2-FENİLFURAN MOLEKÜLÜNÜN YAPISAL, ELEKTRONİK VE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ

Yasemin ŞAFAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OCAK 2007
ANKARA

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 olamayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Yasemin ŞAFAK

Yasemin ŞAFAK tarafından hazırlanan 2-FENİLFURAN MOLEKÜLÜNÜN YAPISAL, ELEKTRONİK VE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Mehmet BAHAT
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: : Prof. Dr. Ziya KANTARCI

Üye : Prof. Dr. Bora ALKAN

Üye : Prof. Dr. Nurcan KARACAN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Akif ÖZBAY

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mehmet BAHAT (Danışman)

Tarih : 18 / 01 / 2007

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

2-FENİLFURAN MOLEKÜLÜNÜN YAPISAL, ELEKTRONİK VE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Yasemin ŞAFAK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2007

ÖZET

Bu çalışmada 2-fenilfuran molekülü için yoğunluk fonksiyonu teorisi içinde bulunan Becke'nin üç parametreli enerji fonksiyoneli (B3LYP), ikinci dereceden Möller- Plesset pertürbasyon teorisi (MP_2) ve Hartree-Fock (HF) metodu kullanılarak yapısal parametreler, elektronik ve çizgisel olmayan optik özellikler (NLO) tüm metodlar için 6-311++G(2d,p) temel seti ile hesaplandı. B3LYP/6-311++G(2d,p) yaklaşım metodunun üç farklı uygulamasında ise genellikle yakın sonuçlar gözlendi. Ayrıca B3LYP/6-311++G(2d,p) modelinin üç farklı yaklaşımına (katı dönücü,FRZ1 ve FRZ2) ait hesaplamalar yapıldı ve sonuçlar karşılaştırıldı. Ayrıca Möller-Plesset teorisi ve Hartree-Fock metodunun, yoğunluk fonksiyonu teorisine göre birbirine daha yakın değerler verdiği gözlenmiştir. Bu yöntemler arasındaki fark en çok HOMO-LUMO enerjileri hesabında ortaya çıkmıştır. Hesaplamalar GAUSSIAN 03W ile yapıldı.

Bilim Kodu :202.1.008
Anahtar Kelime : 2-Fenilfuran molekülü, B3LYP, Polarizebilite
Sayfa Adedi : 90
Tez Yöneticisi : Yrd. Doç. Dr. Mehmet BAHAT

THEORETICAL INVESTIGATION OF STRUCTURAL, ELECTRONIC AND NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF 2-PHENYLFURAN MOLECULE

(M. Sc. Thesis)

Yasemin ŞAFAK

GAZI UNIVERSITY
INSTUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
January 2007

ABSTRACT

In this study, for 2-phenylfuran molecule the structural parameters, electronic and nonlinear optical properties (NLO) were calculated by using Becke three parameter functional (B3LYP) within Hartree-Fock (HF), 2nd order Möller-Plesset perturbation theory (MP_2) and the density functional theory (DFT),) methods. All of calculations were performed with the 6-311++G(2d,p) basis set. In addition, the calculations were studied including the three different applications of the approach B3LYP/6-311++G(2d,p) (the rigid rotate, FRZ1 and FRZ2). In general, the three different calculation applications of the B3LYP/6-311++G(2d,p) were observed the similar results. Also, it was seen the MP_2 theory and HF method's results were more closer than DFT. The biggest differences between the calculations with DFT and the two others is HOMO-LUMO energy results. The calculations were studied via the GAUSSIAN03W.

Science Code : 202.1.008
Key Words : 2-phenylfuran molecule, B3LYP, Polarizability,
Page Number : 90
Adviser : Yrd. Doç. Dr. Mehmet BAHAT

TEŞEKKÜR

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

Tez çalışmamda kullandığım programın temini için sevgili hocam Sayın Prof. Dr. Ziya Kantarcı'ya teşekkür ederim.

Bana okulu ve okumayı sevdiren ilk okul öğretmenim Sayın Şahin Dedeoğlu nezdinde, yüksek lisans eğitimime kadar ders aldığım bütün öğretmenlerim ve hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Tüm hayat boyu bana güç veren, benim için çaba sarf edip, benimle mutlu olup benimle üzülen, maddi ve manevi her alanda desteklerini esirgemeyen sevgili aileme sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

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

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ ix

ŞEKİLLERİN LİSTESİ x

SİMGELER VE KISALTMALAR xii

1. GİRİŞ 1

2. TEMEL BİLGİLER 3

2.1. Moleküler Modelleme 3

2.1.1. Moleküler mekanik metotlar 3

2.1.2. Elektronik yapı metotları 5

2.2. Hartree – Fock Metodu (HF) 7

2.3. YoğunlukFonksiyonu Teorisi 15

2.3.1. Nükleer çekim fonksiyonu 16

2.3.2. Coulomb fonksiyonu 17

2.3.3. Hartree kinetik fonksiyonu 17

2.3.4. Fock değiş tokuş fonksiyonu 17

2.3.5. Thomas-Fermi kinetik fonksiyonu 18

2.3.6. Dirac değiş tokuş fonksiyonu 18

2.3.7. Vosko-Wilk-Nusair fonksiyonu 20

2.3.8. Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonu 21

Sayfa

2.3.9. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi.....22

2.4. Möller-Plesset Pertürbasyon Teorisi.....24

2.5. Temel Setler ve 6-311++G(2d,p) Temel Seti.....25

2.6. Geometrik Optimizasyon.....28

2.7. Çizgisel Olmayan Optik Özellikler.....33

3. 2-FENİLFURAN MOLEKÜLÜNÜN B3LYP,MP_2 VE HF METOTLARI İLE YAPISAL, ELEKTRONİK VE ÇİZGİSEL OLMAYAN ÖZELLİKLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ..... 39

3.1. Materyal.....39

3.2. Metot.....40

3.3. Hesaplamalar.....41

3.3.1. Yapısal parametreler ve fiziksel büyüklükler.....42

3.3.2. Burulma (torsiyon) enerjisi profili.....51

3.3.3. Moleküler dipol moment.....55

3.3.4. Çizgisel olmayan optik özellikler.....58

3.3.5. Moleküler orbital enerji farkları (HOMO-LUMO).....64

3.3.6. Karşılaştırma.....65

4. SONUÇ.....72

KAYNAKLAR 74

ÖZGEÇMİŞ 77

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Enerjinin türevlerinden hesaplanabilen moleküler özellikler 6

Çizelge 3.1. Bifenil molekülü için dihedral açı ϕ (derece) ile ΔE_0 ve $\Delta E_{90}(kcal/mol)$ enerji bariyerleri için hesaplanan literatür değerleri..... 43

Çizelge 3.2. 2- ve 3-Fenilfuran molekülleri için dihedral açı ϕ (derece) ile ΔE_0 ve $\Delta E_{90}(kcal/mol)$ enerji bariyerleri için hesaplanan değerler..... 45

Çizelge 3.3. 2-Fenilfuran molekülünün B3LYP/6-311++G(2d,p), MP_2/6-311++G(2d,p) ve HF/6-311++G(2d,p) modeline göre yapısal parametreleri 46

Çizelge 3.4. 2-Fenilfuran molekülü için B3LYP/6-311++G(2d,p), MP_2/6-311++G(2d,p) ve HF/6-311++G(2d,p) modelleriyle hesaplanan denge durumundaki fiziksel özellikleri..... 48

Çizelge 3.5. 3-Fenilfuran molekülü için B3LYP/6-311++G(2d,p), MP_2/6-311++G(2d,p) ve HF/6-311++G(2d,p) modelleriyle hesaplanan denge durumundaki fiziksel özellikleri..... 49

Çizelge 3.6. B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre 2-Fenilfuran molekülünün dihedral açılara göre enerji ve fiziksel büyüklükleri..... 50

Çizelge 3.7. MP2/6-311++G(2d,p) modeline göre 2-Fenilfuran molekülünün dihedral açılara göre enerji ve fiziksel büyüklükleri..... 51

Çizelge 3.8. HF/6-311++G(2d,p) modeline göre 2-Fenilfuran molekülünün dihedral açılara göre enerji ve fiziksel büyüklükleri..... 51

Çizelge 3.9. 2-Fenilfuran molekülünün B3LYP/6-311++G(2d,p) yaklaşımı için katı dönücü ve FRZ1 ölçümü için tekli C-C bağının dihedral açıya göre değişimi 66

Çizelge 3.10. 3-Fenilfuran molekülü için B3LYP/6-311++G(2d,p) modeli için üç farklı yaklaşım metoduna ait hesaplama sonuçları (60° için) 71

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı 29

Şekil 2.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi 32

Şekil 3.1. 2-Fenilfuran molekülünün modeli 40

Şekil 3.2. 2-Fenilfuran molekülünün B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre enerjinin dihedral açıya göre değişimi 53

Şekil 3.3. 2-Fenilfuran molekülünün MP_2/6-311++G(2d,p) modeline göre enerjinin dihedral açıya göre değişimi 53

Şekil 3.4. 2-Fenilfuran molekülünün HF/6-311++G(2d,p) modeline göre enerjinin dihedral açıya göre değişimi 54

Şekil 3.5. B3LYP/6-311++G(2d,p) ,MP_2/6-311++G(2d,p) ve HF/6-311++G(2d,p) modellerine göre denge durumuna göre bağıl enerjilerin dihedral açıya göre değişimi 54

Şekil 3.6. B3LYP/6-311++G(2d,p), MP_2/6-311++G(2d,p) ve HF/6-311++G(2d,p) modellerine göre 2-Fenilfuran molekülünün dipol momentinin dihedral açıya göre değişimi 56

Şekil 3.7. B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre 2-Fenilfuran molekülünün dipol momentinin dihedral açıya göre değişimi 56

Şekil 3.8. MP_2/6-311++G(2d,p) modeline göre 2-Fenilfuran molekülünün dipol momentinin dihedral açıya göre değişimi 57

Şekil 3.9. HF/6-311++G(2d,p) modeline göre 2-Fenilfuran molekülünün dipol momentinin dihedral açıya göre değişimi 57

Şekil 3.10. B3LYP/6-311++G(2d,p), MP_2/6-311++G(2d,p) ve HF/6-311++G(2d,p) modellerine göre 2-Fenilfuran molekülünün polarizebilitesinin dihedral açıya göre değişimi 60

Şekil **Sayfa**

Şekil 3.11. 2-Fenilfuran molekülünün B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre anizotropik polarizebilitesinin dihedral açıya göre değişimi 61

Şekil 3.12. B3LYP/6-311++G(2d,p), MP_2/6-311++G(2d,p) ve HF/6-311++G(2d,p) modellerine göre 2-Fenilfuran molekülünün anizotropik polarizebilitesinin dihedral açıya göre değişimi 62

Şekil 3.13. B3LYP/6-311++G(2d,p), MP_2/6-311++G(2d,p) ve HF/6-311++G(2d,p) modellerine göre 2-Fenilfuran molekülünün hiperpolarizebilitesinin dihedral açıya göre değişimi 63

Şekil 3.14. 2-Fenilfuran molekülünün B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre HOMO-LUMO enerji farklarının dihedral açıya göre değişimi 64

Şekil 3.15. B3LYP/6-311++G(2d,p), MP_2/6-311++G(2d,p) ve HF/6-311++G(2d,p) modellerine göre 2-Fenilfuran molekülünün HOMO-LUMO enerji farklarının dihedral açıya göre değişimi 65

Şekil 3.16. B3LYP/6-311++G(2d,p) yaklaşımı için bağıl enerjinin katı dönücü ve FRZ1 uygulamalarının dihedral açıya göre değişimi 67

Şekil 3.17. B3LYP/6-311++G(2d,p) yaklaşımı için dipol momentin katı dönücü ve FRZ1 uygulamalarının dihedral açıya göre değişimi 67

Şekil 3.18. B3LYP/6-311++G(2d,p) yaklaşımı için polarizebilitenin katı dönücü ve FRZ1 uygulamalarının dihedral açıya göre değişimi 68

Şekil 3.19. B3LYP/6-311++G(2d,p) yaklaşımı için anizotropik polarizebilitenin katı dönücü ve FRZ1 uygulamalarının dihedral açıya göre değişimi 68

Şekil 3.20. B3LYP/6-311++G(2d,p) yaklaşımı için hiperpolarizebilitenin katı dönücü ve FRZ1 uygulamalarının dihedral açıya göre değişimi 69

Şekil 3.21 B3LYP/6-311++G(2d,p) yaklaşımı için HOMO-LUMO enerjisinin katı dönücü ve FRZ1 uygulamalarının dihedral açıya göre değişimi 70

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	**Açıklama**
B3LYP	3 parametreli Becke, Lee, Yang, Par Fonksiyoneli
$C_{\mu i}$	Moleküler orbital açılım katsayısı
DFT	Yoğunluk fonksiyonu teorisi
ε_i	Tek elektron orbital enerjisi
$\vec{E}$	Elektrik alan
E	Molekülün toplam enerjisi
$\mathbf{E^C}$	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^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
E_{H28}^{T}	Hartree kinetik enerjisi
E_{LDA}^{X}	Yerel (lokal) değiş tokuş enerjisi

Simgeler	Açıklama
$E_{TF\,27}^{T}$	Thomas-Fermi kinetik enerjisi
E^{XC}	Değiş tokuş ve korelasyon enerjisi
E^{V}	Nükleer çekim enerjisi
FRZ	Dondurma, Freeze
F_{ij}	Kuvvet sabiti
g	Gaussian fonksiyonlar, gradyent vektörü
G	Kuvvet sabiti matrisi, Hessian
GAUSSIAN 03W	Gaussian 03w paket programı
HF	Hartree-Fock metodu
MP_2	2. mertebeden Möller-Plesset teorisi
$\hat{H}$	Moleküler hamiltoniyen
V	Potansiyel enerji
ρ	Elektron yoğunluğu
ρ_α	α spinli elektronların yoğunluğu
ρ_β	β spinli elektronların yoğunluğu
μ	Dipol moment
ϕ_μ	Atomik orbital
ψ	Moleküler orbital, dalga fonksiyonu
α_{ort}	Ortalama polarizebilite
$\Delta\alpha$	Anizotropik polarizebilite
β	Hiperpolarizebilite

1.GİRİŞ

Bu çalışmada 2-fenilfuran molekülünün yapısal, elektronik ve çizgisel olmayan optik özelliklerinin hesabı GAUSSIAN 03W paket programı içinde bulunan Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi'nin B3LYP metodu, 2. mertebeden Möller- Plesset pertürbasyon teorisi ve Hartree-Fock metodu ile gerçekleştirilmiştir. Tüm metotlar için 6-311++G(2d,p) temel seti kullanılmıştır.

Polifuran, polipirol, politiyofen gibi π-konjugeli polimerik malzemeler moleküler elektronikte ve opto-elektronik aygıtlarda kullanıma uygun moleküllerdir. Biyolojik olarak aktif bir çok çeşit molekülün sentezinde fenilfuran temelli yapılar önemli yer tutar. Ayrıca 2-fenilfuran molekülü ve türevleri organik sentezlerde kullanılan önemli bileşiklerdir. Bu nedenlerle 2-fenilfuran molekülünün fiziksel özelliklerinin hesaplanması önemlidir.

Hesaplamalar üç ana kısımdan oluşmaktadır. Bunlar;
Yapısal parametreler:

- Bağ uzunlukları
- Bağ açıları
- Dihedral açılar

Elektronik büyüklükleri:

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

enerji ve dipol momentin dihedral açıya bağlı değişiminin $15°$ lik artışlarla $0°$-$180°$ aralığında hesaplanmasından oluşur.

Üçüncü kısım ise, 2-fenilfuran molekülünün çizgisel olmayan optik özellikleri:

- Statik polarizebilite
- Anizotropik polarizebilite
- Hiperpolarizebilite

değerlerinin $B3LYP/6-311++G(2d,p)$ modeli ile $15°$ lik artışlarla $0°$-$180°$ aralığında, $MP_2/6-311++G(2d,p)$ ve $HF/6-311++G(2d,p)$ modelleri için $0°, 90°$ ve $180°$ için hesaplanmasından oluşur.

Açıya bağlı hesaplamalarda üç yaklaşım kullanılmıştır. Bunlar, molekülün geometri optimizasyonu yapıldıktan sonra tek bağ etrafındaki dihedral açının istenen değerinde fiziksel büyüklüklerin hesaplanması işlemi olan katı dönücü yaklaşımı, tekli bağ etrafında dihedral açının özelliklerin inceleneceği açı değeri için tek yönlü olarak dondurulması ve bunun üzerine geometri optimizasyonu yapılarak fiziksel büyüklüklerin elde edilmesi işlemi FRZ1 yaklaşımı, açının tek bağın her iki tarafı içinde dondurulması ile fiziksel büyüklüklerin hesaplanması işlemi olan FRZ2 yaklaşımlarıdır. $B3LYP/6-311++G(2d,p)$, $MP_2/6-311++G(2d,p)$ ve $HF/6-311++G(2d,p)$ modelleri için katı dönücü yaklaşımı ile hesaplamalar yapılmıştır. $B3LYP/6-311++G(2d,p)$ modeli için ayrıca FRZ1 ve FRZ2 yaklaşımlarında da hesaplama yapılmıştır.

2. TEMEL BİLGİLER

2.1. Moleküler Modelleme

Moleküler modelleme, bir molekülün fiziksel, kimyasal,biyolojik özelliklerinin fizik yasalarından hareketle ve bilgisayar yardımı ile hesaplanması işlemine denir. Moleküler modelleme fizik, kimya, malzeme bilimi, ilaç sanayi gibi pek çok alanı içinde bulunduran bir uygulama sahasına sahiptir.

Moleküler modelleme ile deneysel çalışmalar desteklenebilir. Ayrıca deneysel çalışmadan bağımsız olarak, hesaplama yöntemlerini kullanarak teorik sonuçlar elde edilebilir. Kullanılan fiziksel metotlar iki ana gruba ayrılabilir:

1. Moleküler mekanik metotlar
2. Elektronik yapı metodları
- Ab initio moleküler orbital yöntemleri
- Yarı deneysel (semi-emprical) metotlar

2.1.1. Moleküler mekanik metotlar

Moleküler mekanik metotlar herhangi bir molekülün toplam potansiyel enerjisinin minimum olduğu molekül yapısını bulmak için kullanılan hesaplama yöntemleridir. Moleküler mekanik hesaplamalarında elektronlar dikkate alınmadan, molekülü oluşturan atomlar birer kütle ve aralarındaki kimyasal bağlar ise bu kütleleri bağlayan yaylar gibi düşünülerek sistem temsil edilmeye çalışılır [1].

Burada atomlar arasındaki etkileşmeler iki kısımda incelenir [2]:

1. Birbirine kimyasal bağlarla bağlanmış atomlar arası etkileşmeler

a) Bağ gerilmesi
b) Düzlem içi ve düzlem dışı açı bükülmesi

c) Burulma (torsiyon)

2. Birbirine kimyasal bağlarla bağlanmamış atomlar arası etkileşmeler

a) Van der Waals etkileşmeleri
b) Elektrostatik etkileşmeler

Ayrıca bir moleküldeki bağlar ve açılar birbirinden bağımsız durumda değildirler. Bu sebeple molekülde meydana gelen gerilme, bükülme ve burulma hareketlerinin komşu bağlar ve bağ açılarından bağımsız olması düşünülemez. Bu sebeple molekülde burulma-bükülme, gerilme-burulma gibi bağımlı etkileşmeler de mevcuttur. Genelde bu tür çiftleşme ile oluşan etkileşmelerin enerjisi saf etkileşme enerjilerinden daha küçüktür.

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

$$E_{top} = E_{str} + E_{bend} + E_{tors} + E_{vdw} + E_{elec} \tag{2.1}$$

Bu ifadede;

E_{str} : Gerilme enerjisi

E_{bend} : Açı bükülme enerjisi

E_{tors} : Burulma (torsiyon) enerjisi

E_{vdw} : Van der Waals enerjisi

E_{elec} : Elektronik enerji

terimlerine karşılık gelir.

2.1.2. Elektronik yapı metotları

Bir molekülün enerjisini ve sahip olduğu diğer büyüklükleri klasik fizik yasaları yerine, kuantum mekaniksel yasaları kullanarak açıklayan metotlardır. Kuantum mekaniği sistemi Schrödinger denkleminin çözümüne dayalı olarak açıklamaya çalışır. Ancak, Schrödinger denkleminde sadece hidrojen atomu için tam çözüm elde edilebilmektedir. Bu sebeple birden fazla elektrona sahip sistemler için farklı yaklaşım metotları ortaya çıkmıştır. Bu metotlar ab initio ve yarı deneysel metotlar olmak üzere iki grupta toplanmıştır.

