

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

Rabia ÖLÇER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2009
ANKARA**

Rabia ÖLÇER tarafından hazırlanan “Tiyenil Oksazol ve Tiyenil İzoksazol Moleküllerinin Yapısal, Elektronik ve Çizgisel Olmayan Optik Özelliklerinin Teorik İncelenmesi” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Akif ÖZBAY

.....

Tez Danışmanı, Fizik Anabilim Dalı

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

Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK

.....

FİZİK, GAZİ ÜNİVERSİTESİ

Yrd. Doç. Dr. Akif Özbay

.....

FİZİK, GAZİ ÜNİVERSİTESİ

Yrd. Doç. Dr. Celal BAYRAK

.....

FİZİK, HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ

Tarih: 05 / 06 / 2009

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesi onanmıştır.

Prof. Dr. Nail ÜNSAL

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Rabia ÖLÇER

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

Rabia ÖLÇER

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran, 2009**

ÖZET

Bu çalışmada tiyenil oksazol ve tiyenil izoksazol moleküllerinin elektronik ve çizgisel olmayan optik özellikleri yoğunluk fonksiyonu teorilerinden Becke'nin üç parametrelili enerji fonksiyoneli (B3LYP) yaklaşımı kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalarda 6-311++G(2d,p) temel seti kullanılmıştır. Öncelikle moleküllerin geometrik optimizasyonları yapılarak, optimize geometride elektronik enerjileri, dipol momentleri, moleküler orbital enerji farkları (HOMO-LUMO), sıfır nokta enerjisi ve polarizabiliteleri, anizotropik polarizabiliteleri ve hiperpolarizabiliteleri hesaplanmıştır. Hesaplamalarda GAUSSIAN03W paket programı kullanılmıştır.

Bilim Kodu : 202.1.008
Anahtar Kelime : Tiyenil oksazol , Tiyenil izoksazol
Sayfa Adedi : 47
Tez Yöneticisi : Yrd. Doç. Dr. Akif ÖZBAY

**THEORETICAL INVESTIGATION OF ELECTRONIC AND NONLINEAR
OPTICAL PROPERTIES OF THIOPHENE MOLECULES**

(M. Sc. Thesis)

Rabia ÖLÇER

GAZI UNIVERSITY

INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

June, 2009

ABSTRACT

In this study, electronic and nonlinear optical (NLO) properties of thienyl oxazole and thienyl isoxazole molecules calculated by using Becke three parameters energy functional B3LYP hybrid approach within density functional theory. All calculations have been performed using 6-311++G(2d,p) basis set. Geometry optimization of molecules have been performed and at the optimized geometry their electronic energies, dipole moments, molecular orbital energy differences (HOMO-LUMO), static polarizabilities, anisotropic polarizabilities and static hyperpolarizabilities have been calculated. The calculations were studied via the GAUSSIAN03W.

Science Code : 202.1.008
Key Words : Thiophene, oxazole, isoxazole
Page Number : 47
Adviser : Asist. Prof. Dr. Akif ÖZBAY

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, her konuda ilgi ve desteğini eksik etmeyen, benimle bilgisini paylaşan danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Akif ÖZBAY ' a, her konuda engin tecrübesi ve yorumlarıyla bana yol gösteren, tez çalışmam sırasında yorum ve bilgilerini paylaşan, güler yüzü ve sevgisiyle hep beni çalışmaya yönlendiren sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Mehmet BAHAT'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim süresince maddi ve manevi her türlü desteği sağlayan, her zaman bana inanan, güvenen aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. TEMEL BİLGİLER.....	2
2.1. Moleküler Modelleme.....	2
2.1.1. Moleküler mekanik metotlar.....	3
2.1.2. Elektronik yapı metotları.....	4
2.2. Kuantum Mekanik Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi.....	7
2.1.3. Nükleer çekim fonksiyonu.....	9
2.1.4. Coulomb fonksiyonu.....	9
2.1.5. Hartree kinetik fonksiyonu.....	10
2.1.6. Fock değiş tokuş fonksiyonu.....	10
2.1.7. Thomas-Fermi kinetik fonksiyonu.....	11
2.1.8. Dirac değiş tokuş fonksiyonu.....	11
2.1.9. Vosko-Wilk-Nusair fonksiyonu.....	13
2.1.10. Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonu.....	14
2.1.11. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi.....	14

Sayfa

2.3. Temel Setler ve 6-311++G(2d,p) Temel Seti.....	16
2.4. Geometrik Optimizasyon.....	19
2.5. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinde Öz Uyumlu Alan Yöntemi.....	23
2.6. Çizgisel Olmayan Optik Özellikler.....	29
3. TİYENİL OKSAZOL VE TİYENİL İZOKSAZOL MOLEKÜLLERİNİN ELEKTRONİK VE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİKİNCELENMESİ.....	31
3.1. Materyal.....	31
3.2. Metot.....	34
3.3. Hesaplamalar.....	34
3.3.1. Elektronikenerjileri.....	35
3.3.2. Moleküler dipol moment.....	35
3.3.3. Çizgisel olmayan optik özellikler.....	39
3.3.4. Moleküler orbital enerji farkları (HOMOLUMO).....	40
4. SONUÇ.....	43
KAYNAKLAR.....	44
ÖZGEÇMİŞ.....	47

