmaları.

Semboller	Konumlar	Molekül adları
T	X=Y=Z=W=H	Tiyofen
F1	X=F, Y=H, Z=H, W=H	2-florotiyofen
F2	Y=F, X=Z=W=H	3-florotiyofen
F3	X=Y=F, Z=W=H	2,3-diflorotiyofen
F4	X=Z=F, Y=W=H	2,4-diflorotiyofen
F5	X=W=F, Y=Z=H	2,5-diflorotiyofen
F6	Y=Z=F, X=W=H	3,4-diflorotiyofen
F7	X=Y=Z=F, W=H	2,3,4-triflorotiyofen
F8	X=Y=W=F, Z=H	2,3,5-triflorotiyofen
F9	X=Y=Z=W=F	2,3,4,5-tetraflorotiyofen
C1	X=Cl, Y=H, Z=H, W=H	2-klorotiyofen
C2	Y=Cl, X=Z=W=H	3-klorotiyofen
C3	X=Y=Cl, Z=W=H	2,3-diklorotiyofen
C4	X=Z=Cl, Y=W=H	2,4-diklorotiyofen
C5	X=W=Cl, Y=Z=H	2,5-diklorotiyofen
C6	Y=Z=Cl, X=W=H	3,4-diklorotiyofen
C7	X=Y=Z=Cl, W=H	2,3,4-triklorotiyofen
C8	X=Y=W=Cl, Z=H	2,3,5-triklorotiyofen
C9	X=Y=Z=W=Cl	2,3,4,5-tetraklorotiyofen
B1	X=Br, Y=H, Z=H, W=H	2-bromotiyofen
B2	Y=Br, X=Z=W=H	3-bromotiyofen
B3	X=Y=Br, Z=W=H	2,3-dibromotiyofen
B4	X=Z=Br, Y=W=H	2,4-dibromotiyofen
B5	X=W=Br, Y=Z=H	2,5-dibromotiyofen
B6	Y=Z=Br, X=W=H	3,4-dibromotiyofen
B7	X=Y=Z=Br, W=H	2,3,4-tribromotiyofen
B8	X=Y=W=Br, Z=H	2,3,5-tribromotiyofen
B9	X=Y=Z=W=Br	2,3,4,5-tetrabromotiyofen

3.2. Metot

Tiyofen, florotiyofen, klorotiyofen ve bromotiyofen moleküllerinin öncelikle geometrik optimizasyonu yapılmıştır, sonra çizgisel olmayan optik özellikleri hesaplanmıştır. Hesaplamalarda Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin B3LYP fonksiyoneli kullanılmıştır. Temel set olarak 6-311++G(2d,p) temel (basis) seti kullanılmıştır. B3LYP metodu ve 6-311++G(2d,p) temel seti GAUSSIAN03W paket programında kodlanmıştır. Bu nedenle hesaplamalar GAUSSIAN03W paket programının 2660MHz işlemci ve 768 MB RAM'e sahip Windows XP işletim sisteminde çalıştırılmasıyla yapılmıştır.

3.3. Hesaplamalar

Tiyofen molekülü ve florotiyofen, klorotiyofen, bromotiyofen molekülleri için geometri optimizasyonu yapılarak moleküllerin;

Elektronik büyüklükleri:

- Elektronik enerji,
- Dipol moment,
- Mulliken yükleri (S atomunda)
- Moleküler orbital enerjileri farkları (HOMO-LUMO),

Çizgisel olmayan optik özellikleri:

- Statik polarizabilite,
- Anizotropik polarizabilite,
- Statik hiperpolarizabilite,

hesaplanmıştır.

3.3.1. Elektronik özellikler

Tiyofen molekülü ve florotiyofen, klorotiyofen, bromotiyofen molekülleri için geometri optimizasyonu yapılarak moleküllerin toplam elektronik enerjileri, dipol momentleri ve kükürt atomunda Mulliken yükü değerleri hesaplanmıştır ve Çizelge 3.2' de verilmiştir.

3-florotiyofen, 3-klorotiyofen ve 3-bromotiyofen moleküllerinde elektronik enerji değerleri 2-florotiyofen, 2-klorotiyofen ve 2-bromotiyofen moleküllerine göre daha düşüktür.

3,4-diflorotiyofen molekülünde elektronik enerji değeri 2,3-diflorotiyofen, 2,4-diflorotiyofen, 2,5-diflorotiyofen moleküllerine göre, 3,4-diklorotiyofen molekülünde elektronik enerji değeri 2,3-diklorotiyofen, 2,4-diklorotiyofen, 2,5-diklorotiyofen moleküllerine göre, 3,4-dibromotiyofen molekülünde elektronik enerji değeri 2,3-dibromotiyofen, 2,4-dibromotiyofen, 2,5-dibromotiyofen moleküllerine göre daha düşüktür.

2,3,4-triflorotiyofen, 2,3,4-triklorotiyofen, 2,3,4-tribromotiyofen moleküllerinde elektronik enerji değerleri 2,3,5-triflorotiyofen, 2,3,5-triklorotiyofen, ve 2,3,5-tribromotiyofen moleküllerine göre daha düşüktür.