Yarı deneysel (semi-emprical) metotlar

Kuantum mekaniksel yöntemler kullanılarak hesaplamalar yapılır. Bu metotlarda tam çözümlere ulaşacak şekilde moleküler parametrelerin, deneysel değerlerine yakın sonuçlar verecek parametreler kullanılır. Bu parametreler, deneysel değerlerden alınarak elde edildiği için yarı deneysel metot adını alır. Ab initio metotlar ile moleküler mekanik metotlar arasında bir durumda olduğu söylenebilir. Çok küçük sistemlerden kompleks sistemlere kadar her duruma uygulanabilen bu metotlarda hesaplama süresi ab initio hesaplamalarına oranla oldukça kısadır. Bu metotlardan bazıları CNDO, INDO, MINDO/3, AM1 ve PM3 'tür.

Ab initio metotlar

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

Ab initio metotlarda diğer yöntemlerden farklı olarak hesaplama yapılan molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi ve hızı gibi temel fiziksel büyüklükler hariç deneysel değerler kullanılmaz [3]. Moleküllerin titreşim

spektrumlarının ve kuvvet alanlarının kuantum mekaniksel ab initio yöntemler ile hesaplanması, P. Pulay'ın 1969 yılındaki klasik çalışmasına dayanır. Bu çalışmada; ''kuvvet metodu '' ya da ''gradyent metodu'' denilen metot önerilmiştir. Bu metot çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi bir yaklaşımdır. Pulay bu çalışmasında enerjinin 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), Möller Plesset teorisi (MP_2) için enerji ifadesinin 1. ve 2. analitik türevleri alınarak spektroskopik büyüklüklerin hesabı için kullanılmıştır [4,5]. 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. Çizelgede enerjinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabileceği verilmektedir.

Çizelge 2.1. Enerjinin türevlerinden hesaplanabilen moleküler özellikler

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, İnfrared ve Raman spektrumları, titreşim genlikleri
$\partial^2 E_e / \partial R_i \partial \varepsilon_\alpha$	Birincil hiperpolarizabilite, dipol momet türevleri, harmonik yaklaşımda İnfrared 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 [5].

Yarı deneysel ve Ab initio moleküler orbital yöntemlerin her ikisi de orbitalleri hidrojenin bir elektronuna ait orbitalin benzeri olarak tanımlar. Dalga fonksiyonlarında Slater veya Gaussian tipi orbitaller kullanılır.

Bir sistemin değişim (varyasyon) yöntemi ile incelenmesi yapılırken aşağıdaki işlem basamakları takip edilir.

a) Sistem için bir hamiltoniyen $(\hat{H})$ yazılır,
b) Değişken parametreler içeren bir dalga fonksiyonu (ψ) seçilir,
c) Enerji minimumlaştırılır.

Moleküler orbitaller (ψ), atomik orbitallerin (ϕ) doğrusal bileşimi olarak yazılır (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO) ve

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

elde edilen ψ kullanılarak ilgili molekül için oluşturulan

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{2.3}$$

Schrödinger denklemi çözülür. Burada $\hat{H}$ tek elektron işlemcisidir.

2.2. Hartree – Fock Metodu (HF)

Hartree-Fock metodu, Schrödinger denkleminin ilgili molekül için oluşturulmasına ve çözümüne dayanmaktadır. Elektronik yapıyı göz önüne alarak hesaplama yapar.

Klasik mekanikte bir parçacığın veya sistemin enerjisi; kinetik enerji (T) ve potansiyel enerjinin (V) toplamı olarak verilir. Parçacığın dalga karakteristiğini

tanımlamak için Schrödinger, T ve V yerine $\hat{T}$ ve $\hat{V}$ operatörlerini kullanarak dalga denklemini oluşturmuştur.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{2.4}$$

Bu denkleme "Schrödinger denklemi" denir ve çözümü olan ψ dalga fonksiyonu

$\hat{V}$ potansiyel enerji operatörü ile tanımlanan kuvvet alanında hareket eden parçacığın uzaysal hareketini tanımlar. Burada; ψ dalga fonksiyonu, $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ Hamiltoniyen işlemcisi, E Hamilton işlemcisinin enerji özdeğeridir. Hamiltoniyen işlemcisi sistemin potansiyel ve kinetik enerji toplamına karşılık gelir. Bir atom veya moleküler sistem için hamiltoniyen operatörü aşağıdaki gibi yazılır.

$$\hat{H}_{top} = \hat{T}_{ç} + \hat{T}_{e} + \hat{V}_{çe} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{çç} \tag{2.5}$$

Burada;

$\hat{T}_{ç}$: Çekirdeğin kinetik enerjisi

$\hat{T}_{e}$: Elektronların kinetik enerjisi

$\hat{V}_{çe}$: Çekirdek ile elektronlar arasındaki çekim enerjisi

$\hat{V}_{ee}$: Elektronlar arasındaki itme enerjisi

$\hat{V}_{çç}$:Çekirdekler arasındaki itme enerjisidir.

Schrödinger denkleminin yalnızca hidrojene benzer iyonlar için tam olarak çözümü yapılabilir. İkiden fazla elektrona sahip kuantum mekaniksel sistemlerin Schrödinger denkleminin çözümünde ab initio metotları tam çözüme yaklaşımlar önerir ve çözüm arar. İlk başarılı dalga fonksiyonu yaklaşımı Hartree (1928) tarafından yapılmıştır. Buna göre; N tane elektrona sahip bir atomun toplam dalga fonksiyonu ψ, N elektronun her bir ϕ dalga fonksiyonlarını çarpımı şeklinde yazılabilecekti.

$$\psi(r_1, r_2 ... r_N) = \phi_1(r_1)\phi(r_2).....\phi(r_N) \tag{2.6}$$

Burada r_i; *i.* elektron için spin ve konum koordinatı, ϕ_i; her bir elektrona ait dalga fonksiyonu olup orbital olarak adlandırılır.

Schrödinger denkleminin çözümünde kullanılan ilk yaklaşım Born- Oppenheimer yaklaşımıdır [6]. Bu yaklaşıma göre; protonun kütlesi (1.67×10^{-27} kg) elektronun kütlesinin (9.1×10^{-31} kg) yaklaşık 1840 katı olması sebebiyle çekirdek ve elektronun hareketi birbirinden bağımsız kabul edilirse, çekirdek elektrona göre hareketsiz kabul edilebilir. Buna göre de kinetik enerji sadece elektronların hareketine bağlı olur. Bu durumdaki Schrödinger denklemi ve elektronik hamiltoniyen aşağıdaki gibidir.

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \tag{2.7}$$

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{çe} + \hat{V}_{ee} \tag{2.8}$$

Buradaki operatörler;

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^{N} -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \tag{2.9}$$

$$\hat{V}_{çe} = \sum_{i=1}^{N} \hat{V}_i = \sum_{i=1}^{N} \left(\sum_{\alpha=1}^{N_{çek}} -\frac{Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \right) \tag{2.10}$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^{N} \frac{1}{|r_i - r_j|} \tag{2.11}$$

ile verilir. Z_α; α .çekirdeğin yükü, $|r_i - R_\alpha|$; *i.* elektron ve α. çekirdek arasındaki uzaklık, $N_{çek}$; atom yada molekül içindeki toplam çekirdek sayısı, $|r_i - r_j|$; i

elektronu ile j elektronu arasındaki mesafedir. $|r_i - R_\alpha|$ ve $|r_i - r_j|$ kartezyen koordinatlarda aşağıdaki gibi ifade edilir

$$|r_i - r_j| = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2} \tag{2.12}$$

$$|r_i - R_\alpha| = \sqrt{(x_i - X_\alpha)^2 + (y_i - Y_\alpha)^2 + (z_i - Z_\alpha)^2} \tag{2.13}$$

Elektronik hamiltoniyeni yeniden

$$\hat{H}_{el} = \sum_{i=1}^{N} \hat{h}_i + \hat{V}_{ee} \tag{2.14}$$

şeklinde yazabiliriz. Burada $\hat{h}_i$ operatörü

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{v}_i \tag{2.15}$$

şeklindedir ve $\hat{h}_i$ sadece verilen bir *i*. elektronun r_i koordinatlarına bağlıdır. (2.6) denklemindeki çarpım fonksiyonunda $\hat{h}_i$ sadece *i*. elektronun hamilton operatörüdür. Ancak toplam hamiltoniyen içinde hala $\hat{V}_{ee}$ terimi mevcut bulunmakta ve böylece çok elektronlu sistemlerin hamiltoniyen operatörü tek elektron hamiltoniyen operatörlerinin toplamı olarak yazılamamaktadır. Sonuçta Schrödinger eşitliği değişkenlerine ayrılamamaktadır. Bu duruma Hartree tarafından bir yaklaşım yöntemi geliştirilmiş ve Schrödinger denkleminin değişkenlerine ayrılması sağlanmıştır. Buna göre; elektronlar diğer elektronlarla bire bir etkileşmemekte fakat elektronların ortalama yoğunluğu ile etkileşmektedir. Bir elektronun dalga fonksiyonu $\phi_i(r)$'nin bilindiği varsayılırsa, her elektrona karşılık gelen yoğunluk fonksiyonu;

$$\rho(r) = |\phi_i(r)|^2 \tag{2.16}$$

denklemi kullanılarak hesaplanır. Toplam elektron yoğunluğu ise;

$$\rho_{top}(r) = \sum_{i=1}^{N} \rho_i(r) = \sum_{i=1}^{N} |\phi_i(r)|^2 \tag{2.17}$$

bireysel elektronların yoğunluklarının toplamı şeklinde olacaktır. Bununla beraber k. elektron ρ_{top}, tüm yoğunluk ile etkileşmez. Çünkü k. elektron da bu toplamın bir parçasıdır ve ρ_{top} dan kendi yoğunluğunu çıkarmak gerekir. Buna göre k. elektronun etkileşeceği toplam yoğunluk,

$$\rho^{(k)}(r) = \rho_{top}(r) - \rho_k(r) = \left(\sum_{i=1}^{N} \rho_i(r) \right) - |\phi_k(r)|^2 = \sum_{i=1, i\neq k}^{N} |\phi_i(r)|^2 \tag{2.18}$$

şeklinde verilir. Bazı orbitallerin fonksiyonlarının bilindiği varsayılarak r konumuna yerleştirilen bir nokta yükün $\rho^{(k)}(r)$ elektron yoğunluğu ile etkileşim enerjisini hesaplamak için;

$$\hat{g}_k(r) = \int \rho^{(k)}(r') \frac{1}{|r - r'|} dr' \tag{2.19}$$

formülü kullanılır. Burada nokta yük $-e$ ve atomik birim olarak -1 alınmıştır. Böylece $\hat{V}_{ee}$ terimi;

$$\hat{V}_{ee} \approx \sum_{i=1}^{N} \hat{g}^i(r) \tag{2.20}$$

şekline dönüşür. Elektronik hamiltoniyen ise;

$$\hat{H}_{el} \approx \sum_{i=1}^{N} -\frac{1}{2}\nabla_i^{\,2} + \hat{v}_i + \hat{g}_i \tag{2.21}$$

ile verilir ve tek elektron operatörlerinin toplamı olarak yazılır. Çok elektronlu bir sistemin Schrödinger denklemi ise N sayıda bağımsız tek elektron denklemi gibi düşünülerek çözülebilir.

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^{\,2} + \hat{v}_i + \hat{g}_i\right)\phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \tag{2.22}$$

Bu eşitlikte ε_i, i. elektronun enerjisidir. Tek elektronların dalga fonksiyonlarından (orbitallerden) çok elektronlu dalga fonksiyonu ψ oluşturulur ve temel durumun toplam enerjisi E_{top} hesaplanır ve sonuçta toplam enerjinin ε_i orbital enerjileri toplamına eşit olmadığı görülür. Orbitaller için Eş. 2.22 denkleminin çözümü yapılırken Coulomb etkileşmeleri iki kez hesaplanmaktadır. Bunu ortadan kaldırmak için toplam enerji;

$$E = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^{N} J_{ij} \tag{2.23}$$

şeklinde yazılır. Enerjinin beklenen değeri ise Eş. 2.8 denkleminde doğru hamiltoniyen ($\hat{H}_{el}$) kullanılarak hesaplanır. J_{ij} terimleri Coulomb integralleri olarak isimlendirilmiş olup i ve j elektronları arasındaki Coulomb etkileşmesini gösterir. Bu integraller;

$$J_{ij} = \iint \frac{\rho_i(r_1)\rho_j(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 = \iint |\phi_i(r_1)|^2 \frac{1}{|r_1 - r_2|} |\phi_j(r_2)|^2 dr_1 dr_2 \tag{2.24}$$

$$J_{ij} = \iint \phi_i^*(r_1)\phi_j^*(r_2)\frac{1}{|r_1 - r_2|}\phi_i(r_1)\phi_j(r_2) dr_1 dr_2 \tag{2.25}$$

şeklinde ifade edilir.

Ancak Hartree çarpımı Coulomb integrallerinde belirtilen iki elektronun yer değiştirmesi durumunda ψ dalga fonksiyonunun anti simetrik olması şartını sağlayamaz. Yani bir atomda tüm kuantum sayıları aynı olan birden fazla elektronun bulunduğu anlamına gelir. Bu ise Pauli dışarılama ilkesina aykırıdır ve Hartree' nin yaklaşımının temel itibari ile yanlışlığını ortaya koyar. 1930 yılında Fock ve Slater tarafından bir determinant şeklinde yazılarak anti simetrikliğinde hesaba katıldığı bir düzeltme yapılmıştır [7].

$$\psi(r_1, r_2 ... r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1)\phi_2(r_1)....\phi_N(r_1) \\ \phi_1(r_2)\phi_2(r_2)....\phi_N(r_2) \\ ..... \end{vmatrix} \tag{2.26}$$

bir sistem için en iyi tek determinant dalga fonksiyonu bulma metodu Hartree-Fock metodu olarak isimlendirilir. Toplam enerjinin beklenen değeri tek determinant dalga fonksiyonu ψ için;

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_{i=1}^{N} H_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \left(J_{ij} - K_{ij} \right) \tag{2.27}$$

elde edilir. Burada;

$$H_i = \int \phi_i^*(r) \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{v}_i \right] \phi_i(r) d(r) \tag{2.28}$$

ile verilir. K_{ij} değiş-tokuş integralini gösterir ve

$$K_{ij} = \iint \phi_i^*(r_1) \phi_j(r_1) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \phi_i(r_2) \phi_j^*(r_2) dr_1 dr_2 \tag{2.29}$$

ile verilir. K_{ij} ve J_{ij} terimleri arasındaki benzerlik ϕ_i ve ϕ_j terimlerinin yer değişimi kadardır. $i = j$ olduğu durumda $K_{ij} = J_{ij}$ olur. Bu durum elektronun kendi kendine etkileşiminin toplam enerjiye katkısının sıfır olması açısından oldukça önemlidir. Hartree-Fock metodu için aslında iki yaklaşım vardır. Bunlar, tamamı ile nümerik yaklaşım ve ϕ orbitallerini temel fonksiyonların kombinasyonu olarak gösteren diğer yaklaşımdır. Nümerik Hartree-Fock metodu bazı noktalarda çok elektronlu atomların orbitallerini elde etmek için kullanılmıştır. Moleküller içinde bazı nümerik HF programları vardır. ϕ orbitallerinin bazı χ temel fonksiyonların lineer açılımı daha yaygındır ve aşağıdaki gibi gösterilir.

$$\phi_i(r) = \sum_{k=1}^{n} C_{ki}\chi_k(r) \tag{2.30}$$

Hesaplamalarda enerjiyi minimize eden C_{ki} katsayıları aranmaktadır. Bu katsayılar varyasyon prensibi kullanılarak elde edilebilir. Burada amaç Eş. 2.26'daki tek determinant dalga fonksiyonu ψ yi bulmaktır. Bu dalga fonksiyonu en düşük enerji seviyesindeki enerji değerine karşılık gelmektedir. Enerjinin minimum olma koşulu ise;

$$\delta E_0 = \delta\langle\psi_0|H|\psi_0\rangle = 0 \tag{2.31}$$

$$\langle\phi_i|\phi_j\rangle = \delta_{ij} \tag{2.32}$$

ile verilmektedir. ϕ obitalleri ortonormal olmalıdır. Burada δ_{ij} kroniker delta olarak adlandırılır ve sadece $i = j$ durumunda bire eşit; aksi durumda sıfıra eşit olur. Sonuçtaki toplam minimize edilerek Hartree-Fock özdeğer eşitliği elde edilir.

$$\hat{f}(r_1)\phi_i(r_1) = \varepsilon_i\phi_i(r_1) \tag{2.33}$$

yukarıdaki denklemde Fock operatörü

$$\hat{f}(r_1) = \hat{h}(r_1) + \sum_{a=1}^{N} \left[\hat{J}_a(r_1) - \hat{k}_a(r_1) \right] \tag{2.34}$$

olarak tanımlanır. $\hat{h}(r_1)$ operatörü ise Eş. 2.15 denklemi ile verilir. Ancak Hartree-Fock denklemlerini çözmek için, elektronların gerçekte çiftler halinde etkileşirken diğer elektronların ortalama potansiyeli ile etkileştiği varsayımını yapmak gerekmektedir.

2.3. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)

Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak kapalı formda;

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \tag{2.35}$$

şeklinde yazılabilir. Burada;

- E^T elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji,
- E^V çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisidir,
- E^J elektron-elektron itme terimi (elektron yoğunluğunun Coulomb öz-etkileşimi olarak da tanımlanır),
- $E^{XC} = E^X + E^C$ ise değiş tokuş (E^X) ve korelasyon (E^C) terimidir

ve elektron-elektron etkileşimlerinin geri kalan kısmını kapsar. Daha doğrusu; değiş tokuş enerjisi aynı spinli elektronlar arasıdaki etkileşim enerjisidir. Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrikliğinden dolayı ortaya çıkar. Korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. HF modeli korelasyon yani etkileşim enerjisini dikkate almaz.

Enerji ifadesi *elektron yoğunluğu* ρ *'ya* bağlı ise bu yoğunluk fonksiyonu modeli *DFT* olarak bilinir. Yoğunluk fonksiyonu teorisinde sıkça kullanılan üç temel kavramın tanımı aşağıdaki gibi verilmektedir.

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

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

3. Fonksiyonel : Bağımsız x değişkenine bağımlı değişkene fonksiyon denilir ve f(x) ile gösterilir. Bir F fonksiyonu $f(x)$'e bağımlı ise bu bağımlılığa fonksiyonel denilir ve $F[f]$ ile gösterilir [3,8]. Fonksiyonel kavramı DFT'de sıkça kullanılmaktadır. Bu çalışmada fonksiyonel kavramı yerine fonksiyon kavramı tercih edilecek fakat sembol gösterimi olduğu gibi kullanılacaktır.

Eş. 2.35 ile verilen enerji fonksiyonlarını (fonksiyonelleri) daha detaylı inceleyelim.

2.3.1. Nükleer çekim fonksiyonu

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

$$E^V = -\sum_a^N Z_a \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} d\vec{r} \tag{2.36}$$

ile verilmektedir. Burada N toplam çekirdek sayısıdır.

2.3.2. Coulomb fonksiyonu

Atomdaki elektronların birbirinden bağımsız hareket ettiğini varsayarsak bir elektronun diğer elektronlar ile etkileşim enerjisi,

$$E^J = \frac{1}{2}\iint \rho(\vec{r})\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\rho(\vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}' \tag{2.37}$$

ifadesi ile verilir.

2.3.3. Hartree kinetik fonksiyonu

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

$$E^T_{H28} = -\frac{1}{2}\sum_i^n \int \psi_i(\vec{r})\nabla^2\psi_i(\vec{r})d\vec{r} \tag{2.38}$$

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

2.3.4. Fock değiş tokuş fonksiyonu

1930' da Fock hartree 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

tokuşu denilmektedir. Fock bu düzeltme enerjisinin aşağıdaki değiş tokuş fonksiyonu ile verilebileceğini gösterdi.

$$E_{F30}^{X} = -\frac{1}{2}\sum_{i}^{n}\sum_{j}^{n}\iint \frac{\psi_i(\vec{r})\psi_j(\vec{r}')\psi_i(\vec{r})\psi_j(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \tag{2.39}$$

Burada Ψ_i antisimetrik dalga fonksiyonu olup birim dönüşümüne invaryanttır.

2.3.5. Thomas-Fermi kinetik fonksiyonu

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

$$E_{TF27}^{T} = \frac{3}{10}\left(6\pi^2\right)^{2/3}\int \rho^{5/3}(\vec{r})d\vec{r} \tag{2.40}$$

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 fonksiyonu

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

$$E_{D30}^{X} = E_{LDA}^{X} = -\frac{3}{2}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}\int \rho^{4/3}(\vec{r})d^3\vec{r} \tag{2.41}$$

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

Yoğunluk fonksiyonu teorisi DFT' nin bugünkü anlamda temelleri 1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından atılmıştır. Hohenberg ve Kohn yoğunluk ve enerjiyi tanımlayan tek bir fonksiyonun varlığını gösterdiler. Fakat bu teorem fonksiyonun açık ifadesini vermemiştir [9,10].