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Enerjinin türevlerinden hesaplanabilen moleküler özellikler.....	2
Çizelge 3.1. Tiyenil oksazol ve tiyenil izoksazol moleküllerinin B3LYP/631++G(2d,p) modeline göre elektronik enerjileri ve enerji farkları.....	36
Çizelge 3.2. Tiyenil oksazol ve tiyenil izoksazol moleküllerinin B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre moleküler orbital enerjileri farkları (HOMO-LUMO), polarizebiliteleri, anizotropik polarizebiliteleri ve hiperpolarizebiliteleri.....	38
Çizelge 3.3. Tiyenil oksazol ve İzoksazol moleküllerinin B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre dihedral açıları, bağ uzunlukları ve dipol momentleri.....	39
Çizelge 3.4. Oksazol, İzoksazol ve Tiyofen moleküllerinin farklı metodlarla hesaplanmış sonuçları.....	42

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1.İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı.....	20
Şekil 2.2.İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi.....	22
Şekil 2.3.SCF DFT metodu ile enerji hesabı ve geometrik optimizasyon iş akış diyagramı.....	28
Şekil 2.4.SCF yönteminde enerjinin yakınsaması.....	29
Şekil 3.1.Tiyenil izoksazol ve tiyenil oksazol moleküllerinin cis ve trans izomerleri.....	33
Şekil 3.2.Moleküle eklenen A=akseptör (alıcı) ve D=donor (verici) grupları.....	40

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
B3LYP	3 parametrelili 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	Molekölün toplam enerjisi
E^C	Korelasyon enerjisi
E_{B3LYP}	B3LYP enerjisi
E_e	Molekölün elektronik enerjisi
E_{B3LYP}^{XC}	B3LYP değiş tokuş ve korelasyon enerjisi
E_{LYP}°	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}^T

Thomas-Fermi kinetik enerjisi

E^{XC}

Değiş tokuş ve korelasyon enerjisi

E^V

Nükleer çekim enerjisi

F_{ij}

Kuvvet sabiti

g

Gaussian fonksiyonlar, gradyent vektörü

G

Kuvvet sabiti matrisi, Hessian

GAUSSIAN 03W

Gaussian 03w paket programı

HF

Hartree-Fock metodu

$\hat{H}$

Moleküler hamiltoniyen

V

Potansiyel enerji

ρ

Elektron yoğunluğu

ρ_α

 α spinli elektronların yoğunluğu

ρ_β

 β spinli elektronların yoğunluğu

μ

Dipol moment

ϕ_μ

Atomik orbital

ψ

Moleküler orbital, dalga fonksiyonu

α_{ort}

Ortalama polarizebilite

$\Delta\alpha$

Anizotropik polarizebilite

β

Hiperpolarizebilite

1. GİRİŞ

Teknolojide yaygın olarak kullanılan altı halkalı benzen, piridin, pirimidin, piridazin, vb moleküller ile beş halkalı tiyofen, furan, pirol gibi moleküller ve türevleri elektronik teknolojide ve ilaç sanayisinde, molekül ve polimer olarak kullanılmaktadır. Bir çok teknik cihazda, elektrokatalizde, moleküler elektronik aletlerin fabrikasyonunda, katı hal bataryalarda, kimyasal yoldan değiştirilmiş elektrotlarda, biyosensörlerde uygulama alanları vardır [1-3]. Bu çalışmada tiyofen molekülü ile C-C bağı yapan oksazol ve izoksazol moleküllerinden oluşan 12 tane tiyenil oksazol ve tiyenil izoksazol moleküllerinin 24 tane izomerinin birçok fiziksel özelliği teorik olarak incelenmiştir.

Tiyenil oksazol ve tiyenil izoksazol moleküllerinin geometrik optimizasyonları yapılarak elektronik enerjileri, dipol momentleri, moleküler orbital enerji farkları (HOMO-LUMO) ve statik polarizebilite, anizotropik polarizebilite ve statik hiperpolarizabiliteleri hesaplanmıştır. İncelenen bu fiziksel büyüklükler moleküler teknolojide kullanılmaktadır [1,2].

Tiyenil oksazoller tiyofen molekülünün ve oksazol molekülünün birbirlerine tek bağ ile bağlanmalarından oluşur. Bu tür moleküllerde molekülün denge durum geometrisi birçok faktör tarafından belirlenir. Denge durumunu karakterize eden fiziksel büyüklük, tek bağ etrafındaki iki molekülün birbirine göre konumlarıdır. Bu, tek bağ etrafındaki burulma açısı ile belirlenir. Denge durumundaki burulma açısını belirleyen faktörler:

1. Tiyofen ve oksazol molekülleri arasındaki π elektronlarının delokalizasyonu.
2. Tek bağ etrafındaki halkalarda orto atomları arasındaki sterik etkileşme.