Çizelge 3.2. Tiyofen, florotiyofen, klorotiyofen ve bromotiyofen moleküllerinin B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre elektronik enerjileri, dipol momentleri ve kükürt atomunda Mulliken yükü değerleri

	Elektronik Enerji (a.u.)	Kükürt Atomunda Mulliken Yükü	μ (D)
T	-553,0811203	-0,236	0,5473
F1	-652,340617	-0,167	1,7162
F2	-652,3464428	-0,252	1,3312
F3	-751,6002582	-0,185	2,3616
F4	-751,6055088	-0,156	0,8531
F5	-751,5990352	-0,016	1,3000
F6	-751,6071472	-0,231	2,1547
F7	-850,8605757	-0,166	2,0952
F8	-850,8576406	-0,036	1,0481
F9	-950,1117832	-0,038	1,2680
C1	-1012,6995107	-0,349	1,7277
C2	-1012,703659	-0,294	1,4574
C3	-1472,3197375	-0,405	1,9588
C4	-1472,3212136	-0,428	0,9272
C5	-1472,3173689	-0,441	1,3550
C6	-1472,3229934	-0,297	1,9990
C7	-1931,9386935	-0,408	1,5074
C8	-1931,9368197	-0,534	0,8130
C9	-2391,5537921	-0,523	0,6766
B1	-3126,6139123	-0,350	1,6981
B2	-3126,6181752	-0,281	1,4508
B3	-5700,1483189	-0,393	2,2367
B4	-5700,150144	-0,431	0,9303
B5	-5700,1462775	-0,430	1,3587
B6	-5700,1514671	-0,300	1,8774
B7	-8273,6811561	-0,453	1,9127
B8	-8273,6800234	-0,518	0,7369
B9	-10847,210545	-0,586	0,4365

3.3.2. Moleküler dipol moment

Polar bir bağ elektrik alanla temas ettirilirse, bağ belli bir ölçüde bir 'döndürme kuvveti' etkisinde kalacaktır. Polarlığı fazla olan bir bağa polarlığı az olana göre daha fazla kuvvet etki eder. Bağın polarlığının bir ölçüsü olan dipol moment, bağa etkiyen kuvvetin değerinden hesaplanabilir.

Dipol moment, μ=Q.d olarak ifade edilir; burada Q elektrostatik birim olarak yük, d ise yükler arası uzaklıktır (A^0). Bağ momenti Debye birimi (D) cinsinden verilir. Bağ momentleri, H-H gibi polar olmayan bağlar için sıfırdır.

Molekülün dipol momenti, μ; bir moleküldeki bağ dipol momentlerinin vektörel toplamıdır. Vektörel toplam bağ momentlerinin doğrultu ve büyüklükleri göz önüne alınarak yapıldığından, dipol moment bir bütün olarak molekül polarlığının bir ölçüsüdür.

Bu çalışmada incelediğimiz moleküllerinin tamamı için dipol moment değerleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Tiyofen molekülü için K. Kamada tarafından yapılan deneysel çalışmada ise dipol moment 0,533 D olarak hesaplanmıştır [34,35]. P. Calaminici tarafından yapılan çalışmada tiyofen molekülü için dipol moment DFT LDA/TZVP metodu ile 0,478 D olarak hesaplanmıştır [34].

Tiyofen molekülü için DFT B3LYP/6-311++G(2d,p) modeliyle yaptığımız hesaplamalarda dipol moment 0,5473 D olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 3.3.Tiyofen ve bromotiyofen, florotiyofen, klorotiyofen moleküllerinin B3LYP/6-311++G(2d,p) modeliyle hesaplanan özellikleri

	HOMO (au)	LUMO (au)	HOMO-LUMO (au)	HOMO-LUMO (eV)	α (a.u.)	$\Delta\alpha$ (a.u.)	β (a.u.)
T	-0,24516	-0,02481	-0,22035	5,99	62,24	20,84	11,08
F1	-0,24443	-0,02876	-0,21567	5,86	62,12	21,86	212,94
F2	-0,25048	-0,03372	-0,21676	5,89	61,97	21,74	210,08
F3	-0,25057	-0,03792	-0,21265	5,48	62,20	22,62	336,72
F4	-0,25113	-0,03557	-0,21556	5,86	62,10	22,65	172,04
F5	-0,24472	-0,03290	-0,21182	5,76	62,13	22,89	78,98
F6	-0,26313	-0,04064	-0,22249	6,05	62,11	23,23	326,84
F7	-0,26090	-0,04238	-0,21852	5,94	62,55	23,82	348,10
F8	-0,25088	-0,03976	-0,21112	5,19	62,35	23,82	138,95
F9	-0,25950	-0,04398	-0,21552	5,86	62,92	25,13	243,24
C1	-0,24279	-0,03746	-0,20533	5,58	75,96	30,88	230,96
C2	-0,24948	-0,03740	-0,21208	5,76	75,89	32,96	199,12
C3	-0,24825	-0,04650	-0,20175	5,78	89,41	73,82	300,31
C4	-0,24929	-0,04866	-0,20063	5,45	90,49	42,80	201,23
C5	-0,24224	-0,04878	-0,19346	5,26	91,01	46,10	69,07
C6	-0,25894	-0,04739	-0,21155	5,75	89,16	39,14	340,98
C7	-0,25455	-0,05560	-0,19895	5,41	103,42	45,80	339,54
C8	-0,24757	-0,05668	-0,19089	5,74	105,15	50,78	102,91
C9	-0,25176	-0,06290	-0,18886	5,12	118,62	55,11	249,34
B1	-0,24137	-0,03754	-0,20383	5,54	46,79	35,19	126,34
B2	-0,24782	-0,03821	-0,20961	5,70	84,22	37,93	87,96
B3	-0,24640	-0,04671	-0,19969	5,43	62,20	22,63	336,72
B4	-0,24737	-0,04937	-0,198	5,24	107,45	52,53	133,52
B5	-0,24081	-0,04975	-0,19106	5,19	108,24	58,30	19,06
B6	-0,25605	-0,04792	-0,20813	5,66	104,89	43,91	186,37
B7	-0,25070	-0,05787	-0,19283	5,24	126,93	54,71	206,09
B8	-0,24540	-0,06123	-0,18417	5,00	130,35	65,59	69,34
B9	-0,24857	-0,07417	-0,1744	4,74	150,64	67,78	163,13

Tiyofen molekülleri için DFT B3LYP/6-311++G(2d,p) modeliyle yaptığımız hesaplamalarda;

2,4-diflorotiyofen molekülünde 0,8531 D minimum değeri hesaplanmıştır. 2,3-diflorotiyofen molekülünde 2,3616 D maksimum değeri hesaplanmıştır.