DFT' de toplam enerji yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak verilmektedir.

$$E[\rho] = E^{T}[\rho] + E^{V}[\rho] + E^{J}[\rho] + E^{XC}[\rho] \tag{2.42}$$

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

$$E^{XC}[\rho] = \int f\left[\rho_{\alpha}(\vec{r}), \rho_{\beta}(\vec{r}), \nabla\rho_{\alpha}(\vec{r}), \nabla\rho_{\beta}(\vec{r})\right] d^{3}\vec{r} \tag{2.43}$$

Burada ρ_{α}, α spin yoğunluğunu, ρ_{β}, β spin yoğunluğunu, ρ ise toplam elektron yoğunluğunu $(\rho_{\alpha} + \rho_{\beta})$ göstermektedir.

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

$$\begin{aligned} E^{XC}[\rho] &= E^{X}[\rho] + E^{C}[\rho] \\ E^{XC}[\rho] &= E^{X}{}_{\alpha}[\rho_{\alpha}] + E^{C}{}_{\beta}[\rho_{\beta}] \\ E^{XC}[\rho] &= E^{X}{}_{\alpha\alpha}[\rho_{\alpha}] + E^{C}{}_{\beta\beta}[\rho_{\beta}] + E^{C}{}_{\alpha\beta}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}] \end{aligned} \tag{2.44}$$

Her üç terimde yine elektron yoğunluğunun fonksiyonudur. Eş. 2.44 numaralı ifadedeki $E^{X}[\rho]$ terimi değiş tokuş fonksiyonu, $E^{C}[\rho]$ ise korelasyon fonksiyonu adını alır. Her iki fonksiyonda iki kısma ayrılır:

- *yerel (lokal)fonksiyonlar* sadece elektron yoğunluğu ρ' ya bağımlı,
- *gradyent-düzeltmeli fonksiyonlar* 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 fonksiyonu Eş. 2.42 numaralı ifadede şöyle verilmektedir;

$$E_{LDA}^{X} = -\frac{3}{2}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}\int \rho^{4/3}(\vec{r})d^3\vec{r} \tag{2.45}$$

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

$$E_{Becke88}^{X} = E_{LDA}^{X} - \gamma\int \frac{\rho^{4/3}x^2}{\left(1+6\gamma x\sinh^{-1}x\right)}d^3\vec{r} \tag{2.46}$$

Burada $x = \rho^{-4/3}\left|\vec{\nabla}\rho\right|$, γ ise asal gaz atomlarının bilinen değiş tokuş enerjilerine fit edilerek seçilmiş bir parametredir ve Becke tarafından 0.0042 Hartree olarak bulunmuştur. Becke fonksiyonu yerel (lokal) LDA değiş tokuş fonksiyonuna bir düzeltmedir ve LDA fonksiyonunun eksiklerinin çoğunu düzeltmektedir [11].

2.3.7. Vosko-Wilk-Nusair fonksiyonu

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

$$\varepsilon_{VWN}^{C} = A\left\{\begin{array}{l}\ln\dfrac{x^2}{X(x)} + \dfrac{2b}{Q}\tan^{-1}\dfrac{Q}{2x+b} - \\ \dfrac{bx_0}{X(x_0)}\left[\ln\dfrac{(x-x_0)}{X(x)} + \dfrac{2(b+2x_0)}{Q}\tan^{-1}\dfrac{Q}{2x+b}\right]\end{array}\right\} \tag{2.47}$$

ifadesi verilmektedir. Bu ifadede kullanılan kısaltmalar ise,

$$\frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{1}{\rho_r} \qquad x = r_s^{1/2} \qquad X(x) = x^2 + bx + c \qquad Q = \left(4c - b^2\right)$$

ifadeleri ile verilmektedir. Bu ifadedeki sabitlerin değerleri ise,

$$A = 0.0621814 \quad x_0 = -0.409286 \quad b = 13.0720 \quad c = 42.7198$$

olarak verilmektedir. Tüm sistemin VWN korelasyon enerjisi,

$$E_{VWN}^{C} = \int \rho(\vec{r})\varepsilon^{C}{}_{VWN}\, d\vec{r} \tag{2.48}$$

ifadesi ile verilmektedir. VWN korelasyon enerjisi ifadesi atom ve moleküllerde korelasyon enerjisini yaklaşık iki kat fazla vermektedir [11-13].

2.3.8. Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonu

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

$$E_{LYP}^{C} = -a\int \frac{4}{1+g\rho^{-1/3}}\frac{\rho_\alpha\rho_\beta}{\rho}$$
$$-ab\int w\left\{\rho_\alpha\rho_\beta\left[\begin{array}{l} 2^{11/3}C_F\left(\rho_\alpha{}^{8/3}+\rho_\beta{}^{8/3}\right)+\left(\frac{47}{18}-\frac{7}{18}\delta\right)\left|\nabla\rho\right|^2 \\ -\left(\frac{5}{2}-\frac{1}{18}\delta\right)\left(\left|\nabla\rho_\alpha\right|^2+\left|\nabla\rho_\beta\right|^2\right)-\frac{\delta-11}{9}\left(\frac{\rho_\alpha}{\rho}\left|\nabla\rho_\alpha\right|^2+\frac{\rho_\beta}{\rho}\left|\nabla\rho_\beta\right|^2\right) \end{array}\right]\right.$$
$$\left.-\frac{2}{3}\rho^2\left|\nabla\rho\right|^2+\left(\frac{2}{3}\rho^2+\rho_\beta{}^2\right)\left|\nabla\rho_\alpha\right|^2\right\} \quad (2.49)$$

$$w=\frac{\exp\left(-c\rho_r{}^{-1/3}\right)}{1+g\rho_r{}^{-1/3}}\rho_r{}^{-11/3} \quad \delta=c\rho_r{}^{-1/3}+\frac{g\rho_r{}^{-1/3}}{1+g\rho_r{}^{-1/3}} \quad C_F=\frac{3}{10}\left(3\pi^2\right)^{2/3}$$

$$a=0.04918 \quad b=0.132 \quad c=0.2533 \quad g=0.349$$

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 [14,15].

2.3.9. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi

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

Literatürde sıkça kullanılan enerji fonksiyonlarının bir çoğu aşağıda verilmiştir.

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

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

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF}E_{HF}^{X} + c_{DFT}E_{DFT}^{XC} \tag{2.50}$$

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 [14-16]. B3LYP modelinde değiş tokuş ve korelasyon enerjisi,

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^{X} + c_0(E_{HF}^{X} - E_{LDA}^{X}) + c_1\Delta E_{B8}^{X} + E_{VWN}^{C} + c_2\left(E_{LYP}^{C} - E_{VWN}^{C}\right) \tag{2.51}$$

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

$$E_{B3LYP} = E^{T} + E^{V} + E^{J} + E_{B3LYP}^{XC} \tag{2.52}$$

olarak elde edilir [17]. 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 fonksiyonlar ile ilgili çalışmalar literatürde yoğun olarak devam etmektedir [3,8,18].

2.4. Möller-Plesset (MP) Pertürbasyon Teorisi

Elektronik korelasyon metotları için bir başka yaklaşım Möller-Plesset pertürbasyon teorisidir. Hartree-Fock teoride Schrödinger denklemi bir moleküler sistem için kapalı formda;

$$\hat{H}_0\Psi = E\Psi \tag{2.53}$$

ile verilmektedir. Möller-Plesset teorisi ise Hamiltoniyen işlemcisine λV ile verilen bir pertürbasyonun eklenmesi ve işlemcinin iki parçaya bölünmesi temel alınarak geliştirilmiştir.

$$\hat{H}_0 \rightarrow \hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{V} \tag{2.54}$$

$\hat{V}$ pertürbasyon operatörüdür ve potansiyel enerji ile karıştırılmaması gerekir. Burada varsayılan V, $\hat{H}_0$'a uygulanan küçük bir tedirginlik olup, pertürbe edilmiş dalga fonksiyonu ve enerji V nin kuvvet serisi olarak yazılabilir. Bunu yapmanın bilinen yolu ise λ parametresi yöntemidir. λ ya bağlı yeni dalga fonksiyonu ve enerji aşağıdaki gibi kuvvet serisi şeklinde ifade edilir;

$$\begin{aligned}\psi &= \psi^{(0)} + \lambda\psi^{(1)} + \lambda^{(2)}\psi^{(2)} + \lambda^{(3)}\psi^{(3)} + \ldots \\ E &= E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^{(2)}E^{(2)} + \lambda^{(3)}E^{(3)} + \ldots\end{aligned} \tag{2.55}$$

Eş. 2.54 ve Eş. 2.55 , Eş. 2.53 de yerine konulursa;

$$\left(\hat{H}_0 + \lambda\hat{V}\right)\left(\psi^{(0)} + \lambda\psi^{(1)} + \ldots\right) = \left(E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \ldots\right)\left(\psi^{(0)} + \lambda\psi^{(1)} + \ldots\right) \tag{2.56}$$

Yukarıdaki eşitlikte işlemler yapıldığında sonuçta temel ve pertürbe enerji ifadeleri,

$$E^{(0)} = \left\langle \psi^{(0)} \middle| \hat{H}_0 \middle| \psi^{(0)} \right\rangle \tag{2.57}$$

$$E^{(1)} = \left\langle \psi^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| \psi^{(0)} \right\rangle \tag{2.58}$$

$$E^{(0)} + E^{(1)} = E^{(HF)} \tag{2.59}$$

şeklinde ortaya çıkar. Burada Eş. 2.59, önceden bildiğimiz Hartree-Fock enerjisidir.

$$E^{(2)} = -\sum \frac{\left| \left\langle \psi^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| \psi t \right\rangle \right|^2}{E_1 - E^{(0)}} \tag{2.60}$$

$E^{(0)} \rightarrow$ Pertübe olmamış durum için en düşük enerjidir.

$E^{(2)} \rightarrow$ HF teoriye ilk pertürbasyondur ve daima negatiftir.

Başka bir gösterimi;

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= \int \psi^{(2)} \hat{V} \psi^{(1)} dz \\ E^{(3)} &= \int \psi^{(0)} \hat{V} \psi^{(2)} dz \\ &\vdots \\ E^{(n)} &= ..... \end{aligned} \tag{2.61}$$

şeklindedir. Bu semboller MP_2, MP_3,… teorisi olarak adlandırılır [19].

2.5. 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;

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^{N} c_{\mu i}\phi_\mu \tag{2.62}$$

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

$$g(\alpha,\vec{r}) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \tag{2.63}$$

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.

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

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

$$g_{xy}(\alpha,\vec{r}) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{1/4} xye^{-\alpha^2} \tag{2.64}$$

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

$$\phi_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \tag{2.65}$$

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

Bütün bunların sonucu olarak bir moleküler orbital;

$$\psi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i}\phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i}\left(\sum_{p} d_{\mu p} g_p\right) \tag{2.66}$$

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, $(2d,p)$sembolü hidrojen atomu için p orbitallerinin diğer atomlar için 2d orbitallerinin göz önüne alınması gerektiğini; ++ ise hidrojen ve diğer atomlar için orbitallere diffüz etkisinin göz önününe alınması gerektiğini belirtir.

2.6. Geometri Optimizasyon

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

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

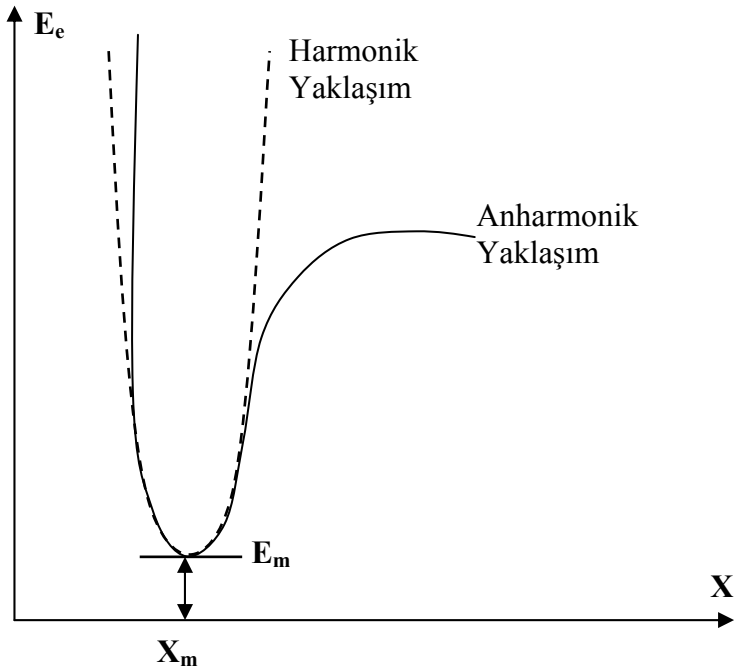
Bir molekül için potansiyel enerji eğrilerini veya yüzeyini bilirsek denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilir. İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 2.1'deki gibi verilebilir. Şekilde minimum enerjili nokta E_m ve X_m ile gösterilmektedir. Potansiyelin harmonik kısmı Hooke yasası ile verilir.

$$E = E_m + \frac{1}{2}G(x - x_m)^2 \tag{2.67}$$

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

$$\frac{d^2E}{dx^2} = G \equiv k \tag{2.68}$$

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,

$$E = E_m + \frac{1}{2}\left(\underline{x} - \underline{x}^m\right)^+ G\left(\underline{x} - \underline{x}^m\right) \tag{2.69}$$

veya

$$E = E_m + \frac{1}{2}\left(\left[x_1 - x_1{}^m\right],\left[x_2 - x_2{}^m\right],\ldots\right)\begin{bmatrix} G_{11}G_{12}\ldots \\ G_{22}\ldots \\ \ldots\ldots \end{bmatrix}\begin{bmatrix} x_1 - x_1{}^m \\ x_2 - x_2{}^m \\ . \\ . \end{bmatrix} \tag{2.70}$$

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.

$$\begin{bmatrix} \dfrac{\partial^2 E}{\partial^2 x_1^2} & \dfrac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2}\ldots\ldots \\ & \dfrac{\partial^2 E}{\partial x_2^2}\ldots\ldots\ldots \\ & . \ \ldots\ldots\ldots\ldots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12}\ldots\ldots \\ & G_{22}\ldots\ldots \\ & \ldots\ldots\ldots \\ & \ldots\ldots\ldots \end{bmatrix} \tag{2.71}$$

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

$$\left\langle g \right| \equiv g = \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \ldots\ldots\right) \tag{2.72}$$

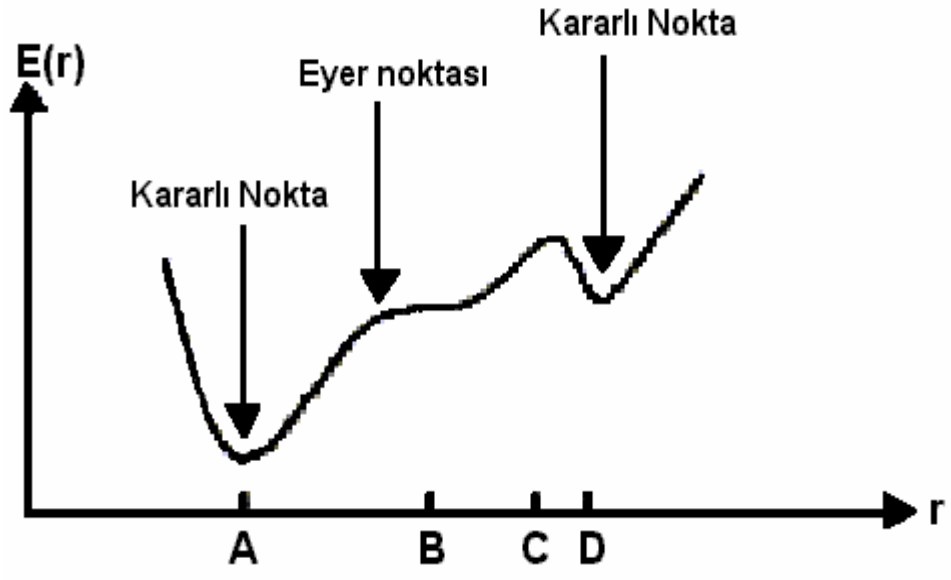
İkinci aşamada ise gradyent vektörünün sıfır olduğu noktaları bulmaktır.

$$\langle g| = (0,0,.....) \tag{2.73}$$

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 [20]

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 [4,8,20].

2.7. Çizgisel Olmayan Optik Özellikler

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

$$\mu_i = \mu_{i0} + \varepsilon_0\left(\alpha_{ij}^{(1)}E_j + \beta_{ijk}^{(2)}E_jE_k + \gamma_{ijkl}^{(3)}E_jE_kE_l + ...\right) \quad i,j,k,l = x,y,z \tag{2.74}$$

Burada, μ molekülün taban durumda dipol momenti, α_{ij} polarizebilite tensörü, β_{ijk} ikinci mertebeden polarizebilite ya da birinci mertebeden hiperpolarizebilite tensörü, γ_{ijkl} ikinci hiperpolarizebilite tensörü olarak adlandırılır. Ayrıca β ve γ ikinci ve üçüncü mertebeden doğrusal olmayan optik etkileşmenin moleküler kaynağını meydana getirir [21].

İçinde ışık dalgalarının etkileşebildiği organik materyaller çizgisel olmayan optik özellik gösterirler ve hızlı bilgi erişimi ile optiksel depolama uygulamaları için kullanılırlar. Bu optik özellikler ise polarizebilite ile belirlenir. Polarizebilite, bir atom veya moleküldeki çekirdek ve elektronların kararlı durumlarından yer değiştirmelerinin kolaylığı ile ilgili olup; bir atom veya molekülde en kolay yer değiştiren elektronlar çekirdekten en uzakta bulunan valans elektronlarıdır. Dolayısıyla valans elektronlarının polarizebiliteye katkısı çok büyüktür.

Polarizebilite terimi, molekülün kırılma davranışı ve doğrusal soğurma hesabı, bir molekülün dış elektrik alan ile doğrusal etkileşimini açıklar. Zayıf elektrik alanlar için çizgisel α polarizebilite 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. Ayrıca

yön değiştiren alanlar için (elektromanyetik radyasyon gibi) bu özellikler frekansa bağlıdır ve dinamik özellikler olarak bilinir.

Çizgisel olmayan optik özellikler hesaplanırken;

ortalama statik polarizebilite için

$$\alpha = \frac{1}{3}\left(\alpha_{ii} + \alpha_{jj} + \alpha_{kk}\right) \tag{2.75}$$

anizotropik polarizebilite için

$$\Delta\alpha = \frac{1}{2}\left[\left(\alpha_{ii} - \alpha_{jj}\right)^2 + \left(\alpha_{ii} - \alpha_{kk}\right)^2 + \left(\alpha_{jj} - \alpha_{kk}\right)^2\right]^{1/2} \tag{2.76}$$

ve toplam statik hiperpolarizebilite için

$$\beta_{top} = \left[\left(\beta_{iii} + \beta_{ijj} + \beta_{ikk}\right)^2 + \left(\beta_{jjj} + \beta_{jkk} + \beta_{jii}\right)^2 + \left(\beta_{kkk} + \beta_{kii} + \beta_{kjj}\right)^2\right]^{1/2} \tag{2.77}$$

ifadeleri kullanıldı.

Polarizebilite bir molekülde dipol momente sebep olan ve elektron yoğunluğunda uyarılmış etki oluşturacak şartları sağlayan dış elektrik alan ilgilidir ve bundan dolayı süreklidir. Kısaca, bu ilişki aşağıdaki gibi görülür.

$$\mu = \alpha E \tag{2.78}$$

Dipol moment ve elektrik alanın bileşenlerinin vektörel türetimi sonuçta ikinci mertebeden bir tensördür. İkinci derece tensör olan polarizebilite bu genel işlemde, dipol moment ve elektrik alan vektörlerinin bütün olası kombinasyonları üzerine kurulmuş 9-elemanlı bir matristen oluşur. Yukarıdaki basit eşitlik sonuç matrisi olarak aşağıdaki hale gelir.

$$\begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \tag{2.79}$$

Burada α ;

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \tag{2.80}$$

ile verilen bir matris ile gösterilir. Daha önce türetilen bazı basit ilişkileri kullanarak matrisin basitleştirilmesi ile başlanır. Polarizebilitenin genel davranışı olarak, α matrisinin köşegen dışı elemanları aşağıdaki eşitlikler halinde yazılabilirler.

$$\alpha_{xy} = \alpha_{yx} \quad \alpha_{xz} = \alpha_{zx} \quad \alpha_{zy} = \alpha_{yz} \tag{2.81}$$

Dipol moment bileşenleri

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_x &= \alpha_{xx}\vec{E}_x + \alpha_{xy}\vec{E}_x + \alpha_{xz}\vec{E}_x \\ \vec{\mu}_y &= \alpha_{yx}\vec{E}_y + \alpha_{yy}\vec{E}_y + \alpha_{yz}\vec{E}_y \\ \vec{\mu}_z &= \alpha_{zx}\vec{E}_z + \alpha_{zy}\vec{E}_z + \alpha_{zz}\vec{E}_z \end{aligned} \tag{2.82}$$

ile verilir. Buradan;

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_x &= \alpha_{xx}\vec{E}_x \\ \vec{\mu}_y &= \alpha_{yy}\vec{E}_y \\ \vec{\mu}_z &= \alpha_{zz}\vec{E}_z \end{aligned} \tag{2.83}$$

yazılabilir. Bir molekül için ortalama polarizebilite;

$$\alpha = \frac{1}{3}\left(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}\right) \tag{2.84}$$

ile hesaplanır.