2,3,4,5-tetraflorotiyofen molekülünde 0,6766 D minimum değeri hesaplanmıştır. 3,4-diklorotiyofen molekülünde 1,9990 D maksimum değeri hesaplanmıştır.

2,3,4,5-tetrabromotiyofen molekülünde 0,4365 D minimum değeri hesaplanmıştır. 2,3-dibromotiyofen molekülünde 2,2367 D maksimum değeri hesaplanmıştır.

3.3.3. Çizgisel olmayan optik özellikler

Çizgisel olmayan optik özellik gösteren moleküller son yıllarda bilgi teknolojisinde yani data kaydetme, telekomünikasyon, optik hesaplamada ve çeşitli fotonik teknolojideki potansiyel uygulamalarından dolayı yoğun ilgi çekmektedir. Bu ilginin büyük bir kısmı hiperpolarizabilitiye sahip organik moleküller üzerine yoğunlaşmıştır. Karbon atomunun elektron yük yoğunluğunun delokalizasyonu göz önüne alındığında iki tür bağ yapabildiği görülmüştür. Karbon atomu ile diğer elementler arasındaki bağlar sigma σ ve π-bağı olmak üzere iki çeşittir [36].

Moleküler sistemlerin çizgisel olmayan optik özellikleri π-bağındaki elektronların polarizabilitesine bağlıdır. Moleküllerin çizgisel olmayan optik özelliklerinin arttırmanın yolu konjuge π bağları ile molekülün uzunluğunu arttırmak veya molekülün uçlarına donor-akseptör grubu bağlamaktır. Moleküllerin çizgisel olmayan optik özellikleri Şekil 3.5'deki gibi donor-akseptör grupları bağlanılarak çizgisel olmayan optik özellikleri arttırılmaktadır.

Şekil 3.3. Moleküle eklenen A=akseptör ve D=donor grupları

Delokalizasyon nedeni ile π bağlarının elektron yoğunluğu bir σ bağının yoğunluğundan daha hareketlidir. Elektron dağılımı katkı atomları ile de değiştirilebilir. Yük dağılımı dipol momentle ölçülür (yükün yeniden dağılımının kolaylığı). Uygulanan bir dış alan etkisinde yük dağılımının yeniden düzenlenmesi hiperpolarizabilite ile ölçülür [21].

Son zamanlarda A. Hinchliffe ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada benzen, furan ve tiyofen moleküllerini C-H, O-H, gibi donor-akseptör grupları eklenerek B3LYP/6-311G++(2d,p) geometrilerinde molekülün B3LYP/6-311++G (2d,p) modeliyle yapılan hesaplamalar çizgisel olmayan optik özelliklerini değiştiğini göstermiştir [37].

Tiyofen molekülü için K. Kamada tarafından yapılan deneysel çalışmada ise 65,181 a.u. olarak hesaplanmıştır [35]. P. Calaminici tarafından yapılan çalışmada Tiyofen molekülü için polarizabilite DFT metodu ile 64,79 a.u. olarak hesaplanmıştır [34].

Tiyofen molekülü için DFT B3LYP/6-311++G(2d,p) modeliyle yaptığımız hesaplamalarda ortalama statik polarizabilite değeri 62,24 a.u. olarak hesaplanmıştır.

Tiyofen molekülü ve bromotiyofen, florotiyofen, klorotiyofen moleküllerinin çizgisel olmayan optik özelliklerini DFT B3LYP/3-311++G(2d,p) metotları kullanılarak hesaplanmıştır. Bu moleküllerin ortalama statik polarizabilite, anizotropik polarizabilite ve statik hiperpolarizabilite değerleri Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Tiyofen molekülleri için DFT B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre yaptığımız hesaplamalarda polarizabilite;

3-florotiyofen molekülünde 61,97 a.u. minimum değeri hesaplanmıştır. 2,3-diflorotiyofen molekülünde 105,04 a.u. maksimum değeri hesaplanmıştır.

3-klorotiyofen molekülünde 75,89 a.u. minimum değeri hesaplanmıştır. 2,3,4,5-tetraklorotiyofen molekülünde 118,62 a.u. maksimum değeri hesaplanmıştır.

2-bromotiyofen molekülünde 46,79 a.u. minimum değeri hesaplanmıştır. 2,3,4,5-tetrabromotiyofen molekülünde 150,64 a.u. maksimum değeri hesaplanmıştır.

Yapılan hesaplamalarda, H atomu ile F atomunu karşılaştırdığımızda tiyofen molekülünde statik polarizabilite 62,24 a.u. flor katkılı moleküllerde ise 62,10 a.u.ile 62,92 a.u. arasında değerler almıştır. H atomu ile Cl atomunu karşılaştırdığımızda klor katkılı moleküllerde 75,89 a.u ile 118,62 a.u. arasında değerler almıştır. H atomu ile Br atomunu karşılaştırdığımızda brom katkılı moleküllerde 46,79 a.u. ile 150,64 a.u. arasında değerler almıştır. Bu sonuçlardan görüldüğü üzere atom numarası en büyük (elektron sayısı fazla) olan bromotiyofen moleküllerinin statik polarizabilitesi diğer moleküllere göre daha büyük hesaplanmıştır.

K. Kamada ve arkadaşları tarafından yapılan deneysel çalışmada tiyofen molekülü için anizotropik polarizabilite değerleri; HF/6-31G+pd metodu ile 30,506 a.u. , HF/6-31G+pdd metodu ile 28,361 a.u. , HF/6-31G(3d)+pd metodu ile 27,407 a.u.olarak hesaplanmıştır [35]. P. Calaminici tarafından yapılan çalışmada tiyofen molekülü için anizotropik polarizabilite DFT metodu ile 31,32 a.u. olarak hesaplanmıştır [34].

Tiyofen molekülü için DFT B3LYP/6-311++G(2d,p) modeliyle yaptığımız hesaplamalarda anizotropik polarizabilite değeri 20,84 a.u. olarak hesaplanmıştır.

Tiyofen molekülleri için B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre yaptığımız hesaplamalarda anizotropik polarizabilite;

3-florotiyofen molekülünde 21,74 a.u. minimum değeri hesaplanmıştır. 2,3,4,5-tetraflorotiyofen molekülünde 25,13 a.u. maksimum değeri hesaplanmıştır.

2-klorotiyofen molekülünde 30,88 a.u. minimum değeri hesaplanmıştır. 2,3,4,5-tetraklorotiyofen molekülünde 55,11 a.u. maksimum değeri hesaplanmıştır.

2-bromotiyofen molekülünde 35,19 a.u. minimum değeri hesaplanmıştır. 2,3,4,5-tetrabromotiyofen molekülünde 67,78 a.u. maksimum değeri hesaplanmıştır.

P. Calaminici tarafından yapılan çalışmada tiyofen molekülü için hiperpolarizabilite DFT metodu ile 34,40 a.u. olarak hesaplanmıştır [34].

Tiyofen molekülü için DFT B3LYP/6-311++G(2d,p) modeliyle yaptığımız hesaplamalarda hiperpolarizabilite değeri 11,08 a.u olarak hesaplanmıştır.

Tiyofen molekülleri için B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre yaptığımız hesaplamalarda hiperpolarizabilite;

2,5-diflorotiyofen molekülünde 78,98 a.u. minimum değeri hesaplanmıştır. 2,3,4-triflorotiyofen molekülünde 348,10 a.u. maksimum değeri hesaplanmıştır.

2,5-diklorotiyofen molekülünde 69,07 a.u. minimum değeri hesaplanmıştır. 3,4-diklorotiyofen molekülünde 340,98 a.u. maksimum değeri hesaplanmıştır.

2,5-dibromotiyofen molekülünde 19,06 a.u. minimum değeri hesaplanmıştır. 2,3-dibromotiyofen molekülünde 336,72 a.u. maksimum değeri hesaplanmıştır.

3.3.4. Moleküler orbital enerji farkları (HOMO-LUMO)

Tüm moleküller elektronlarla doldurulmuş en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbitale (LUMO) sahiptir. Tiyofen molekülü ve bromotiyofen, florotiyofen, klorotiyofen moleküllerinin hesaplanan HOMO-LUMO moleküler orbital enerji farkının değerleri Çizelge 3.3'de verilmiştir. Statik polarizabilitenin maksimum olması, HOMO-LUMO enerji farkının minimum olmasını gerektirir. Bizim hesaplamalarımızda da görülmektedir ki; kloro ve bromo tiyofen moleküllerinde statik polarizabilite maksimum olduğunda HOMO-LUMO enerji farkı minimumdur.

4. SONUÇ

Tez çalışmamızda molekül ve polimer olarak teknolojide yoğun olarak kullanılan tiyofen, bromo, kloro ve florotiyofen moleküllerinin elektronik ve çizgisel olmayan optik özellikleri ab initio metotlardan B3LYP/6-311++G(2d,p) metodu kullanılarak incelemesi yapılmıştır.

Üzerinde çalıştığımız moleküller simetrik, aromatik heterohalkalı bileşiklerdir.

Tiyofen molekülü için hesapladığımız dipol moment değeri ile P. Calaminici tarafından LDA/TZVP metodu ile hesaplanan değer arasındaki fark 0,07 D, K. Kamada tarafından yapılan deneyde elde edilen değerler arasındaki fark ise 0,01 D dir. Bunun sonucunda bizim hesapladığımız dipol moment değeri P. Calaminici tarafından hesaplanan değerden daha iyi sonuç verdiği deneysel değerlerle karşılaştırıldığında görülmektedir.

Moleküllerde en büyük dipol moment değeri 2,3-dibromotiyofen molekülünde 2,2367 D ve en küçük dipol moment değeri 2,3,4,5-tetraflorotiyofen molekülünde 0,6766 D olarak hesaplanmıştır.

Tiyofen molekülü için, bizim hesapladığımız polarizabilite değeri ile P. Calaminici tarafından LDA/TZVP metodu ile hesaplanan değer arasındaki fark 2,55 a.u. deneysel değerle ise 2,94 a.u. olarak ölçülmüştür.