β indüklenen dipol moment vektörlerinin (μ(x), μ(y) ve μ(z)) a-ekseni ($a = x, y$ veya z) ve b-ekseni ($b = x, y$ ve z) boyunca uygulanan bir dış elektrik alan tarafından nasıl etkilendiği ile ilgilidir. İki dış elektrik alanın etkileşimi ile indüklenen dipole momenti bir matris tanımlama ile aşağıdaki gibi verilir.

$$\begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_x \\ \mu_x \\ \mu_x \\ \mu_x \\ \mu_x \\ \mu_x \\ \mu_x \\ \mu_x \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \beta_{xxx} & \beta_{xxy} & \beta_{xxz} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta_{xyx} & \beta_{xyy} & \beta_{xyz} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta_{xzx} & \beta_{xzy} & \beta_{xzz} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta_{yxx} & \beta_{yxy} & \beta_{yxz} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta_{yyx} & \beta_{yyy} & \beta_{yyz} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta_{yzx} & \beta_{yzy} & \beta_{yzz} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_{zxx} & \beta_{zxy} & \beta_{zxz} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_{zyx} & \beta_{zyy} & \beta_{zyz} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_{zzx} & \beta_{zzy} & \beta_{zzz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x E_x \\ E_x E_y \\ E_x E_z \\ E_y E_x \\ E_y E_y \\ E_y E_z \\ E_z E_x \\ E_z E_y \\ E_z E_z \end{pmatrix} \tag{2.85}$$

İki boyutlu gösterimde β için;

$$\beta = \begin{pmatrix} \beta_{xxx} & \beta_{xxy} & \beta_{xxz} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta_{xyx} & \beta_{xyy} & \beta_{xyz} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta_{xzx} & \beta_{xzy} & \beta_{xzz} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta_{yxx} & \beta_{yxy} & \beta_{yxz} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta_{yyx} & \beta_{yyy} & \beta_{yyz} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta_{yzx} & \beta_{yzy} & \beta_{yzz} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_{zxx} & \beta_{zxy} & \beta_{zxz} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_{zyx} & \beta_{zyy} & \beta_{zyz} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_{zzx} & \beta_{zzy} & \beta_{zzz} \end{pmatrix} \tag{2.86}$$

yazılabilir. β nın elemanları arasında yapılacak bir değiş-tokuş ile

$$\beta = \begin{pmatrix} \beta_{xxx} & \beta_{xxy} & \beta_{xxz} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta_{xyx} & \beta_{xyy} & \beta_{xyz} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta_{xzx} & \beta_{xzy} & \beta_{xzz} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta_{yxx} & \beta_{yxy} & \beta_{yxz} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta_{yyx} & \beta_{yyy} & \beta_{yyz} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta_{yzx} & \beta_{yzy} & \beta_{yzz} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_{zxx} & \beta_{zxy} & \beta_{zxz} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_{zyx} & \beta_{zyy} & \beta_{zyz} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_{zzx} & \beta_{zzy} & \beta_{zzz} \end{pmatrix} \tag{2.87}$$

halini alır.

β nın gerçek vektörel elemanları, yaklaşımlar üzerine kurulan eşitlikler için çözülürse genel eşitlikler elde edilir. β nın üç eksenden herhangi biri için hesaplanan değeri için genel ifade

$$\beta_i = \beta_{iii} + \frac{1}{3}\sum_{i \neq j}\left(\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji}\right) \tag{2.88}$$

Molekül için elde edilen bu tek doğrultudaki birinci hiperpolarizebilite ve tensör değerlerine bakıldığında iki eğilim dikkati çeker. β_{iii} değerlerinden biri (xxx,yyy,zzz) diğer ikisi ile karşılaştırıldığında çok büyüktür. Bu eksende yerleşim en iyi çizgisel olmayan özellikleri verir ve genelde yazılım tarafından dipol moment için tanımlanan eksendir. β_{iii} değerine bakarak molekülün çizgisel olmayan optik özelliklerinin ne olabileceği hakkında iyi bir fikir edinilebilir.

Üç boyutta ortalama toplam β için

$$\beta = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2} \tag{2.89}$$

ifadesi elde edilir.

3. 2-FENİLFURAN MOLEKÜLÜNÜN B3LYP, MP_2 VE HF METOTLARI İLE YAPISAL, ELEKTRONİK VE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ

3.1. Materyal

Bu çalışmada 2-fenilfuran molekülü incelenmiştir. 2-fenilfuran molekülü (Şekil 3.1.) bir tane benzen (fenil) ve bir tane furan halkasının, furan halkasındaki oksijen atomundan itibaren birinci karbonun fenil halkası ile C-C bağı yapması ile oluşmuştur (orto konumu). Bu nedenle bifenil ve bifuran molekülleri arasında bir yapıdadır.

Polifuran, polipirol, politiyofen gibi π-konjugeli polimerik malzemeler moleküler elektronikte ve opto-elektronik aygıtlarda kullanıma uygun moleküllerdir [22,23]. Biyolojik olarak aktif bir çok çeşit molekülün sentezinde fenilfuran temelli yapılar önemli yer tutar [24]. Ayrıca 2-fenilfuran molekülü ve türevleri organik sentezlerde kullanılan önemli bileşiklerdir. Bu molekül ve türevleri bir çok ilacın işlevini belirler [25]. Bu nedenlerle 2-fenilfuran molekülünün fiziksel özelliklerinin hesaplanması önemlidir.

Bifenil, bifuran, 2-fenilfuran gibi birbirine tek bağ ile bağlanmış moleküller, bu bağ etrafında serbestçe dönebilmektedirler. Denge durumu ise üç temel etki ile belirlenmektedir:

1. Halkalar arasındaki π-konjugasyonu, molekülleri düzlemsel tutar.

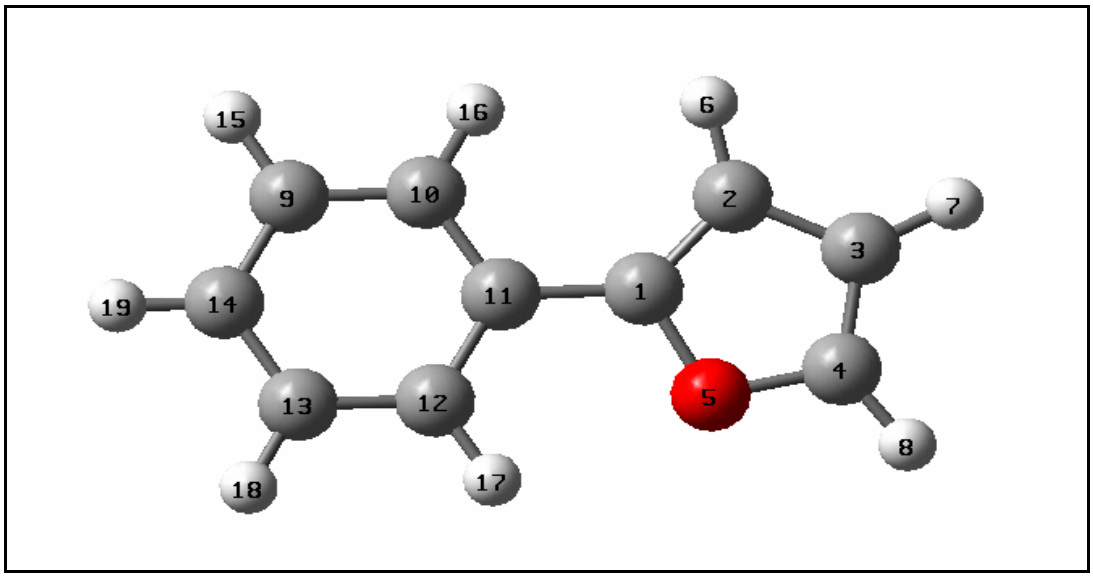
2. Fenil halkasındaki C-H ile furan halkasındaki O atomu arasındaki çekici elektrostatik etkileşme, molekülü düzlemsel tutma eğilimindedir.

3. Halkalar arasındaki hidrojenlerin sterik etkisi molekülü dik tutma eğilimindedir [26].

Tek bağ etrafında moleküllerin dönü hareketi dihedral açı ile belirlenir ve molekülün bir çok fiziksel özeliğini etkiler [27,28]. Açıya bağlı değişimlerin incelenmesinde iki temel yaklaşım vardır:

1. Katı dönücü yaklaşımı: Optimize geometride dihedral açı istenilen değerde sabitlenir ve bu açı değerinde fiziksel büyüklükler hesaplanır.

2. Dondurma (freeze, FRZ): Optimize geometride dihedral açı istenilen değerde sabitlenir, molekülün geri kalanı yeniden optimize edilir ve bunun üzerine fiziksel büyüklükler hesaplanır.



Şekil 3.1. 2-Fenilfuran molekülünün modeli 6, 7, 8, 15, 16, 17, 18, 19 numaralı atomlar Hidrojen atomlarıdır. 1, 2, 3, 9, 10, 11, 12, 13, 14 numaralı atomlar Karbon atomlarıdır. 5 numaralı atom ise Oksijen atomudur.

3.2 Metot

2- fenilfuran molekülünün yapısal, elektronik ve çizgisel olmayan optik özellikleri Yoğunluk Fonksiyonu Teorisinin (DFT) B3LYP metodu, 2. mertebeden Möller-Plesset Pertürbasyon Teorisi (MP2) ve Hartree-Fock (HF) metotları ile hesaplanmıştır. Tüm metotlar için 6-311++G(2d,p) temel seti kullanılmıştır. Yapılan

kararlılık hesabı ile bu temel setin 2-Fenilfuran molekülünün çözümü için uygun bir fonksiyon olduğu görülmüştür.

Hesaplamalarda kullanılan tüm metotlar ve temel setler GAUSSIAN 03W paket programı içinde kodlanmıştır. Hesaplamalar 1600MHz işlemcili 256 MB RAM ve Windows XP işletim sistemi ile çalışan bilgisayarlarla yapıldı.

3.3. Hesaplamalar

Bu çalışmada 2-Fenilfuran molekülü için geometri optimizasyonu yapılarak hesaplanan özellikler aşağıda verilmiştir.
Yapısal büyüklükleri:

- Bağ uzunlukları
- Bağ açıları
- Dihedral açılar

Elektronik büyüklükleri:

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

Çizgisel olmayan optik özellikleri:

- Polarizebilite
- Anizotropik polarizebilite
- Hiperpolarizebilite

elektronik enerji ve dipol momenti $B3LYP/6-311++G(2d,p)$, $MP_2/6-311++G(2d,p)$ ve $HF/6-311++G(2d,p)$ modellerinde katı dönücü yaklaşımı ile $15°$ lik artışlarla $0°$-$180°$ aralığında hesaplandı. Çizgisel olmayan optik özellikler $B3LYP/6-311++G(2d,p)$ modelinde $15°$ lik artışlarla $0°$-$180°$ aralığında, $MP_2/6-311++G(2d,p)$ ve $HF/6-311++G(2d,p)$ modellerinde $0°, 90°$ ve $180°$ için yine katı dönücü yaklaşımı ile hesaplandı.

En son bölümde ise B3LYP/6-311++G(2d,p) modeli için üç yaklaşım yöntemi (katı dönücü, dondurma) ve bunlarla elde edilen yapısal parametreler ile çizgisel olmayan optik özellikler için elde edilen sonuçlar verildi.

3.3.1. Yapısal parametreler ve fiziksel büyüklükler

2-Fenilfuran molekülünün geometrisi Şekil 3.1'de verilmiştir. Yapısal parametreler bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılardır. Özellikle fenil ve furan molekülleri arasındaki dihedral açı değeri önemlidir. Geometrik parametreler deneysel ve/veya teorik olarak belirlenebilir. Genellikle birbirine tek bağ ile bağlanmış birleşik moleküllerin geometrilerini ve fiziksel büyüklüklerini deneysel olarak çalışmak zor olmaktadır. Teorik hesaplamalardan elde edilen sonuçlar birbiri ile veya deneysel değerlerle uyumsuz olabilmektedir.

Hesaplanan fiziksel büyüklükler dihedral açıya bağlı olarak değişim gösterir. Buna göre molekülün denge durum geometrisi, konjugatif etkilerin maksimum olduğu $0°$ ve bu etkilerin sıfırlandığı $90°$ deki konformasyonları önemlidir.

Bifenil molekülü deneysel ve teorik olarak çokça çalışılmıştır. Bu nedenle benzeri moleküller için bir model oluşturmaktadır. Bu molekülün yapısal parametreleri gaz fazında elektron kırınımı yöntemi ile elde edilmiştir ve denge dihedral açısı $44,4 \pm 1,2$ derece olarak ölçülmüştür [29]. Ayrıca J. E. Katon ve E. R. Lippincott tarafından yapılan çalışmada bifenil molekülünün burulma bariyer yüksekliği, kalorimetrik entropi ile gözlenen titreşim frekanslarından hesaplanan entropi

arasında kıyaslama yapılarak $4{,}18 - 8{,}36 kJ/mol$ olarak hesaplanmıştır [30]. Bu molekülün bariyer yüksekliği elektron kırınımı deney sonuçlarından 0° için $\Delta E_o = 5{,}85 \pm 0{,}5 kJ/mol$ ve 90° için $\Delta E_{90} = 6{,}70 \pm 0{,}5 kJ/mol$ olarak bulunmuştur [29,31].

Çizelge 3.1. Bifenil molekülü için dengedurum dihedral açı ϕ (derece) değeri ile ΔE_0 ve ΔE_{90} (kcal/mol) enerji bariyerleri için hesaplanan literatür değerleri [26]

Hesaplama Metodu	*Dihedral Açı*$(^\circ)$	*Enerji* $\Delta E_0 (kcal/mol)$	*Enerji* $\Delta E_{90} (kcal/mol)$
B3LYP/6-311++G(d,p) H. Alyara	40,20	2,13	1,84
B3LYP/6-311++G(d,p) Karpfen	42,00	2,00	1,80
MP2/6-311++G(d) F. Grein	47,70	4,37	1,58
MP2/6-31 G(d) F. Grein	45,7	3,88	1,75
B3LYP/6-311+G(2d,p) Arulmozhiraja	41,00	2,10	1,80
B3LYP/6-311G(d,p) Arulmozhiraja	40,50	2,16	1,99
B3LYP/6-31+G(d) A.Göller, U.W.Grummt	40,35	8,87	7,70
HF/6-31G(d) A.Göller, U.W. Grummt	45,45	14,23	5,61

a: Teorik, Alyar, H. [24]

2-2′- bifuran molekülü için MP_2/6-31G* modelinde denge durum enerjisi 5,94 kJ/mol ve MP_2/6-311G** modelinde 6,37 kJ/mol olarak hesaplanmıştır [32].

3-Fenilfuran molekülü fenil ve furan halkalarının oksijen atomundan itibaren ikinci karbon ile yaptığı C-C bağı ile oluşturulur (meta konumu). Bu molekül ile ilgili olarak A. Demir tarafından B3LYP/6-311++G(2d,p) ve MP2/6-311++G(2d,p) modelleri ile yapılan çalışmada denge durum dihedral açısı modeller için sırasıyla 27,82° ve 34,15° olarak hesaplanmıştır [33].

2-Fenilfuran molekülünün bifenil ve bifuran yapıları arasında bir geometride olması beklenen bir sonuçtur. Yapılan hesaplamalar sonucunda molekülün dihedral açıya göre enerji grafiğinin bifenil ve bifuran moleküllerine ait grafiklerle karşılaştırıldığında tek minimumlu bir yapıda olması sebebiyle bifenil molekülüne daha yakın bir yapıda olduğu görülmüştür [34]. 2-Fenilfuran molekülü için yapısal parametreler ve fiziksel büyüklükler ile ilgili deneysel çalışmaya rastlanmamıştır.

R. Abu-Eittah, R.Hilal ve M. M. Hamed tarafından gerçekleştirilen çalışmada 2-fenilfuran molekülünün denge geometrisinin 0° de ve 3-fenilfuran molekülünün ise 39° dengede olduğu görülmüştür. Yine bu durumun sterik etkiler sonucu oluştuğu açıklanmıştır [35].

W. M. F. Fabien tarafından 1981 yılında yarı deneysel (semiemprical) AM1 metodu ile yapılan çalışmada 2-fenilfuran için denge durum dihedral açısı 0°, 3-fenilfuran için 19° olarak hesaplanmıştır. Ayrıca 0° ve 90° için bariyer yükseklikleri 2-fenilfuran için sırayla 0 ve 10,25 kJ/mol; 3-fenilfuran için denge durumunda 0,19 ve 90° için 5,41 kJ/mol olarak elde edilmiştir [36].

2-Fenilfuran için denge durumunda ve her üç hesaplama metodu için elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral açılar Çizelge 3.3'de; toplam elektronik enerji, dipol moment, moleküler orbital enerji farkı (HOMO-LUMO), ortalama statik polarizebilite, anizotropik polarizebilite ve statik hiperpolarizebilite değerleri Çizelge 3.4.'de verilmiştir. 2-fenilfuran molekülü için yapılan optimizasyon işlemleri sonucunda her üç hesaplama modelinde de 90° den itibaren simetrik bir yapı elde edilmiştir.

Çizelge 3.5'de ise 3-Fenilfuran için toplam elektronik enerji, dipol moment, moleküler orbital enerji farkı (HOMO-LUMO), ortalama statik polarizebilite, anizotropik polarizebilite ve statik hiperpolarizebilite değerleri görülmektedir [33]. Çizelge 3.2.'de 2- ve 3-Fenilfuran için hesaplanan değerler ve literatür değerleri bir arada verilmiştir.