Atom numarası büyüdükçe (elektron sayısı artmakta) atomun yarıçapı da artacağından α statik polarizabilite büyüklüğü de artar. Atom numarası en büyük (elektron sayısı fazla) olan bromotiyofen moleküllerinin statik polarizabilitesi diğer moleküllere göre daha büyük hesaplanmıştır.

P. Calaminici tarafından LDA/TZVP metodu ile yapılan çalışmada tiyofen molekülü için anizotropik polarizabilite değeri 31,32 a.u. olarak hesaplanmıştır. Tiyofen

molekülü için yaptığımız hesaplamalarda anizotropik polarizabilite değeri 20,84 a.u. olarak hesaplanmıştır.

Florotiyofen molekülerinde en yüksek ve en düşük polarizabilite arasındaki fark polarizabilite 43,43 a.u., klorotiyofen moleküllerinde 42,73 a.u. , bromotiyofen moleküllerinde ise 103,85 a.u. değerindedir. Florotiyofen molekülerinde en yüksek ve en düşük anizotropik polarizabilite arasındaki fark 61,12 a.u., klorotiyofen moleküllerinde 40,86 a.u. ve bromotiyofen moleküllerinde ise 45,15 a.u. değerindedir. Bu polarizabilite ve anizotropik polarizabilite değerlerindeki artışın nedeni, atom yarıçaplarının artması yani büyük atomların polarlanabilirliğinin daha fazla olmasındandır.

Floro, kloro ve bromotiyofen molekülleri için yapılan moleküler orbital enerji farkı (HOMO-LUMO) hesaplamalarında; tüm bromotiyofen moleküllerinin enerjileri diğerlerine göre daha büyük hesaplanmıştır. Kloro ve bromotiyofen moleküllerinde statik polarizabilite maksimum olduğunda HOMO-LUMO enerji farkı minimumdur.

Floro, kloro ve bromotiyofen molekülleri için yapılan moleküler dipol moment hesaplanması sonucunda; tüm florotiyofen moleküllerinin dipol moment büyüklükleri diğerlerine göre daha büyük hesaplanmıştır. Bunun nedeni flor molekülün elektronegatifliğinin diğer moleküllere göre daha büyük olmasıdır.

Biz tiyofen molekülünün F, Cl ve Br ile halojenlenmelerini tek tek inceledik. Gelecekte bu çalışma MP2 metodu ile hesaplanarak B3LYP ile karşılaştırarak yeniden incelenebilir. Tiyofen molekülü farklı atomlarla aynı anda halojenlenebilir. Bu durum B3LYP ve MP2 metodu ile yeniden incelenebilir.

KAYNAKLAR

1. Sihen, Y. , Wu, P. , ‘‘Two-dimensional Raman spectroscopic study on the structural changes of a poly(3-chlorothiophene) film during the heating process’’, ***Polymer,*** 47: 7111-7114 (2006).

2. Xu, J. , Shi, G. , Chen, F. , Wang, F. , Zhang, J. , Hong, X. , ‘‘Poly (3-Chlorothiophene) films prepared by the direct electrochemical oxidation of 3-chlorothiophene in mixed electrolytes of boron trifluoride diethyl etherate and sulfuric acid’’, ***Journal of Applied Polymer Science,*** 502-509 (2003).

3. Zhou, L. , Xue, G. , ‘‘Electrochemical synthesis of free-standing poly(3-bromothiophene) films’’ , ***Synhtetic Metals,*** 87: 193-195 (1997).

4. Frisch, M. J. , Trucks, G. W. , Schlegel, H. B. , Scuseria, G. E. , Robb, M. A. , Cheeseman, J. R. , Montgomery, J. A. , Jr. , Vreven, T. , Kudin, K. N. , Burant, J. C. , Millam, J. M. , Iyengar, S. S. , Tomasi, J. , Barone, V. , Mennucci, B., Cossi, M. , Scalmani, G. , Rega, N. , Petersson, G. A. , Nakatsuji, H. , Hada, M. , Ehara, M. , Toyota, K. , Fukuda, R. , Hasegawa, J. , Ishida, M. , Nakajima, T. , Honda, Y. , Kitao, O. , Nakai, H. , Klene, M. , Li, X. , Knox, J. E. , Hratchian, H. P. , Cross, J. B. , Adamo, C. , Jaramillo, J. , Gomperts, R. , Stratmann, R. E. , Yazyev, O. , Austin, A. J. , Cammi, R. , Pomelli, C. , Ochterski, J. W. , Ayala, P. Y. , Morokuma, K. , Voth, G. A. , Salvador, P. , Dannenberg, J. J. , Zakrzewski, V. G. , Dapprich, S. , Daniels, A. D. , Strain, M. C. , Farkas, O. , Malick, D. K. , Rabuck, A. D. , Raghavachari, K. , Foresman, J. B. , Ortiz, J. V. , Cui, Q. , Baboul, G. , Clifford, S. , Cioslowski, J. , Stefanov, B. B. , Liu, G. , Liashenko, A. , Piskorz, P. , Komaromi, I. , Martin, R. L. , Fox, D. J. , Keith, T. , Al-Laham, M. A. , Peng, C. Y. , Nanayakkara, A. , Challacombe, M. , Gill, P. M. W. , Johnson, B. , Chen, W. , Wong, M. W. , Gonzalez, C. , Pople, J. A. , ‘‘Gaussian 03, Revision C.02’’, ***Gaussian, Inc. ,*** Pittsburgh, (2004).

5. Höltje H. D. , Sippl W. , Rognan D. , Folkers G. , ‘‘Molecular Modelling’’, 2nd ed. **,** ***Willey,*** 18-78 (2003).

6. Jensen, F. , ‘‘Introduction to computational chemistry’’, ***John Wiley & Sons Ltd.*** , 26-38 (1999).

7. Pople, J. A. , Krishman, R. , Schlegel, H. B. , Binkley J. S. , ‘‘Derivative studies in Hartree-Fock and Möller-Plesset theories’’ , ***Int. J. Quantum Chem. Symp. ,*** 13: 225-233 (1979).

8. Pulay, P. , ‘‘Analytical derivative methods in quantum chemistry, ab initio methods in quantum chemistry-II’’, Ed. By K. P. Lawley, ***John Wiley & Sons Ltd. ,*** New York, 43-78 (1987).

9. Gill, P. M. , W. , ‘‘DFT, HF and self consistent field’’, Enc. of Computational Chemistry, ***Wiley & Sons Ltd. ,*** 65-87 (1996).

10. Hohenberg, P. , Kohn W. , ‘‘Inhomogeneous electron gas’’**,** ***Phys. Rev. ,*** 136(3B), 864-875 (1964).

11. Kohn, W. , Sham, L. J. , ‘‘Self consistent equations including exchange and correlation effects’’, ***Phys. Rev. A,*** 140: 1133-1138 (1965).

12. Becke, A. D. , ‘‘Density functional exchange energy approximation with correct asymptotic behaviour’’*,* ***Physical Rev. A,*** 38: 3098-3112(1988).

13. Hehre, W. J. , Radom, L. , Schleyer, P. V. R. , J. A. Pople, ‘‘Ab initio molecular orbital theory’’*,* ***John Wiley & Sons, Inc. ,*** New York, 52 (1986).

14. Parr, R. G. , Yang, W. , ‘‘Density functional theory’’, ***Oxford University Press,*** 18 (1989).

15. Vosko, S. H. , Wilk, L. , Nusair, M. , ‘‘Accurate spin dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis’’, ***Can. J. Phys .,*** 58: 1200-1211 (1980).

16. Lee, C. , Yang, W. , Parr, R. G. , ‘‘Development of the Colle-Salveti correlation energy formsula into a functional of the electron density’’, ***Physical Rev. B. ,*** 37: 785-794 (1988).

17. Miehlich, B. , Savin, A. , Stoll, H., Presuss, H. , ‘‘Results obtained with the correlation energy density functional of Becke and Lee, Yang and Parr’’, ***Chem. Phys.Lett. ,*** 157(3): 200-2007 (1989).

18. Becke, A. D. , ‘‘Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange’’*,* ***J. Chem. Phys. ,*** 98: 5648-5660 (1993).

19. Bahat, M., ‘‘Kinazolin molekülünün kuvvet alanının DFT B3LYP/6-31G* tabanlı SQM metodu ile hesabı ve bazı Hoffman-tipi komplekslerin titreşimsel spektroskopisi ile incelenmesi’’, Doktora tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,*** Ankara**,** 20-50 (2000).

20. Csizmadia,G. L. , ‘‘Computational adv. in organic chem., molecular str. and reactivity’’, Ed. By Öğretir C. , Csizmadia G. L. , NATO ASI series, ***Kluwer Academic Publishers. ,*** 125 (1990).

21. Basshard, Ch., Suttur, K., Pretre, Ph., Flörsheimer, M., Kaatz, P., and Günter, P., ‘‘Organic nonlinear optical materials’’, ***John Wiley & Sons***, Switzerland, 1-18 (1995).

22. Robinson, B. H. , Dalton, L. R. , Harper, A. W. , Ren, A. , Wang, F. , Zhang, C. , Todorova, G. , Lee, M. , Aniszfeld, R. , Garner, S. , Chen, A. , Steier, W. H., Houbrecht, S. , Persoons, A. , Ledoux, I. , Zyss, J. , Jen, A. K. Y. , ‘‘The

molecular and supramolecular engineering of polymeric electro-optic materials'', ***Chemical Physics,*** 245: 35-50 (1999).

23. Blockhuys, F. , Rousseau, B. , Peeters, L. D. , Alsenoy, C. V. , Geise, H. J. , Kataeva, O. N. , Veken, B. , Herrebout, W. A. , ''On the structure and vibrational spectrum of tetrabromothiophene'', ***J. Phys. Chem. ,*** 104: 8983-8988 (2000).

24. Faniran, J. A. , ''A vibration assignment of tetrabromothiophene'', ***Spectrochimica Acta,*** 34A: 82-379 (1978).

25. Burdon, J. , Campbell, J. G. , Parsons, I. W. , Tatlow, J. C. , ''Higly florinated heterocycles. V. Preparation and reactions of tetrafluorothiophene and some polyfluorothiophenes'', ***Journal of the Chemical Society,*** 2: 5-352 (1971).

26. Akesson, B. , Gronowitz, S. , ''Mass spectra of halogenated thiophenes'', ***Arkiv foer Kemi,*** 28: 66-155 (1967).

27. Bowie, J. H. , Cooks, R. G. , Lawesson, S. O. , Nolde, C. , ''Thiophene chemistry. XIII. Mass spectra of substitued thiophenes'', ***Journal of the Chemical Society***, 6: 21-616 (1967).

28. Shimozawa, T. , ''Dipole moments of bromothiophenes'', ***Bulletin of hte Chemical Society of Japan,*** 38: 8-1046 (1965).

29. Kohlrausch, K. W. F. , Schreiner, H. , ''Raman spectra of deuterio, chloro, and bromo derivatives of thiophene'', ***Acta Physica Austriaca,*** 83-373 (1948).