Çizelge 3.2. 2- ve 3-Fenilfuran molekülleri için dihedral açı ϕ (derece) ile ΔE_0 ve $\Delta E_{90}(kcal/mol)$ enerji bariyerleri için hesaplanan değerler [33]

Hesaplama Metodu	*Dihedral Açı*$(^\circ)$	*Enerji* $\Delta E_0(kcal/mol)$	*Enerji* $\Delta E_{90}(kcal/mol)$
B3LYP/6-311++G(2d,p) (2-Fenilfuran)	0,30	0,00	4,85
B3LYP/6-311++G(2d,p) (3-Fenilfuran) A. Demir	27,82	0,53	2,36
MP2/6-311++G(2d,p) (2-Fenilfuran)	6,93	0,07	3,71
MP2/6-311++G(2d,p) (3-Fenilfuran) A. Demir	34,15	1,02	1,57

Çizelge 3.3. 2-Fenilfuran molekülünün B3LYP/6-311++G(2d,p), MP2/6-311++G(2d,p) ve HF/6-311++G(2d,p) modeline göre yapısal parametreleri

Geometrik Parametre	***B3LYP/ 6-311++G(2d,p)***	***MP2/ 6-311++G(2d,p)***	***HF/ 6-311++G(2d,p)***
Bağ uzunlukları			
R(1,2)	1.3668	1.3766	1.3437
R(1,5)	1.3708	1.3701	1.3451
R(1,11)	1.4556	1.4535	1.4664
R(2,3)	1.4268	1.4230	1.4363
R(2,6)	1.0773	1.0797	1.0683
R(3,4)	1.3559	1.3674	1.3350
R(3,7)	1.0778	1.0797	1.0690
R(4,5)	1.3606	1.3617	1.3411
R(4,8)	1.0762	1.0783	1.0674
R(9,10)	1.3867	1.3922	1.3780
R(9,14)	1.3928	1.3970	1.3843
R(9,15)	1.0837	1.0857	1.0745
R(10,11)	1.4023	1.4036	1.3905
R(10,16)	1.0831	1.0859	1.0736
R(11,12)	1.4015	1.4034	1.3877
R(12,13)	1.3889	1.3935	1.3824
R(12,17)	1.0819	1.0849	1.0723
R(13,14)	1.3910	1.3960	1.3804
R(13,18)	1.0837	1.0857	1.0745
R(14,19)	1.0833	1.0853	1.0743
Üçlü açılar			
A(2,1,5)	108.99	109.28	109.68
A(2,1,11)	133.61	133.50	133.07
A(5,1,11)	117.40	117.2	117.25
A(1,2,3)	106.94	106.77	106.21
A(1,2,6)	126.41	126.02	126.84
A(3,2,6)	126.65	127.21	126.95
A(2,3,4)	106.20	106.18	105.63
A(2,3,7)	127.39	127.78	127.71

Çizelge 3.3. (Devam) 2-Fenilfuran molekülünün B3LYP/6-311++G(2d,p), MP2/6-311++G(2d,p) ve HF/6-311++G(2d,p) modeline göre yapısal parametreleri

Geometrik Parametre	***B3LYP/ 6-311++G(2d,p)***	***MP2/ 6-311++G(2d,p)***	***HF/ 6-311++G(2d,p)***
A(4,3,7)	126.41	126.04	126.67
A(3,4,5)	110.33	110.38	110.64
A(3,4,8)	133.67	133.70	132.85
A(5,4,8)	116.00	115.92	116.50
A(1,5,4)	107.54	107.39	107.84
A(10,9,14)	120.37	120.33	120.30
A(10,9,15)	119.58	119.60	119.62
A(14,9,15)	120.05	120.07	120.08
A(9,10,11)	120.73	120.48	120.62
A(9,10,16)	119.44	119.71	119.32
A(11,10,16)	119.83	119.81	120.06
A(1,11,10)	120.48	120.12	120.51
A(1,11,12)	121.06	120.93	120.72
A(10,11,12)	118.46	118.96	118.77
A(11,12,13)	120.57	120.32	120.46
A(11,12,17)	119.42	119.41	119.67
A(13,12,17)	120.01	120.27	119.87
A(12,13,14)	120.49	120.46	120.41
A(12,13,18)	119.48	119.52	119.52
A(14,13,18)	120.03	120.02	120.07
A(9,14,13)	119.38	119.46	119.44
A(9,14,19)	120.27	120.25	120.24
A(13,14,19)	120.35	120.29	120.32

Çizelge 3.4. 2-Fenilfuran molekülü için B3LYP/6-311++G(2d,p), MP2/6-311++G(2d,p) ve HF/6-311++G(2d,p) modelleriyle hesaplanan denge durumundaki fiziksel özellikleri

Hesaplama Metodu	B3LYP/ 6-311++G(2d,p)	MP2/ 6-311++G(2d,p)	HF/ 6-311++G(2d,p)
Dihedral Açı$(^\circ)$	0,30	6,93	0,33
Enerji$(a.u.)$	-461,2186036	-459,9490865	-458,3049045
$\mu(D)$	0,9186	0,8774	0,8767
$H-L(eV)$	4,616	8,622	8,814
$\alpha_{ort}(a.u.)$	126,25	122,02	115,67
$\Delta\alpha(a.u.)$	76,08	68,29	60,68
$\beta_{top}(a.u.)$	628,74	438,77	334,13

Çizelge 3.5. 3-Fenilfuran molekülü için B3LYP/6-311++G(2d,p), MP2/6-311++G(2d,p) ve HF/6-311++G(2d,p) modelleriyle hesaplanan denge durumundaki fiziksel özellikleri [33]

Hesaplama Metodu	B3LYP/ 6-311++G(2d,p)	MP2/ 6-311++G(2d,p)	B3LYP/ 6-311++G(d,p)
Dihedral Açı$(^\circ)$	27,82	34,15	27,82
Enerji$(a.u.)$	-461,2131757	-458,2950039	-461,1100561
$\mu(D)$	0,6245	0,7272	0,6539
$H-L(eV)$	5,21	7,08	5,21
$\alpha_{ort}(a.u.)$	119,77	117,20	118,86
$\Delta\alpha(a.u.)$	48,59	42,49	48,63
$\beta_{top}(a.u.)$	429,6	338,8	461,0

Çizelge 3.6. B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre 2-Fenilfuran molekülünün dihedral açılara göre; enerjisi ve fiziksel büyüklükleri

Dihedral Açı $(^\circ)$	*Enerji*$(a.u.)$	$\mu(D)$	$H-L(eV)$	$\alpha_{ort}(a.u.)$	$\Delta\alpha(a.u.)$	$\beta_{top}(a.u.)$
0	-461,2184977	0,6378	4,62	126,25	76,08	629,11
15	-461,2183467	0,607	4,67	126,14	59,59	589,58
30	-461,2174414	0,5649	4,81	124,99	51,44	536,17
45	-461,2156684	0,5431	5,01	122,93	39,89	434,57
60	-461,2134529	0,5643	5,23	120,47	27,87	246,85
75	-461,2115933	0,608	5,43	118,39	18,81	28,66
90	-461,2108823	0,6295	5,51	117,53	15,43	93,52
105	-461,2115989	0,6055	5,43	118,39	18,79	29,00
120	-461,2134563	0,5594	5,23	120,48	27,85	248,79
135	-461,2156579	0,5364	5,01	122,92	39,86	434,85
150	-461,2174115	0,5576	4,81	124,99	51,42	539,26
165	-461,2182997	0,6000	4,67	126,11	59,54	590,68
180	-461,2184364	0,6308	4,62	126,25	76,06	628,43

Çizelge 3.7. MP_2/6-311++G(2d,p) modeline göre 2-Fenilfuran molekülünün dihedral açılara göre; enerjisi ve fiziksel büyüklükleri

Dihedral Açı$(^\circ)$	*Enerji*$(a.u.)$	$\mu(D)$	$H-L(eV)$	$\alpha_{ort}(a.u.)$	$\Delta\alpha(a.u.)$	$\beta_{top}(a.u.)$
0	-459,9490895	0,6587	8,61	121,95	57,1	450,75
90	-459,9431812	0,7039	9,47	115,79	14,18	123,76
180	-459,9489643	0,6481	8,62	0,65	57,47	448,48

Çizelge 3.8. HF/6-311++G(2d,p) modeline göre 2-Fenilfuran molekülünün dihedral açılara göre; enerjisi ve fiziksel büyüklükleri

Dihedral Açı$(^\circ)$	*Enerji*$(a.u.)$	$\mu(D)$	$H-L(eV)$	$\alpha_{ort}(a.u.)$	$\Delta\alpha(a.u.)$	$\beta_{top}(a.u.)$
0	-458,3048823	0,5881	8,81	115,66	51,72	334,13
90	-458,2990539	0,6237	9,69	110,42	12,36	55,67
180	-458,3048134	0,5823	8,81	115,66	51,72	334,01

3.3.2. Burulma (torsiyon) enerjisi profili

3-fenilfuran molekülü içinB3LYP, MP_2 ve HF metotlarının 6-311++G(2d,p) temel seti ile burulma bariyerleri hesaplanmıştır. Burulma bariyerlerinin belirlenmesinde önemli iki etken sterik ve konjugatif etkileşmelerdir. Bu etkileşmelerden ilki halkalar arasındaki hidrojenlerin sterik etkisi, diğeri ise iki π-sistemi arasındaki konjugatif etkidir. Bu etkilerin 3-fenilfuran molekülü için mevcut olduğu gözlenmiştir. Bu durum ise 3-fenilfuran molekülünde, MP2/6-311++G(2d,p) metodu ile yapılan

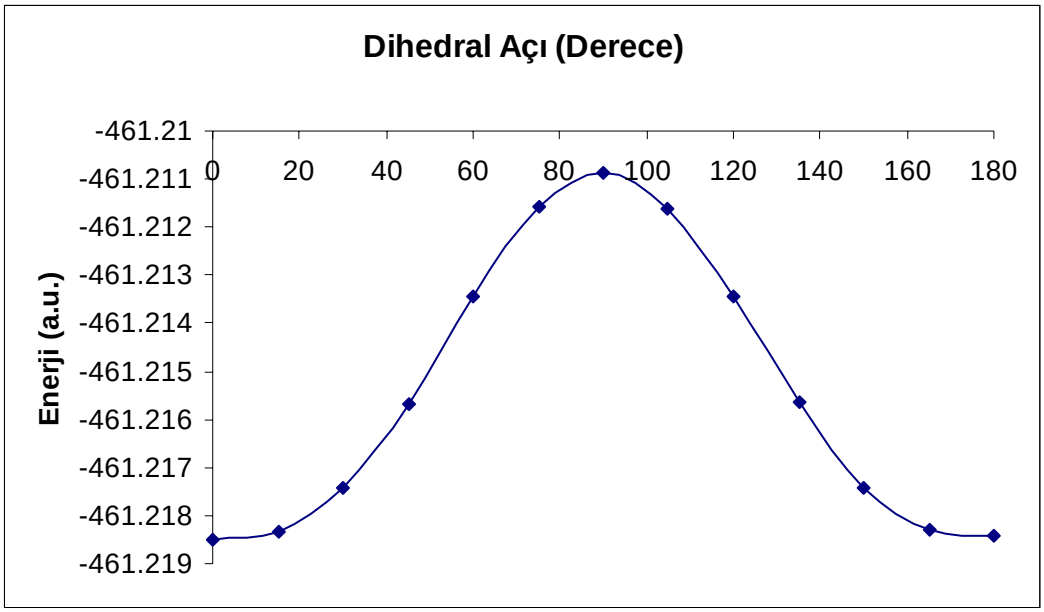
hesaplamada denge durum açısının 34,15° ve B3LYP/6-311++G(2d,p) metodunda ise 27,82° olarak ölçülmesi sonucunu ortaya koymuştur [33].

R. Abu-Eittah, R.Hilal ve M. M. Hamed tarafından gerçekleştirilen çalışmada 2-2′ bifuran ve 3-3′ bifuran için bariyer yüksekliği hesaplanmış ve 2-2′ bifuran için daha yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca 2-fenilfuran için bariyer yüksekliğini 3-fenilfuran molekülünden daha yüksek olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçların ise ilgili moleküllerin π-konjugasyonlarının ortaya çıkardığı sonuçlar ile ilgili beklentilere (sterik etkiler) uygun olduğu görülmüştür [35].

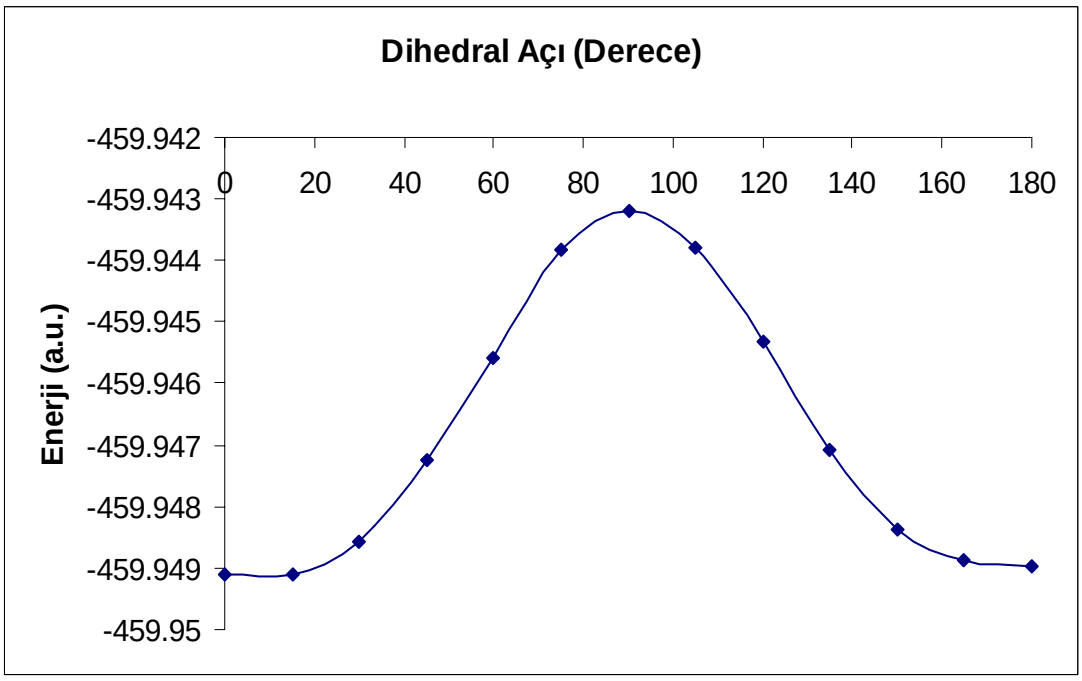
Bizim çalışmamızda 2-fenilfuran molekülü için MP2/6-311++G(2d,p) metodunda denge durum açısı 6,93°, B3LYP/6-311++G(2d,p) metodunda 0,30° ve HF/6-311++G(2d,p) metodunda ise 0,33° olarak ölçülmüş ve düzlemsel bir geometride olduğu görülmüştür.

Denge durum dihedral açı değeri sıfır dereceden farklı olan moleküller için 0° ve 90° de bariyer yükseklikleri hesaplanır. Bizim molekülümüz için sıfır derece aynı zamanda denge geometrisi olduğu için 90° deki enerji bariyeri hesaplanmıştır. Bu ise 2-fenilfuran molekülü üzerinde sterik etkilerin olmadığı sonucunu ortaya koyar.

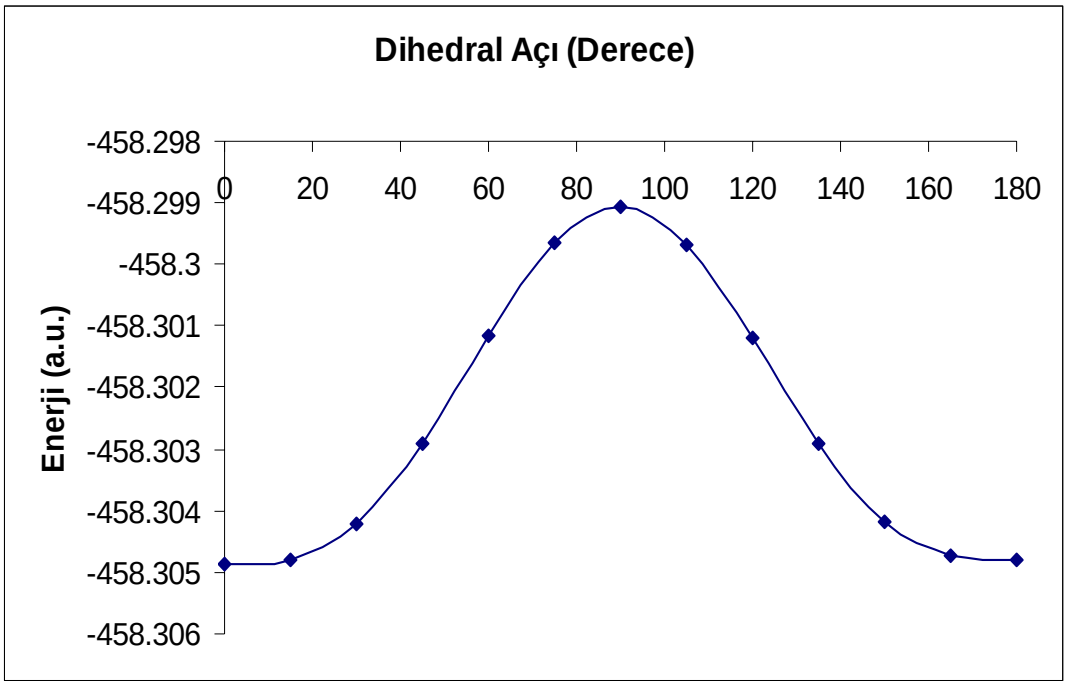
B3LYP/6-311++G(2d,p) modelinde 90° deki konformasyon için 90° deki bariyer 20,27 kJ/mol olarak elde edilmiştir. MP2/6-311++G(2d,p) ve HF/6-311++G(2d,p) modellerinin her ikisinde birlikte 90° konformasyonlar için sırasıyla 15,47 kJ/mol yüksekliğinde eşit büyüklükte bariyerler elde edilmiştir. B3LYP/6-311++G(2d,p) modelinin bariyer yüksekliğini yaklaşık 4,80 kJ/mol büyük hesapladığı görülmüştür.



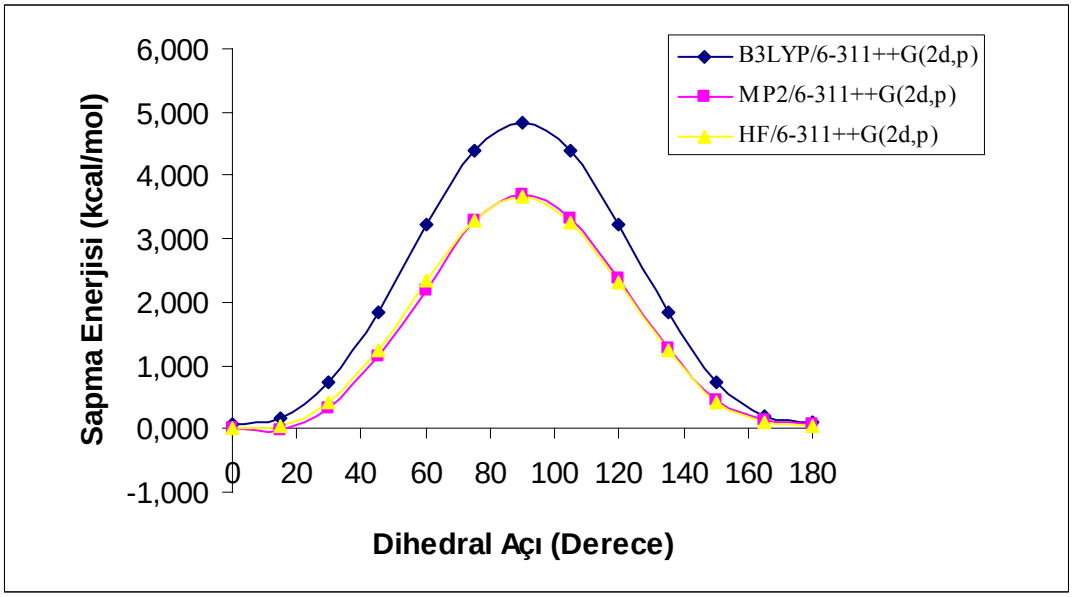
Şekil 3.2. 2-Fenilfuran molekülünün B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre enerjinin dihedral açıya göre değişimi



Şekil 3.3. 2-Fenilfuran molekülünün MP2/6-311++G(2d,p) modeline göre enerjinin dihedral açıya göre değişimi



Şekil 3.4. 2-Fenilfuran molekülünün HF/6-311++G(2d,p) modeline göre enerjinin dihedral açıya göre değişimi



Şekil 3.5. B3LYP/6-311++G(2d,p), MP2/6-311++G(2d,p) ve HF/6-311++G(2d,p) modellerine göre denge durumuna göre bağıl enerjilerin dihedral açıya göre değişimi

3.3.3. Moleküler dipol moment

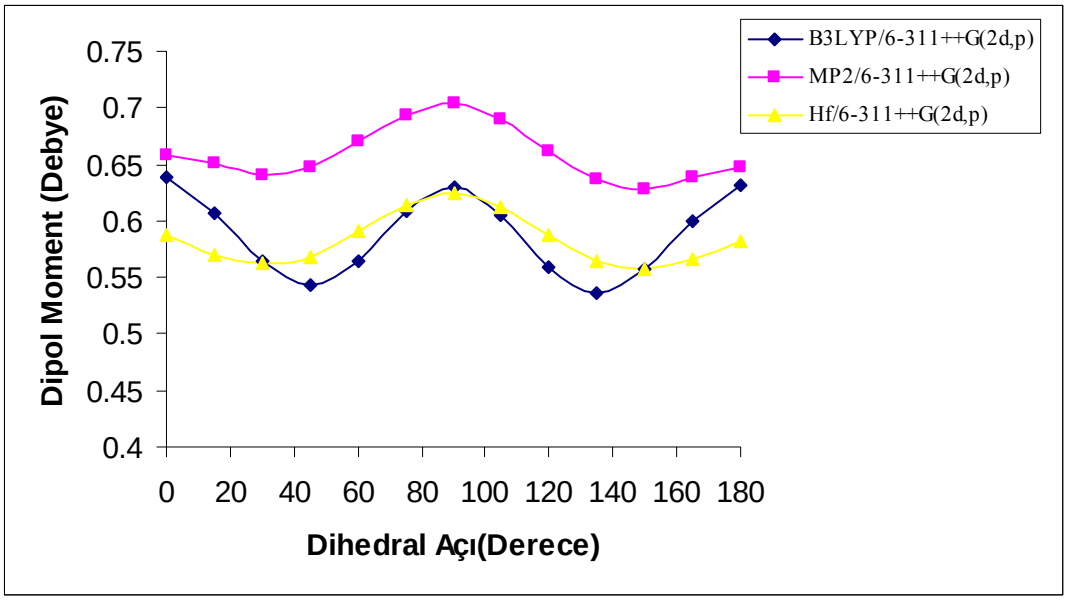
Polar bağı olan bir moleküle dış bir elektrik alan etki ettiğinde, moleküldeki bağ elektrik alanın varlığı ile bir döndürme kuvveti etkisinde kalır. Bu kuvvetin büyüklüğü bağın polarlığı ile doğru orantılıdır ve polarlık arttıkça artar.

Döndürme etkisinin ölçüsü olan dipol moment $e \times d$ olarak ifade edilen eşitlik ile ölçülür. Burada *e*, elektrostatik birim olarak yük, *d* ise Angstrom ($A°$) cinsinden yükler arası uzaklıktır. Dipol moment birimi ise Debye (D) cinsinden verilir.