30. Veszpremi, T. , Nyulaszi, L. , Zsombok, G. , Reffy, J. , Cvitas, T. , Kovac, B. , Klasinc, L. , ''Photoelectron spectroscopy study of substituent effect of halogens on the thiophene ring'', ***Theochem,*** 33-227 (1989).

31. Bardia, R. , Rao, J. T. , ''Synthesis and antimicrobial activity of some halo derivatives of thiophene'', ***Asian Journal of Chemistry,*** 16: 511-512 (2004).

32. Potts, A. W. , Trofimov, A. B. , Schirmer, J. , Holland, D. M. P. , Karlsson, L. , ''An experimental and theoretical study of the valence shell photoelectron spectra of 2-bromothiophene and 3-bromothiophene''**, *Chemical Physics,*** 271: 337-356 (2001).

33. Novak, I. , ''Ab initio thermochemistry of some halofurans and halothiophenes''***, J. Org. Chem. ,*** 66: 9041-9042 (2001).

34. Calaminici, P. , Jug, K. , Chiodo, S. , Avramopoulos, A. , Papadopoulos, M. G. , ''Electronic and vibrational polarizabilities and hyperpolarizabilities of azoles: A comprative study of the structure- polarization relationship''**, *J. Phys. Chem.A. ,*** 4172-4183 (2003).

35. Kamada, K. , Ueda, M. , Nagao, H. , Tawa, K. , Sugino, T. , Shmizu, Y. , Ohta, K. , ‘‘Molecular design of organic nonlinear optics: Polarizability and hyperpolarizabilities of furan homologues investigated by ab initio molecular orbital method’’, ***J.Phys. Chem.A. Vol. ,*** 4723-4734 (2000).

36. Prassad, P. N. , Williams, D. J. , ‘‘Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers’’, ***John Wiley & Sons,*** New York , 66-67 (1991).

37. Hinchliffe, A. , Mkadmh, A. ,Nikolaidi, B. , Soscun, H. J. , Abu-Awwad, F. M. , ‘‘Enhancement of molecular polarizabilities by the push-pull mechanism; a DFT study of substituted benzene, furan, thiophene and related molecules’’, ***Central European Journal of Chemistry,*** 4: 743-759 (2006).

38. Pang, Y. , Xu, H. , Li, X. , Ding, H. , Cheng, Y. , Shi, G. , Jin, L. , ‘‘Electrochemical synthesis, characterization, and electrochromic properties of poly (3-chlorothiophene) and its copolymer with 3-methylthiophene in a room temperature ionic liquid’’, ***Electrochemistry Communications,*** 8: 1757-1763 (2006).

39. Dvornikova, E. , Bechcicka, M. , Kamienska-Trela, K. , Krowczynski, A. , ‘‘Synthesis and NMR studies of 2- and 3-fluorosubstituted five-membered heterocycles’’, ***Journal of Fluorine Chemistry,*** 124: 159-168 (2003).

40. Bremner, D. H. , Mitchell, S. R. , ‘‘Sonochemical reaction of bromothiophenes with chlorotrimethylsilane’’, ***Ultrasonics Sonochemistry,*** 6: 171-173 (1999).

41. Zhou, L. , Li, Y. , Xue, G. , ‘‘A study of electrochemical copolymerization of 3-butylthiophene and 3-bromothiophene’’, ***Thin Solid Films ,*** 335: 112-116 (1998).

42. Dmowski, W. , Manko , V. A. , Novak , I. , ‘‘3-Chloro-4-fluorothiophene-1, 1-dioxide. A new synthetically useful fluorodine’’, ***Journal of Fluorine Chemistry,*** 88: 143-151 (1998).

43. Belen ‘kii, L. I. , Kim, T. G. , Suslov, I. A. , Chuvylkin, N .D. , ‘‘Substrate and positional selectivity in electrophilic substitution reactions in pyrrole, furan, thiophene, and selenophene derivates and relate benzoanneleted systems’’, ***Russian Chemical Bulletin Int. Ed.,*** 54: 853-863 (2005).

44. Cheng, W. W. , Liao, Y. X. , Chen, H. , Note, R. , Mizuseki, H. , Kawazoe, Y. , ‘‘Electron transport through heterocyclic molecule: ab initio molecular orbital theory’’, ***Physics Letters A ,*** 326: 412-416 (2004).

45. Seconi, G. , Eaborn, C. , Stamper, J. G. , ‘‘The rates of base cleavage of substituted 2-thienyltrimethylsilanes. Ab initio calculations of the acidities of monosubstituted thiophenes’’, ***Journal of Organometallic Chemistry,*** 204: 68-153 (1981).

46. Gronowitz, S. , Jhonson, I. , Hornfeldt, A. B. , ‘‘Nuclear magnetic resonance of aromatic heterocycles. IX. Correlation of carbon-13 NMR shifts of monosubstituted thiophenes with reactvity parameters’’, ***Chemica Scripta,*** 7: 76-84 (1975).

47. Rodmar, S. , Rodmar, B. , Sharma, M. K. , Gronowitz, S. , Christiansen, H. , Rosen, U. , ‘‘Nuclear magnetic resonance of aromatic heterocyclics. I. The proton and 19F spectra of 2- and 3-fluorothiophene’’, ***Acta Chemica Scandinavica,*** 25: 20-907 (1968).

48. Kannappan, V. , Nanjan, M. J. , Ganesan, R. , ‘‘Kinetics of bromination of certain substitued thiophenes in solution’’, ***Indian Journal of Chemistry,*** 19A: 7-1183 (1981).