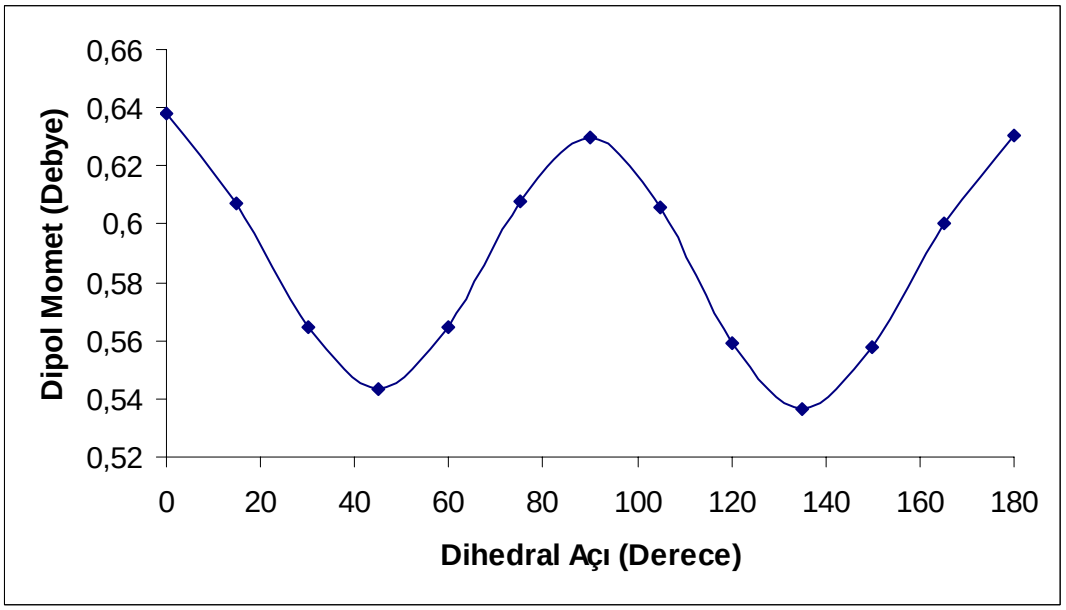
Bir molekülün toplam dipol momenti $\vec{\mu}$ ile verilir ve bir moleküldeki bağ dipol momentlerinin vektörel toplamıdır. Toplama işlemi sırasında bağ momentlerinin doğrultuları önemli olduğu için dipol moment, molekülün polarlığının bir ölçüsüdür.

Yaptığımız çalışmada 2-fenilfuran molekülü için Şekil 3.7'de görüldüğü gibi B3LYP/6-311++G(2d,p) modeli ile $0°, 90°$ ve $180°$ için maksimum değerler, $45°$ ve $135°$ de ise minimumlar elde edilmiştir.

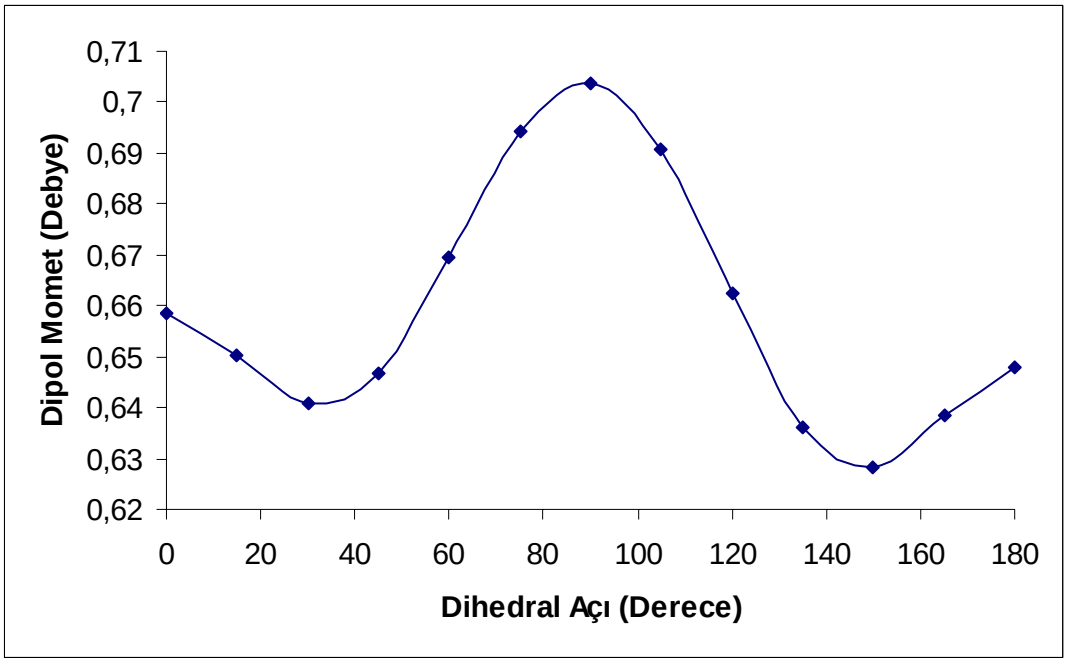
Şekil 3.8. ve Şekil 3.9.'da ise MP2/6-311++G(2d,p) ve HF/6-311++G(2d,p) metotlarında maksimumların yine $0°, 90°$ ve $180°$ de minimumların ise $30°$ ve $150°$ olduğu görülür. Ancak burada her iki metot içinde $30°$ ile $45°$ deki değerler arasındaki fark yaklaşık 0,006D ve $135°$ ile $150°$ deki değerler arasındaki fark yaklaşık 0,007D olarak ölçülmüştür.



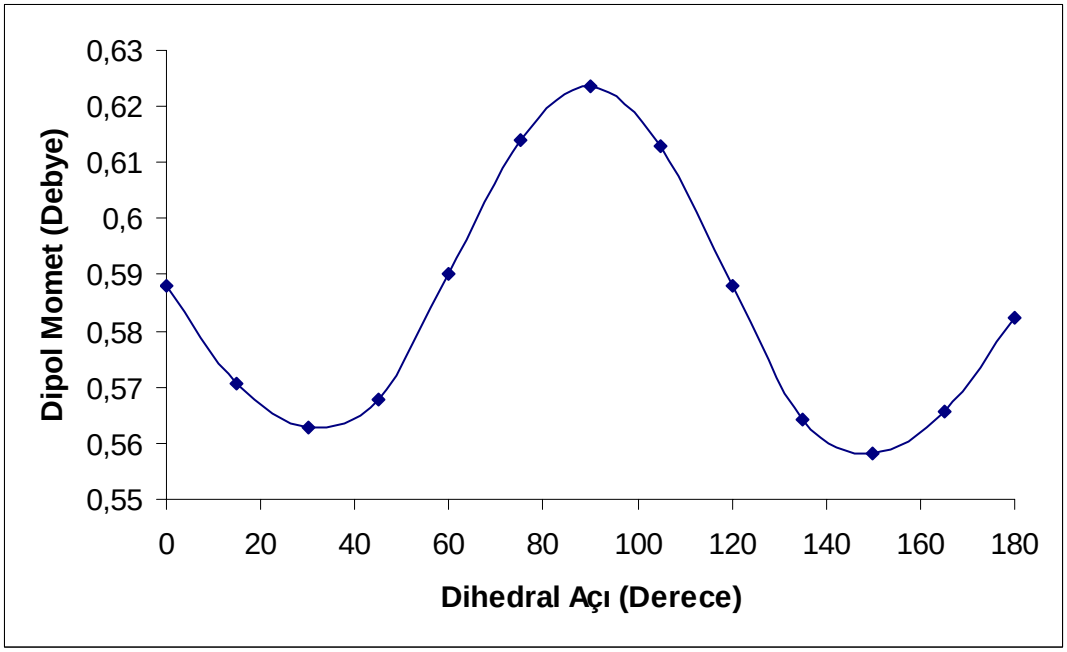
Şekil 3.6. B3LYP/6-311++G(2d,p), MP2/6-311++G(2d,p) ve HF/6-311++G(2d,p) modellerine göre 2-Fenilfuran molekülünün dipol momentinin dihedral açıya göre değişimi



Şekil 3.7. B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre 2-Fenilfuran molekülünün dipol momentinin dihedral açıya göre değişimi



Şekil 3.8. MP2/6-311++G(2d,p) modeline göre 2-Fenilfuran molekülünün dipol momentinin dihedral açıya göre değişimi



Şekil 3.9. HF/6-311++G(2d,p) modeline göre 2-Fenilfuran molekülünün dipol momentinin dihedral açıya göre değişimi

3.3.4. Çizgisel olmayan optik özellikler

Bazı organik moleküllerin çizgisel olmayan optik özellik ve elektro-optik etkiye sahip olduğu uzun yıllardır bilinmektedir. Organik bileşiklerin birbirinden farklılık göstermesi C atomunun başka bir C atomu ve diğer elementlerle değişik şekillerde bağ yapabilmesinden kaynaklanır. C atomunun elektron yük yoğunluğunun delokalizasyonu göz önüne alındığında iki tür bağ yapabildiği görülmüştür. Bunlar $\sigma C_{sp3} - C_{sp3}$ kovalent bağlarıdır [21].

Genellikle çizgisel olmayan optik özelliklere sahip organik moleküller π bağı yapan moleküllerdir. Moleküler kristallerde çizgisel olmayan optik etkiler, π bağı yapan orbitaldeki elektronların polarizebilitesine bağlıdır. Organik moleküllerin çizgisel olmayan optik özelliklerini artırmanın yolu konjuge π bağları ile molekülün uzunluğunu artırmak veya molekülün uçlarına donor-akseptör grubu bağlamaktır.

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 (hiper)polarizebilite ile ölçülür [21].

Bunlara ilaveten iki ve daha çok halkalı sistemlerde moleküllerin düzlemselliği de önemlidir. Düzlemsellik π elektron sisteminin büyüklüğünü ve elektronların hareketini etkiler. Bifenil molekülü gibi sistemlerde dihedral açı yük transfer katkısını önemli ölçüde azaltır. Sonuçta verimli bir elektro-optik ve doğrusal olmayan optik materyal elde etmek için:

- molekülün uçlarına donor-akseptör grupları eklemek

- molekülün uzunluğunu artırmak

- molekülün düzlemselliği

gibi faktörleri göz önünde bulundurmak gerekir [21].

2-Fenilfuran molekülü için ortalama statik polarizebilite;

B3LYP/6-311++G(2d,p) modeli için $0° - 180°$ aralığında $15°$ lik artımlarla hesaplandı. Buna göre; $0°$ de 126,3a.u , $90°$ de 117,5 a.u ve $180°$ de 126,3 a.u olarak hesaplanmıştır.

MP2/6-311++G(2d,p) modeli için hesaplamalar $0°$, $90°$ ve $180°$ için yapılmış ve sonuçlar sırasıyla 121,9 a.u , 115,8 a.u ve 121,9 a.u olarak elde edilmiştir.

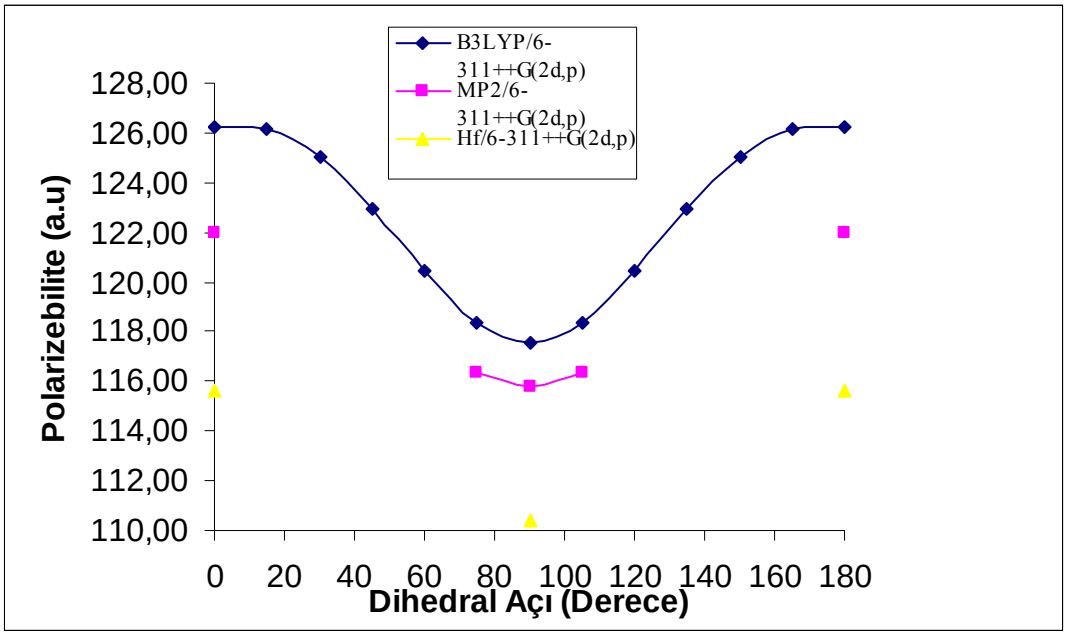
HF/6-311++G(2d,p) modelinde yine $0°$, $90°$ ve $180°$ için yapılan hesaplamaların sonuçları sırasıyla 115,7 a.u , 110,4 a.u ve 115,6 a.u olarak elde edildi.

Sonuçlardan görüleceği gibi hesaplanan ortalama statik polarizebilite değeri B3LYP/6-311++G(2d,p), MP2/6-311++G(2d,p) ve HF/6-311++G(2d,p) sırası ile azalan değerlerde elde edildi.

B3LYP/6-311++G(2d,p) ve MP2/6-311++G(2d,p) modellerinde maksimumlar arası fark yaklaşık 4,3 a.u ve minimumlar arası fark yaklaşık 1,6 a.u olarak hesaplanmıştır.

MP2/6-311++G(2d,p) ve HF/6-311++G(2d,p) modellerinde maksimumlar arası fark yaklaşık 6,3 a.u ve minimumlar arası fark yaklaşık 5,5 a.u olarak hesaplanmıştır.

B3LYP/6-311++G(2d,p) ile HF/6-311++G(2d,p) modellerinde maksimumlar arası fark yaklaşık 10,6 a.u ve minimumlar arası fark yaklaşık 2,1 a.u olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.10. B3LYP/6-311++G(2d,p), MP2/6-311++G(2d,p) ve HF/6-311++G(2d,p) modellerine göre 2-Fenilfuran molekülünün polarizebilitesinin dihedral açıya göre değişimi

2-Fenilfuran molekülü için anizotropik polarizebilite;

B3LYP/6-311++G(2d,p) modeli için $0° - 180°$ aralığında $15°$ lik artımlarla hesaplandı. Buna göre; $0°$ de 76,1 a.u , $90°$ de 15,4 a.u ve $180°$ de 76,1 a.u olarak hesaplanmıştır.

MP2/6-311++G(2d,p) modeli için hesaplamalar $0°$, $90°$ ve $180°$ için yapılmış ve sonuçlar sırasıyla 57,5 a.u , 14,2 a.u ve 57,5 a.u olarak elde edilmiştir.

HF/6-311++G(2d,p) modelinde yine $0°$, $90°$ ve $180°$ için yapılan hesaplamaların sonuçları sırasıyla 51,7 a.u , 12,4 a.u ve 51,7 a.u olarak elde edildi.

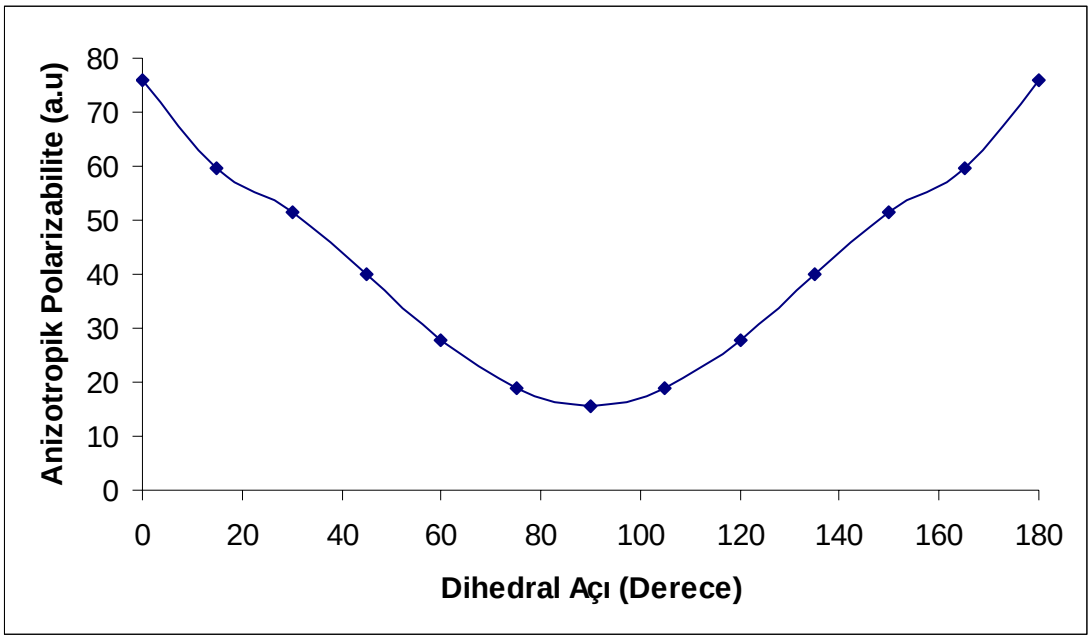
Sonuçlardan görüleceği gibi hesaplanan anizotropik polarizebilite değeri B3LYP/6-311++G(2d,p), MP2/6-311++G(2d,p) ve HF/6-311++G(2d,p) metodu sırası ile azalan değerlerde elde edilmiştir.

B3LYP/6-311++G(2d,p) ve MP2/6-311++G(2d,p) modellerinde maksimumlar arası fark yaklaşık 8,6 a.u ve minimumlar arası fark yaklaşık 1,3 a.u olarak hesaplanmıştır.

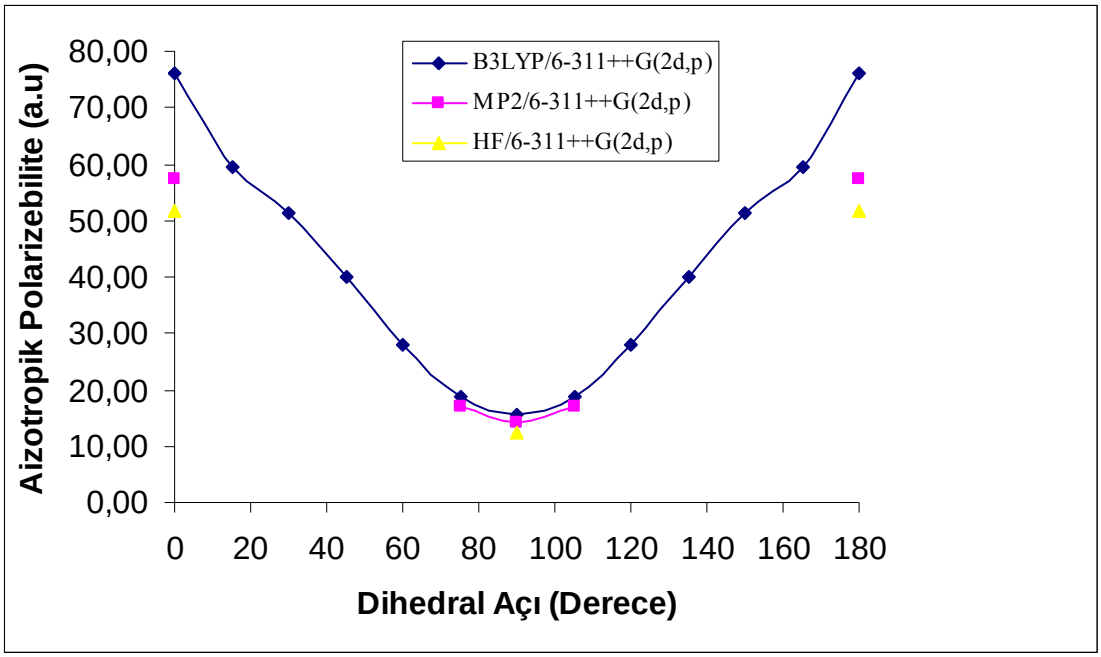
MP2/6-311++G(2d,p) ve HF/6-311++G(2d,p) modellerinde maksimumlar arası fark yaklaşık 5,8 a.u ve minimumlar arası fark yaklaşık 1,8 a.u olarak hesaplanmıştır.

B3LYP/6-311++G(2d,p) ile HF/6-311++G(2d,p) modellerinde maksimumlar arası fark yaklaşık 14,4 a.u ve minimumlar arası fark yaklaşık 3,1 a.u olarak hesaplanmıştır.

Ayrıca yapılan hesaplamalarda, polarizebilite hesabının açıya fazla duyarlı olmadığı, anizotropik polarizebilite hesabının ise açıya duyarlı olduğu görülmüştür.



Şekil 3.11. 2-Fenilfuran molekülünün B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre anizotropik polarizebilitesinin dihedral açıya göre değişimi



Şekil 3.12. B3LYP/6-311++G(2d,p), MP2/6-311++G(2d,p) ve HF/6-311++G(2d,p) modellerine göre 2-Fenilfuran molekülünün anizotropik polarizebilitesinin dihedral açıya göre değişimi

2-Fenilfuran molekülü için hiperpolarizebilite;

Çizgisel olmayan optik özelliklerin hesabında hiperpolarizebilite değeri önemli yer tutar. 2-Fenifuran molekülünde hiperpolarizebilite değerinin açıya duyarlı olduğu hesaplamalar sonucunda görülmüştür.

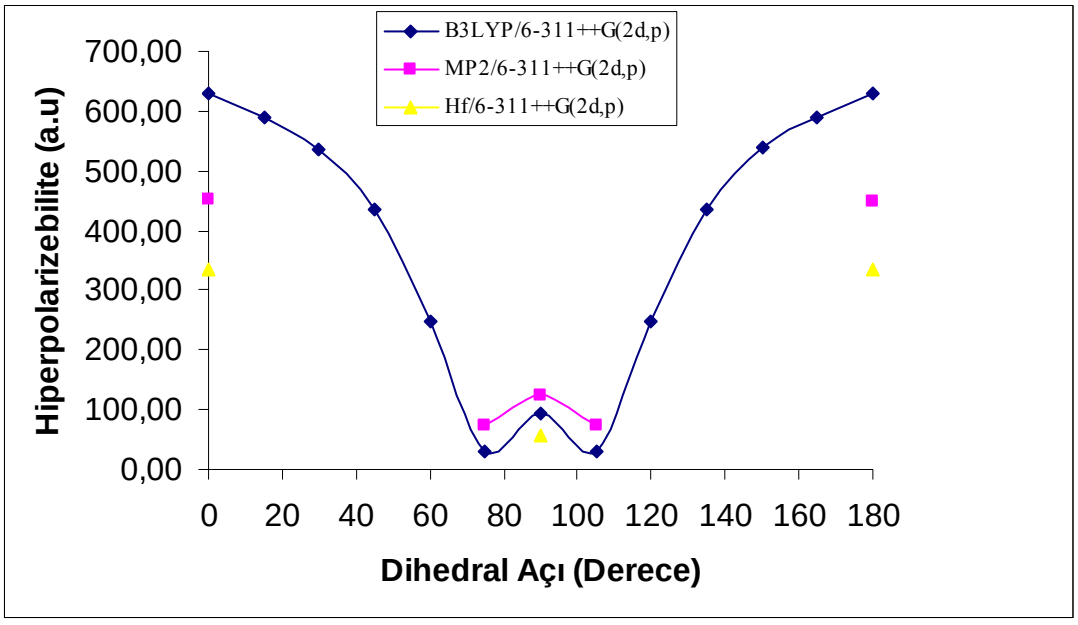
B3LYP/6-311++G(2d,p) modeli için 0°-180° aralığında 15° lik artımlarla hesaplandı. Buna göre; 0° de 629,1 a.u , 90° de 93,5 a.u ve 180° de 628,4 a.u olarak hesaplanmıştır.

MP2/6-311++G(2d,p) modeli için hesaplamalar 0°, 90° ve 180° için yapılmış ve sonuçlar sırasıyla 450,8 a.u , 123,8 a.u ve 448,5 a.u olarak elde edilmiştir.

HF/6-311++G(2d,p) modelinde yine 0°, 90° ve 180° için yapılan hesaplamaların sonuçları sırasıyla 334,1 a.u , 55,7 a.u ve 334,0 a.u olarak elde edildi.

Sonuçlardan görüleceği gibi hesaplanan hiperpolarizebilite değeri B3LYP/6-311++G(2d,p), MP2/6-311++G(2d,p) ve HF/6-311++G(2d,p) metodu sırası ile azalan değerlerde elde edilmiştir.

2-Fenilfuran molekülünde her üç hesaplama metodu ile elde edilen hiperpolarizebilite değerleri ve sonuç grafikleri 3-Fenilfuran molekülü ile karşılaştırıldığında; 2-Fenilfuran molekülü için simetrik iki minimum değerinin 75° ve 105° de olduğu, 3-Fenilfuran molekülünde ise mevcut tek minimum noktanın 90° de elde edilmesinden kaynaklanan bir fark olduğu görülmüştür [33]. Bu ise 2-Fenilfuran molekülünün 0° de denge geometrisine sahip olması ve genel yapıda 90° den itibaren molekülün tüm parametrelerinin simetrik olması durumu ile örtüşmektedir.

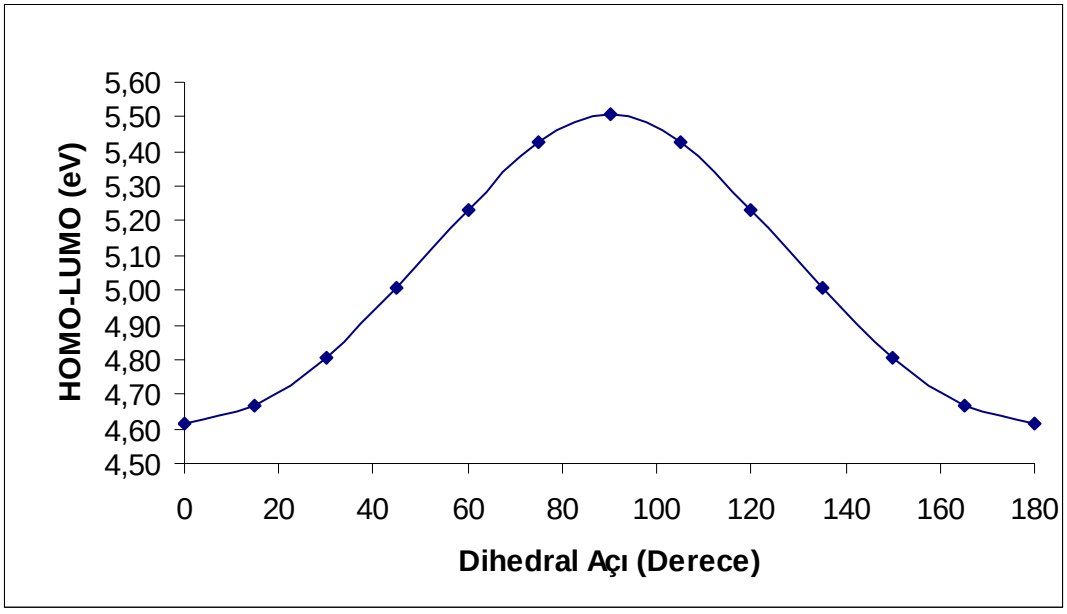


Şekil 3.13. B3LYP/6-311++G(2d,p), MP2/6-311++G(2d,p) ve HF/6-311++G(2d,p) modellerine göre 2-Fenilfuran molekülünün hiperpolarizebilitesinin dihedral açıya göre değişimi

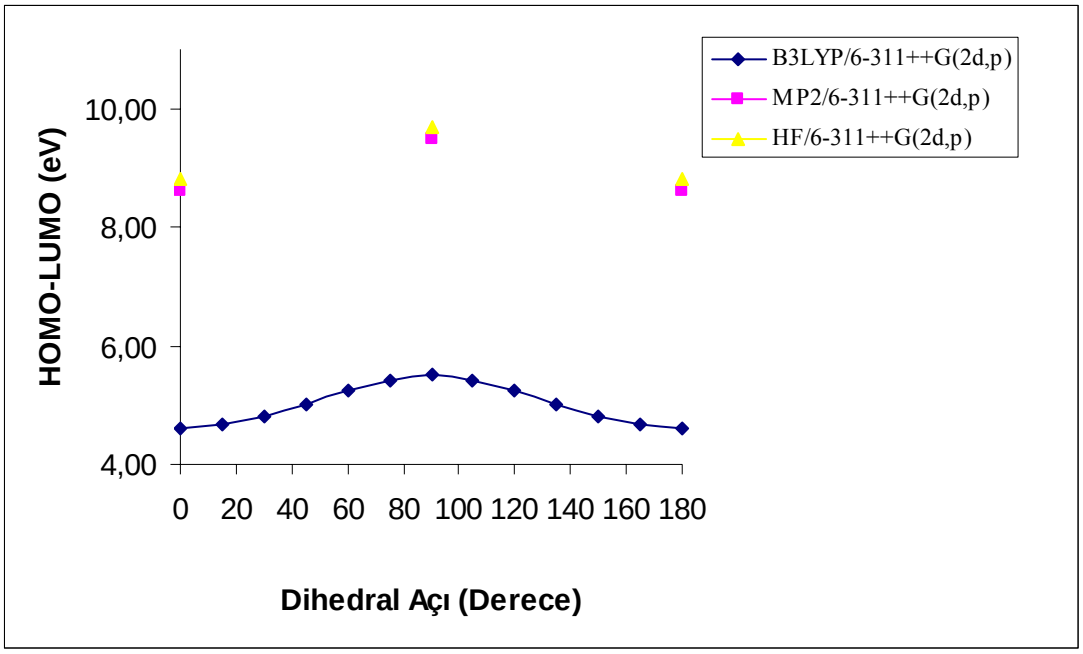
3.3.5. Moleküler orbital enerji farkları (HOMO-LUMO)

Moleküllerin teknolojik kullanımında HOMO-LUMO enerjileri farkı önemlidir. Bir molekülde dolu en yüksek moleküler orbital (HOMO) ve en düşük (ilk) boş moleküler orbital (LUMO) arasındaki enerji farkının dihedral açıya göre değişim grafiği, statik polarizebilitenin dihedral açıya göre değişim grafiği ile ters bir durum ortaya koyar. HOMO-LUMO enerji farkı büyüdükçe ortalama statik polarizebilite değeri azalma yönünde bir eğilim gösterir.

Yapılan hesaplamalarda B3LYP/6-311++G(2d,p) modelinin, HOMO-LUMO enerji farkını MP2/6-311++G(2d,p) ve HF/6-311++G(2d,p) modellerinden %55 daha aşağıda ölçtüğü ve MP2/6-311++G(2d,p) ile HF/6-311++G(2d,p) modellerindeki değerlerin birbirine yakın olduğu sonucu elde edilmiştir. B3LYP metodunun sonuçları deneysel değerler ile uyumludur [22].



Şekil 3.14. 2-Fenilfuran molekülünün B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre HOMO-LUMO enerji farklarının dihedral açıya göre değişimi



Şekil 3.15. B3LYP/6-311++G(2d,p), MP_2/6-311++G(2d,p) ve HF/6-311++G(2d,p) modellerine göre 2-Fenilfuran molekülünün HOMO-LUMO enerji farklarının dihedral açıya göre değişimi

3.3.6. Karşılaştırma

Bu bölümde B3LYP/6-311++G(2d,p) modelinin 2-Fenilfuran molekülüne uygulanışının üç farklı yöntemi açıklanacak ve elde edilen sonuçlar değerlendirilecektir.

İlk durumda molekülün geometri optimizasyonu yapılarak denge durumu elde edildi. Bu noktadan hareketle molekülü oluşturan bağ etrafında dönü hareketi 0°-90° aralığında 15° lik artımlarla moleküle ait yapısal parametreler ve çizgisel olmayan optik özellikler hesaplandı. Bu şekildeki yaklaşımda birleşik 2-Fenilfuran molekülü bir katı dönücü olarak ele alındı ve bu yaklaşım 'katı dönücü' başlığı altında isimlendirilerek hesaplamalar yapıldı.

İkinci durumda 2-Fenilfuran molekülü ele alınırken tekli bağ etrafında dönü hareketi yine 0°-90° aralığında 15° lik artımlarla hesaplanırken, molekülün geometri optimizasyonu yapılarak hangi açıda hesaplama yapılacaksa öncelikle o açıda

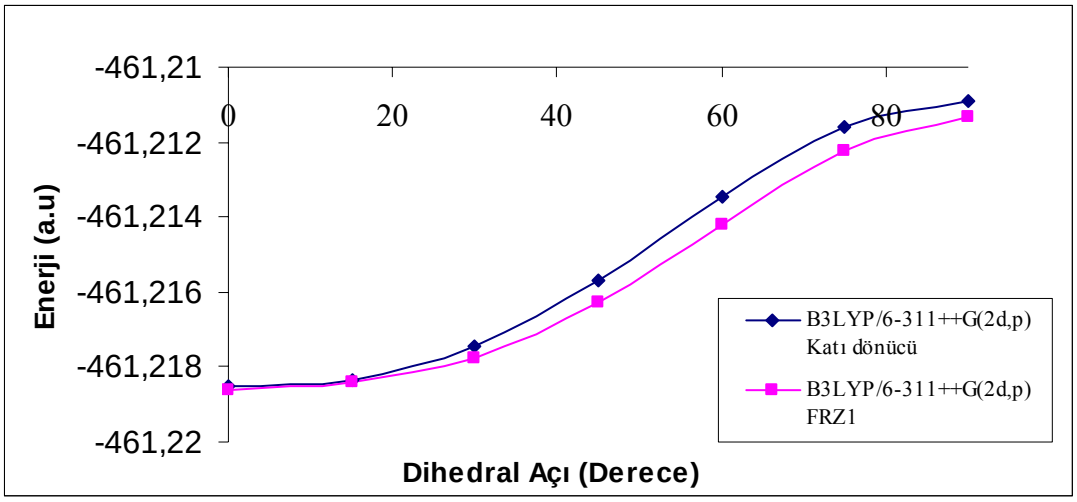
geometri optimizasyonu yapılıp, bunun üzerine yapısal parametreler ve çizgisel olmayan optik özellikler hesaplandı. Bu yaklaşıma bağ etrafındaki açıda tek taraflı ve oksijen atomuna zıt yönde (Şekil 3.1'de 2-1-11-10 numaralı atomlar arasındaki dihedral açı) sabitleme yapıldığı için FRZ1 denilerek hesaplama işlemleri yapıldı.

Üçüncü durumda ise ilk durumdan farklı olarak Şekil 3.1'de 5-1-11-12 numaralı atomlar arasındaki dihedral açı istenen değerde dondurulması ile elde edildi ve FRZ2 ismi verilerek hesaplama işlemi yapıldı. FRZ2 hesaplaması yalnızca 60° için hesaplanarak çalışmaya katıldı. Bu ise 2-Fenilfuran molekülünün düzlemsel geometride olmasından dolayı yeterli ve uygun görüldü. Sonuçta FRZ2 için molekül düzemselliğinin bozulduğu görülmüştür.

Çizelge 3.9. 2-Fenilfuran molekülünün B3LYP/6-311++G(2d,p) yaklaşımında FRZ1 ölçümü için tekli C-C bağının dihedral açıya göre değişimi

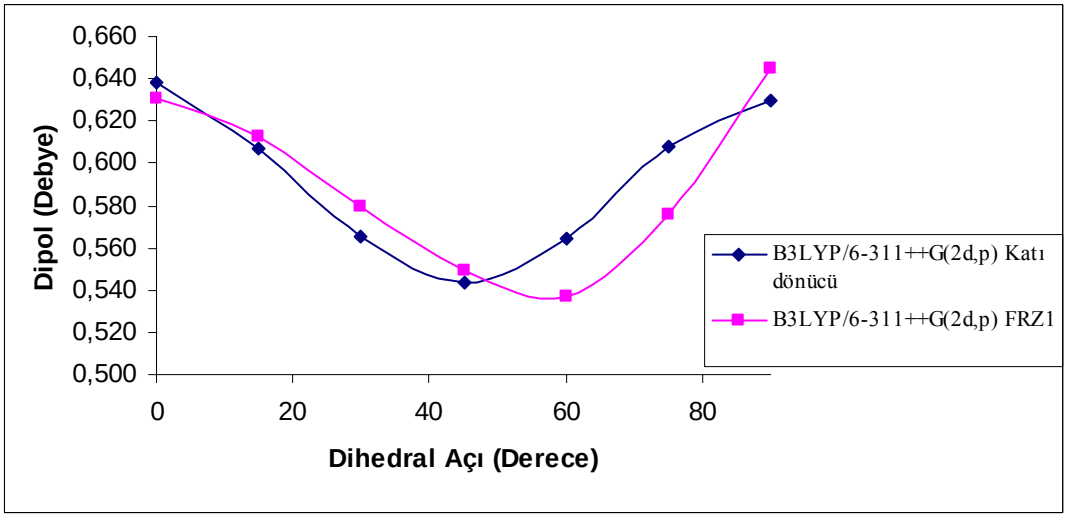
Açı (Derece)	*Bağ Uzunluğu (a.u) FRZ1*
0	1,45589
15	1,45600
30	1,45700
45	1,46100
60	1,46600
75	1,47200
90	1,47000

Şekil 3.16'da B3LYP/6-311++G(2d,p) modelinin 'katı dönücü' ve FRZ1 yaklaşımları için enerjinin dihedral açıya göre değişimi birlikte verilmiştir. İki yaklaşımın birbiri ile uyumlu sonuçlar verdiği gözlenmiştir.



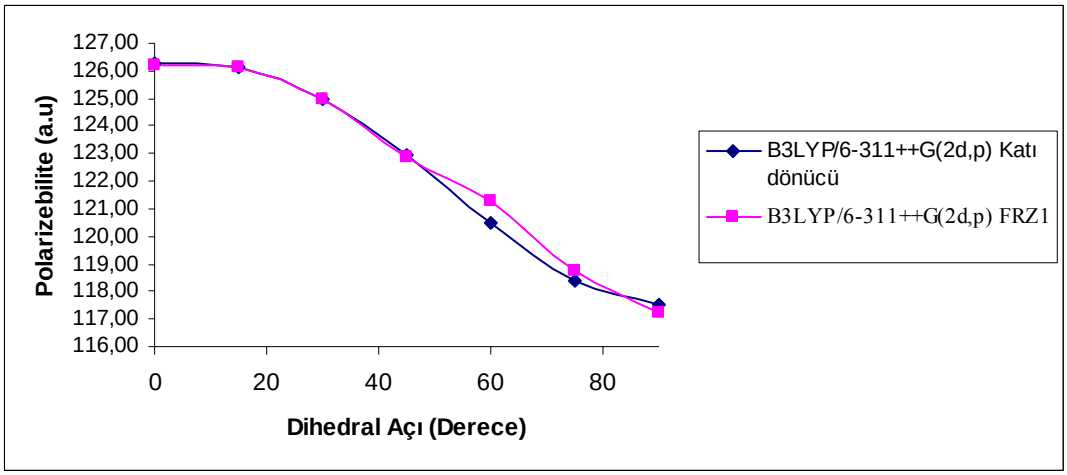
Şekil 3.16. B3LYP/6-311++G(2d,p) modelinde enerjinin katı dönücü ve FRZ1 yaklaşımları için dihedral açıya göre değişimi

B3LYP/6-311++G(2d,p) modelinin 'katı dönücü' ve FRZ1 yaklaşımları için dipol momentin dihedral açıya göre değişimi birlikte verilmiştir. Sonuçlardaki uyumsuzluğun en büyük değeri 60° ve 75° için ortaya çıkmıştır.

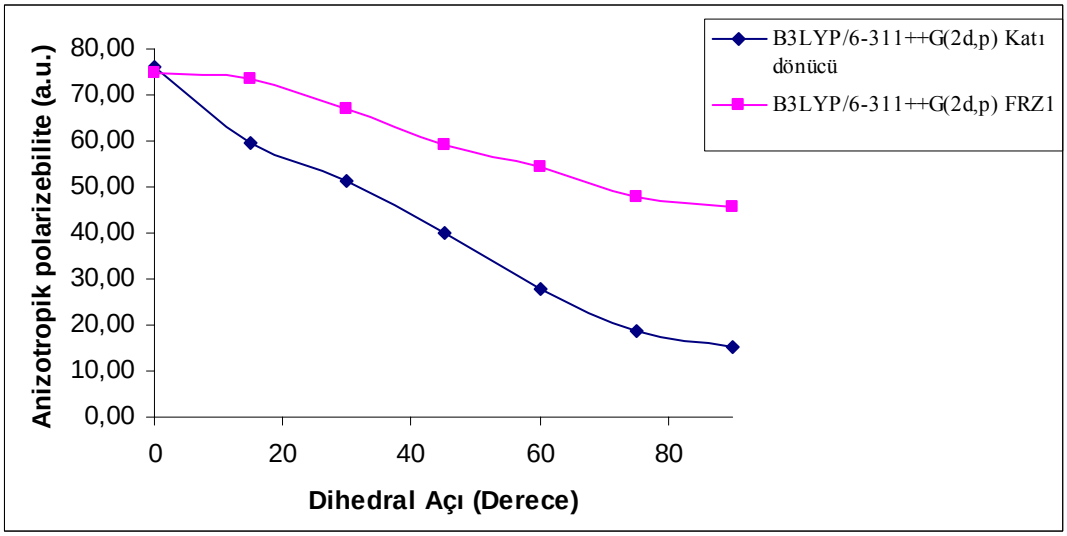


Şekil 3.17. B3LYP/6-311++G(2d,p) modelinde dipol momentin katı dönücü ve FRZ1 yaklaşımları için dihedral açıya göre değişimi

B3LYP/6-311++G(2d,p) modelinin 'katı dönücü' ve FRZ1 yaklaşımları için polarizebilitenin dihedral açıya göre değişimi birlikte verilmiştir. İki yaklaşımın 60° deki farka rağmen genelde birbiri ile uyumlu sonuçlar verdiği gözlenmiştir.