49. Kao, J. , Radom, L. , ‘‘Conformations, stabilities, and charge distributions in 2- and 3-monosubstituted thiophenes. An ab initio molecular orbital study’’, ***Journal of the American Chemical Society,*** 18-311 (1979).

50. Angelelli, J. M. , Katritzky, A. R. , Pinzelli, R. F. , Topsom, R. D. , ‘‘Infrared intensities as a quantitative mesure of intramolecular interactions. XVI. 2-Substituted thiophenes and furans’’ ***Tetrahedron,*** 28: 50-2037 (1972).

51. Rodmar, S. , Gronowitz, S. , Rosen, U. , ‘‘Nuclear magnetic resonance of aromatic heterocyclics. V. Proton and fluorine-19 spectra of substituted fluorothiophenes. NMR parameters and substituent effects’’, ***Acta Chemica Scandinavica,*** 25: 54-3841 (1971).

52. Rodmar, S. , ‘‘Molecular orbital calculations of fluorine-19 chemical shifts in fluorothiophenes’’, ***Molecular Physics,*** 22: 35-123 (1971).

53. Bulman, M. J. , ‘‘Correlation between proton coupling constants and substituent electronegativity in 2-substituted thiophenes’’, ***Tetrahedron,*** 25: 9-1433 (1969).

54. Kassmi, A. E. , Fache, F. , Lemaire, M. , ‘‘A convenient synthesis of 3-fluorothiophene’’, ***Synhtetic Communications,*** 24: 95-101 (1994).

55. Loeb, P. , Hessel, V. , Klefenz, H. , Loewe, H. , Mazanek, K. , ‘‘Bromination of thiophene in micro reactors’’, ***Letters in Organic Chemistry,*** 2: 767-779 (2005).

56. Langeveld-Voss, B. M. W. , Janssen, R. A. J. , Meijer, E. W. , ‘‘On the origin of optical activity in polythiophenes’’, ***Journal of Molecular Structure,*** 285-301 (2000).

57. Grosvenor, P. R. , Fuller, L. S. , ‘‘Preparation of 3-bromothiophenes as intermediates for pharmaceuticals and polymers’’, ***Eur. Pat. Appl.*** , 6 (1989).

58. Conde, S. , Corral, C. , Madronero, R. , Sancehez Alvarez –Insua, A. , ‘‘Preperation of chlorothiophenes from bromothiophenes’’, ***Synthesis,*** 6: 13-412 (1976).

59. Keswani, R. , Freiser, H. , ‘‘Electric moment and structure of substituted thiophenes. I. Certain halogenated derivates’’, ***Journal of the American Chemical Society,*** 20-218 (1949).

60. Brandsma, L. , Verkruijsse, H. D. , ‘‘An exremely quick procedure for 2,3,5-tribromothiophene’’, ***Synhtetic Communications,*** 18: 4-1763 (1988).

61. Su, Y. Z. , Lin, J. T. , Tao, Y. , Ko, C. , Lin, S. , Sun, S. , ‘‘Amorphous 2.3-substituted thiophenes: Potential electroluminescent materials’’, ***Chemistry of Materials***, 1884-1890 (2002).

62. Safarik, J. B. , Karminski-Zamola, G. , Marinic, Z. , Klaic, B. , Mrvos-Sermek, D. , ‘‘Convenient synthesis, 1H, 13C NMR study, and X-ray cyrstal structure determination of some new disubstituted thiophenes’’, ***Spectroscopy Letters,*** 32: 443-462 (1999).

63. Sauter, F. , Froehlich, H. , Kalt, W. , ‘‘Synthesis of 2-substituted 3,5-dibromothiophenes via a rearrangement reaction: a new example of a base-catalyzed halogen dance reaction’’, ***Synthesis,*** 3-771 (1989).

64. Paliani, G. , Cataliotti, R. , Pelletti, M. R. , ‘‘Vibrational spectra and assignments for 2,3-dibromothiophene and 2,3,5-tribromothiophene’’, ***Spectrochimica Acta,*** 17-1013 (1983).

65. Sone, T. , Fujieda, K. , Takahashi, K. , ‘‘Carbon-13 NMR spectra of thiophenes.III. Bromothiophenes’’, ***Organic Magnetic Resonance***, 7: 4-572 (1975).

66. Galasso, V. , ‘‘Intermediate neglect of differantial overlap (INDO) study of the halogen NQR frequencies and nitrogen-14 nuclear quadropole coupling constants of halo thiophenes pyridines’’, ***Theoretica Chimica Acta,*** 34: 44-137 (1974).

67. Nakamura, S. , ‘‘π-Conjugated polymer with thiophene rings for field-effect type organic transistors’’, ***PCT Int. Appl. ,*** 68 (2005).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : DADAKDENİZ, Fatma

Uyruğu : T. C.

Doğum tarihi ve yeri : 21.04.1979 , KIRIKKALE

Medeni hali : Bekar

Eğitim

Derece	**Eğitim Birimi**	**Mezuniyet Tarihi**
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Fizik Bölümü	2007
Tezsiz yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Eğitim Fak.	2004
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Fizik Bölümü	2001
Lise	Başkent (Süper) Lise	1997

İş Deneyimi

Yıl	**Yer**	**Görev**
2004	Oğuz Kaan İlköğretim Okulu	Vekil Öğretmenlik
2005	Nas Dersanesi	Fizik Öğrt. (Stajer)
2006	Türk Telekom	Müşteri Temsilcisi

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Yürüyüş , kitap okumak , bilgisayar kullanmak , müzik dinlemek