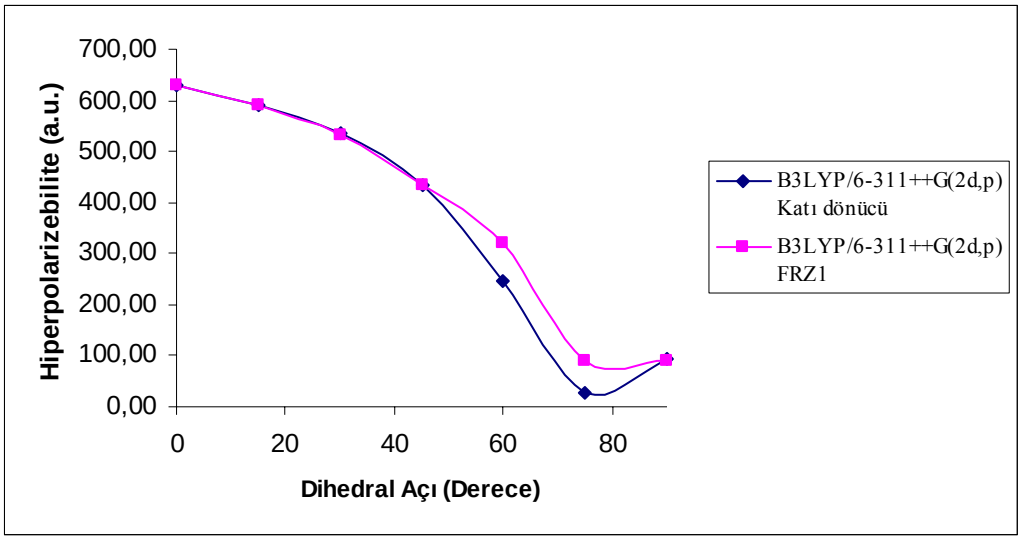


Şekil 3.18. B3LYP/6-311++G(2d,p) modelinde polarizebilitenin katı dönücü ve FRZ1 yaklaşımları için dihedral açıya göre değişimi



Şekil 3.19. B3LYP/6-311++G(2d,p) modelinde anizotropik polarizebilitenin katı dönücü ve FRZ1 yaklaşımları için dihedral açıya göre değişimi

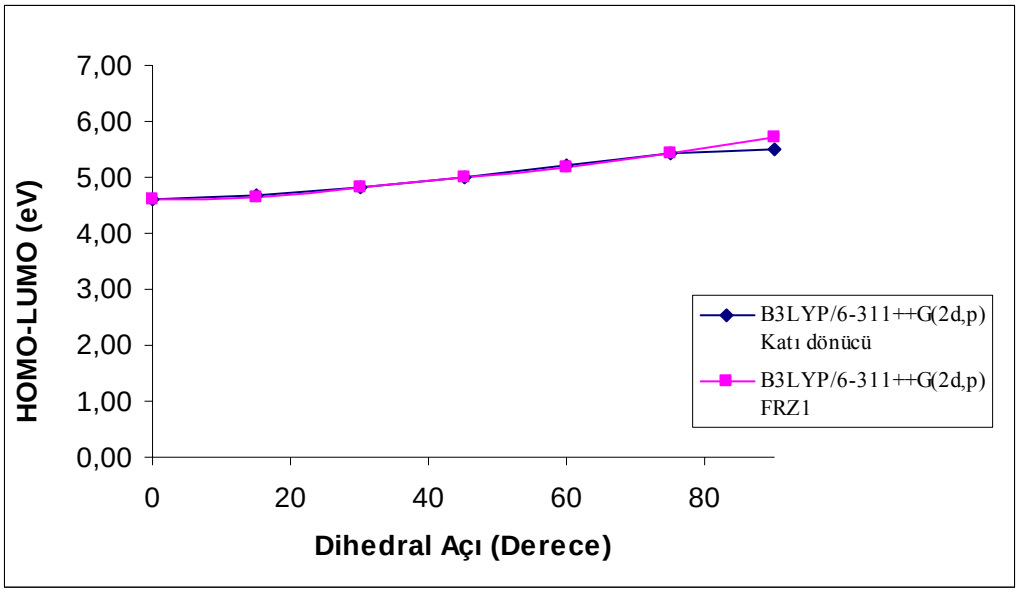
B3LYP/6-311++G(2d,p) modelinin 'katı dönücü' ve FRZ1 yaklaşımları için anizotropik polarizebilitenin dihedral açıya göre değişimi birlikte verilmiştir. İki yaklaşım metodu arasındaki farkın en çok ortaya çıktığı özellik olarak anizotopik polarizebilite değeri söylenebilir.



Şekil 3.20. B3LYP/6-311++G(2d,p) modelinde hiperpolarizebilitenin katı dönücü ve FRZ1 yaklaşımları için dihedral açıya göre değişimi

B3LYP/6-311++G(2d,p) modelinin 'katı dönücü' ve FRZ1 yaklaşımları için hiperpolarizebilitenin dihedral açıya göre değişimi birlikte verilmiştir. İki yaklaşıma ait sonuçların genel itibari verdiği sonuçların 60° ve 75° dışında uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Şekil 3.21'de B3LYP/6-311++G(2d,p) modelinin 'katı dönücü' ve FRZ1 yaklaşımları için HOMO-LUMO enerjisinin dihedral açıya göre değişimi birlikte verilmiştir. İki yaklaşıma ait sonuçların uyumlu olduğu gözlenmiştir.



Şekil 3.21 B3LYP/6-311++G(2d,p) modelinde HOMO-LUMO enerjisinin katı dönücü ve FRZ1 yaklaşımları için dihedral açıya göre değişimi

Çizelge 3.10. da 2-Fenilfuran molekülü için B3LYP/6-311++G(2d,p) modelinin üç farklı yaklaşımı ile 60° elde edilen tüm fiziksel parametreler bir arada verilmiştir. Aynı dihedral açı değeri için elde edilen en düşük bariyer FRZ1 yaklaşımında, en yüksek bariyer ise katı dönücü yaklaşımında ile elde edilmiştir. Ayrıca ortalama statik polarizebilite, dipol moment ve moleküler orbital enerji (HOMU-LUMO) değerlerinin birbiri ile uyumlu ve yakın değerlerde olduğu görülür.

Bu yaklaşımlar arasındaki esas farklar anizotropik polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerlerinde ortaya çıkmaktadır. Bu değerler en düşük katı dönücü yaklaşımında, en yüksek FRZ1 yaklaşımında hesaplamıştır. Aralarındaki fark yaklaşık olarak anizotropik polarizebilite için 26,60 a.u, hiperpolarizebilite için 72,80 a.u kadardır.

Çizelge 3.10. 3-Fenilfuran molekülü için B3LYP/6-311++G(2d,p) modeli için üç farklı yaklaşım metoduna ait hesaplama sonuçları (60° için)

Fiziksel Parametre	B3LYP/ 6-311++G(2d,P) (Katı Dönücü)	B3LYP/ 6-311++G(2d,P) FRZ1	B3LYP/ 6-311++G(2d,P) FRZ2
$\Delta E(kcal/mol)$	3,232	2,749	3,049
$Enerji(a.u.)$	-461,2134529	-461,2142230	-461,2137446
$\mu(D)$	0,5643	0,5371	0,5939
$\alpha_{ort}(a.u.)$	120,47	121,28	120,10
$H-L(eV)$	5,23	5,17	5,28
$\Delta\alpha(a.u.)$	27,87	54,46	51,79
$\beta_{top}(a.u.)$	246,85	319,66	229,29

4. SONUÇ

Bu çalışmada 2-fenilfuran molekülünün yapısal, elektronik ve çizgisel olmayan optik özellikleri yoğunluk fonksiyonu teorisi içindeki B3LYP/6-311++G(2d,p) temel seti ve bu hesaplama yönteminin üç farklı yaklaşım yöntemi (katı dönücü, FRZ1 ve FRZ2) için; ayrıca ikinci mertebeden Möller-Plesset pertürbasyon teorisi ve Hartree-Fock metotlarında aynı temel set için katı dönücü yaklaşımında hesaplandı.

B3LYP hesaplama metodu için katı dönücü ve dondurma FRZ yaklaşımlarına ait sonuçlar karşılaştırıldığında, hesaplama zamanı olarak daha kısa sürede tamamlanan katı dönücü yaklaşımını 2-Fenilfuran molekülüne ait anizotropik polarizebilite değeri hariç fiziksel büyüklüklerin hesabı için tercih edebileceğimiz sonuçların her iki yaklaşımda uyumlu olması sebebi ile söyleyebiliriz.

Yapılan hesaplamalar sonucunda 2-fenilfuran molekülünde denge durumunda dihedral açının 0° ve molekülün düzlemsel bir geometride olduğu yani, molekülü oluşturan fenil ve furan halkalarının düzlemselliğini koruduğu görülmüştür. Ancak B3LYP/6-311++G(2d,p) hesaplama yöntemi için tekli bağ etrafındaki dihedral açının iki taraflı sabitlenmesi ile yapılan hesaplamada (FRZ2), bu halkaların geometri optimizasyonu sonucunda düzlemselliğini kaybettiği gözlenmiştir.

2-Fenilfuran molekülü için yapılan yapısal parametre hesaplarında denge durumunda bağ uzunlukları için B3LYP/6-311++G(2d,p) ve MP2/6-311++G(2d,p) metotları arasındaki fark 0,1 *A*° B3LYP/6-311++G(2d,p) ve HF/6-311++G(2d,p) metotları arasındaki fark ise 0,1 *A*° ile 0,01 *A*° arasında değişmektedir. B3LYP/6-311++G(2d,p) ve HF/6-311++G(2d,p) metotları arasındaki fark ise 0,01 ile 0,03 *A*° olarak ölçülmüştür. MP2/6-311++G(2d,p) ve HF/6-311++G(2d,p) metotları arasındaki fark 0,1 *A*° ile 0,01 *A*° arasında değişmektedir. Üçlü açılar arasındaki fark ise B3LYP/6-311++G(2d,p) ve MP2/6-311++G(2d,p) metotları için 0,01° ile 0,5° arasında, MP2/6-311++G(2d,p) ve HF/6-311++G(2d,p) fark 0,01° ile 1,15° ve B3LYP/6-311++G(2d,p) ve HF/6-311++G(2d,p) metotları arasındaki fark ise 0,01°

ile $0{,}5°$ arasında değişmektedir. Tüm dihedral açılar her üç hesaplama metodu için de $0°$ olarak hesaplanmıştır.

Molekülün orbital enerji farkı (HOMO-LUMO), B3LYP/6-311++G(2d,p) modelinde diğer modellere göre yaklaşık olarak yarı değerde ve 4,616 eV, MP2/6-311++G(2d,p) ve HF/6-311++G(2d,p) modellerinde ise birbirine yakın ve sırasıyla 8,622 eV ve 8,814 eV olarak hesaplanmıştır.

2-fenilfuran için hesaplanan çizgisel olmayan optik özellikleri B3LYP/6-311++G(2d,p) modelinde, MP2/6-311++G(2d,p) ve HF/6-311++G(2d,p) modellerine göre daha fazla hesaplamıştır. B3LYP/6-311++G(2d,p) modelinde polarizebilite 126,25 a.u, MP2/6-311++G(2d,p) modelinde 122,02 a.u ve HF/6-311++G(2d,p) modelinde 115,67 a.u olarak ölçülmüştür.

Anizotropik polarizebiliteyi B3LYP/6-311++G(2d,p) modeli 76,08 a.u, MP2/6-311++G(2d,p) modeli 68,29 a.u ve HF/6-311++G(2d,p) modeli 60,68 a.u olarak hesaplamıştır.

Hiperpolarizebiliteyi B3LYP/6-311++G(2d,p) modeli yaklaşık 628,74 a.u, MP2/6-311++G(2d,p) modeli 438,77 a.u ve HF/6-311++G(2d,p) modeli 334,13 a.u olarak hesaplamıştır.

KAYNAKLAR

1. Höltje H. D., Sippl W., Rognan D., Folkers G., "Molecular Modelling", 2nd ed. ***Wiley – VCH,*** 18-78 (2003).

2. Çelik, İ., Akkurt, M., İde, S., Tutar, A. And Çakmak, O., "C7H8Br4 Molekülünün Konformasyon Analizi ve Kuantum Mekanik Yöntemle Optimizasyonu, Elde Edilen Elektronik ve Yapısal Parametrelerin X-Işınları Yapı Analiz Sonuçları İle Karşılaştırılması " ***G.Ü. J. Sci.*** ,16 (1): 27-35, (2003).

3. Jensen, F., "Introduction to Computational Chemistry", ***John Wiley & Sons Ltd***., 120-150 (1999).

4. Pople, J. A., Krishnan, 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).

5. Pulay, P., "Analytical Derivative Methods in Quantum Chemistry, Ab Initio Methods in Quantum Chemistry-II", Ed. by K. P. Lawley, ***John Willey & Sons Ltd.***, 45-70 (1987).

6. Slater, J.C., " The Theory of Complex Spectra ", ***Phys. Rev.***, 34,1293-1305 (1929).

7. M. Born, R. Oppenheimer, "Quantum Theory of Molecules", ***Ann. Phys.,*** 84, 457-464 (1927).

8. Gill, P. M. W., "DFT, HF and Self Consistent Field", Enc. of Comp. Chemistry, ***John Wiley & Sons Ltd***, 65-87 (1996).

9. Hohenberg, P., Kohn W., "Inhomogeneous Electron Gas", ***Phys. Rev.***, 136(3B): 864-875 (1964).

10. Kohn, W., Sham, L. J., "Self Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", ***Phys. Rev.A***, 140: 1133-1138 (1965).

11. Becke A. D., "Density Functional Exchange Energy Approximation with Correct Asymptotic Behaviour", ***Physical Rev. A***, 38: 3098-3112 (1988).

12. W.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer," J.A. Pople, Ab Initio Molecular Orbital Theory", ***John Wiley & Sons, Inc***., New York, (1986).

13. Parr, R. G., Yang, W., "Density Functional Theory", ***Oxford University Pres***, England, 100-120 (1989).

14. 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).

15. Lee, C., Yang, W., Parr, R.G., "Development of the Colle-Salvetti Correlation Energy Formula into a Functional of the Electron Density ", ***Physical Rev. B***, 37: 785-794 (1988).

16. Miehlic, B., Savin, A., Stoll, H., Preuss, H., "Results Obtained with the Correlation Energy Density Functional of Becke and Lee, Yang and Parr" , ***Chem. Phys. Lett.***, 157(3), 200-207 (1989).

17. Becke A. D., "Density Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange", ***J. Chem. Phys.*** ,98: 5648-5660 (1993).

18. Pongor G., Fogorasi, G., Magdo, I., Boggs, J. E., Keresztury, G., Ignatyev, I. S., "Theoretical Prediction of Vibrational Spectra. The a Priori Scaled Quantum Mechanical (SQM) Force Field and Vibrational Spectra of the Pyrimidine", ***Spectrochim. Acta A***, 48 (1): 11-19 (1992).

19. Bahat, M., ‘’Kinazolin Molekülünün Kuvvet Alanının DFT B3LYP/6-311++G* Tabanlı SQM Metodu ile Hesabı ve Bazı Hoffman-Tipi Komplekslerin Titreşimsel Spektroskopi ile İncelenmesi’’, 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,***120-160 (1984).

21. Basshard, Ch., Suttur, K., Pretre, Ph., Flörsheimer, M., Kaatz, P., and Günter, P. ‘’Organic Nonlinear Optical Materials’’,***Institute of Quantum Electronics ETH-Hönggerberg HPF, Gordon and Breach Publishers,*** Switzerland,1-18 (1990).

22. Glenis, S., Benz, M., Le Goff, E., Schidler, J.L., Kanreawurf, C.R. and Karatzidis, M. G., ‘’Polyfuran: A New Syntetic Approach and Electronic Properties’’, ***J. Am Chem.Soc.*** 193, 115: 12519-12525 (1993).

23. Prasad,P. N., and Williams, D. J.,’’Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers’’, ***John Wiley and Sons.***, New York, 35-39 (1991).

24. Paizs, C., Tähtinen, P., Lundell, K., Poppe, L., Irimie, F., and Kanerva, L. T., ‘’Preparation of Novel Phenylfuran-Based Cyanohydrin Esters: Lipase-Catalysed Kinetic and Dynamic Resolution’’, ***Tetrahedron:Asymmetry***, 14: 1895-1904 (2003).

25. Iliescu, T., Irimie, F. D., Bolboaca, M., Paizs, Cs., Kiefer, W., ‘’Vibrational Spectroscopic Investigations of 5-(4-flour-phenyl)-furan-2carbaldehyde‘’, ***Vibrational Spectroscopy,*** 29: 235-239 (2002).

26. Göller, A., Grummt, U. W., ‘’Torsional Barriers in Biphenyl, 2,2‘-Bipyridine and 2-Phenylpyridine’’, ***Chemical Physics Letters,*** 321: 399-405 (2000)

27. Grein, F., ‘’New Theoretical Studies on the Dihedral Angle and Energy Barriers of Biphenyl’’, ***Journal of Molecular Structure (Theochem),*** 624: 23-28 (2003).

28. Aylar, H., ‘’Fenilazin Moleküllerinin Yapısal Parametreleri ile Elektronik ve Optik Olmayan Özelliklerinin (NLO) İncelenmesi’’, ***Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***. Ankara, 61-75 (2005).

29. Bastiansen, O., Fernholt, L., Cyvin, B. N., Cyvin, S. J., Samdal, S., Almenningen, A., ‘’ Structure and Barrier of Internal Rotation of Biphenyl Derivatives in the Gaseous State.Part 3’’, ***J. Mol. Struc.***, 128:59-69 (1985).

30. Lippincott, E. R., Katon, J.E., ‘’Structural Phase Transition Polphenyls. X. Potential Barrier Heights in Crystalline Polyphenyls and in Gaseous Biphenyl Determinated Uniquely From Difraction Data’’, ***Spectrochim. Acta,*** 15: 627-635 (1959).

31. Samdal, S., Bastiansen, O., ‘’ Structure and Barrier of Internal Rotation of Biphenyl Derivatives in the Gaseous State.Part 4’’, ***J.Mol. Struc.***, 128: 115-123 (1985)

32. Duarte H. A., Duani H., De Almedia W. B., ‘’Ab Initio Correlated Comparative Study of the Torsional Potentials for 2,2’-Bipyrole and 2,2’-Bifuran Five Membered Heterocyclic Dimers’’, ***Chemical Physics Letters,*** 369: 114-124 (2003).

33. Demir, A., ‘’3-Fenilfuran Molekülünün Yapısal Elektronik ve Çizgisel Olmayan Optik Özeliklerini Teorik İncelenmesi’’, Yüksek Lisans Tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.*** Ankara, 35-43 (2006).

34. Karpfen A., Choi C. H. and Kertesz M., ‘’Single-Bond Torsional Potentials in Conjugated Systems: A Comparison of Ab Initio and Density Functional Results’’, ***J. Phys. Chem. A,*** 101: 7426-7433 (1997).

35. Abu-Eittah R., Hilal R., and Hamed M. M., ‘’Molecular Orbital Treatment Phenylfurans and Bifurans’’, ***International Journal of Quantum Chemistry,*** XIX: 383-399 (1981).

36. Fabian W. M. F.,’’AM1 Calculations of Rotation Around Essential Single Bonds and Preferred Conformations in Conjugated Molecules’’, ***Journal of Computational Chemistry,*** 9: 369-377 (1988)

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı	: ŞAFAK, Yasemin
Uyruğu	: T.C.
Doğum tarihi ve yeri	: 27.07.1981 Ankara
Medeni hali	: Bekar
e-mail	: ysmn_sfk@yahoo.com

Eğitim Derece	**Eğitim Birimi**	**Mezuniyet Tarihi**
Yüksek Lisans	Gazi üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı	2007
Tezsiz Yüksek lisans	Selçuk Üniversitesi/ Eğitim Bilimleri Enstitüsü Fizik Öğretmenliği Anabilin Dalı	2005
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Fizik Bölümü	2003
Lise	Fatih Sultan Mehmet Lisesi (Yabancı Dil Ağırlıklı)	1999

İş Deneyimi

Yıl	**Yer**	**Görev**
2003-2006	Vizyon Dershanesi	Fizik Öğretmenliği

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Bilgisayar teknolojileri, Voleybol, Jogging, Sinema, Müzik