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

2. TEMEL BİLGİLER

2.1. Moleküler Modelleme ve Moleküler Modellemede Kullanılan Metotlar

Moleküler modelleme; bir molekülün özelliklerinin fizik yasalarından hareketle bilgisayarla hesaplanmasıdır. Bu alanda çalışanlar genellikle bir metot geliştirmezler, daha çok var olan metotları kullanırlar.

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

a) Moleküler Mekanik Yöntemler

b) Elektronik Yapı Hesabına dayanan yöntemler; ab initio yöntemler ve yarı deneysel (semiempirical) moleküler orbital yöntemleridir.

Çizelge 2. 1. Enerjinin türevlerinden hesaplanabilen moleküler özellikler [4,5]

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
$\partial^2 E_e / \partial R_i \partial \epsilon_\alpha$	Birincil hiperpolarizabilite, dipol momet türevleri, harmonik yaklaşımda İnfrared şiddeti
$\partial^3 E_e / \partial R_i \partial \epsilon_\alpha \partial \epsilon_\beta$	Kutuplanabilirlik türevleri, harmonik yaklaşımda Raman şiddeti

Çizelge 2.1. de E_e toplam elektronik enerjiye, R atomik koordinatlara, ε elektrik alan bileşenine karşılık gelmektedir [7].

2.1.1. Moleküler mekanik yöntemler:

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

1-Kimyasal bağlarla bağlanmış atomlar arası etkileşimler

- a) Bağ gerilmesi
- b) Açı bükülmesi
- c) Burulma
- d) Düzlem dışı açı bükülmesi

2-Kimyasal bağlarla birbirine bağlanmamış atomlar arası etkileşimler

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

olarak sınıflandırılabilir.

Bu etkileşimlerin dışında moleküldeki bağlar ve açılar birbirinden bağımsız olmadıklarından bir gerilme, bükülme veya burkulma hareketi komşu bağlara ve bağ açlarına da bağlıdır. Bu tür çiftlenim ile oluşan etkileşimler burulma-bükülme, gerilme-bükülme, bükülme-bükülme gibi bağımlı etkileşimlerdir.

Atomlar arası etkileşmelerin her biri potansiyel enerji ile tanımlanır. Molekülün toplam potansiyel enerjisi bu etkileşmelere karşılık gelen potansiyel enerjilerin toplamıdır. Moleküler mekanik veya Kuvvet alanı yaklaşımında (Force Field Method) moleküler enerji;

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

İle verilir. Burada E_{str} : gerilme enerjisi, E_{bend} : bükülme enerjisi, E_{tors} : burkulma enerjisi, E_{vdw} : Van der Waals enerjisi, E_{el} : elektrostatik enerjisi, E_{cross} : etkileşme enerjisidir.

Moleküler mekanik yöntemlerin kodlandığı AMBER ve CHARMM gibi paket programlar vardır. Bu programlar bir kimyasal sistemdeki atomlar arasındaki etkileşmeleri klasik fizik kuralları ile tanımlar. Bu programlar oldukça hızlıdır ve temel haldeki bir sistemin enerjisini tam olarak hesaplayabilirler [5-7].

2.1.2. Elektronik yapı hesabına dayanan yöntemler: Ab initio ve Yarı deneysel (semiempirical) yöntemler

Elektronik yapı hesabına dayanan moleküler orbital yöntemleri kuantum fiziksel yasalarını kullanır. Kuantum mekaniği, bir molekülün enerjisini ve diğer büyüklüklerini Schrödinger denkleminin çözümü ile mümkün kılar. Kuantum mekaniksel metotlar ve yarı deneysel metotlar bir molekülün enerjisini ve fiziksel büyüklüklerini Schrödinger denklemini çözerek elde eder.

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

Schrödinger denkleminin yalnızca hidrojene benzer iyonlar için tam olarak çözümü yapılabilir. Fakat ikiden fazla elektrona sahip kuantum mekaniksel sistemler için Schrödinger denkleminin tam olarak çözümü mümkün değildir.

Birden fazla elektrona sahip kuantum mekaniksel sistemler için Ab initio metodları ve yarı deneysel metotlar olmak üzere iki ana sınıfta toplanmıştır.

Ab initio metodlar

Ab initio moleküler orbital yöntemleri; kuantum mekaniksel temellere dayanır ve bu yöntemlerle moleküler yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Ab initio ilgilenilen molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fiziksel sabitler hariç deneysel değerler kullanmaz [5]. Hesaplama süresi moleküler mekanik yöntemlere göre çok daha fazladır. Hesaplama süresi, molekül ya da moleküler sistemin içerdiği elektron sayısına bağlıdır. Ab initio hesaplama yöntemlerinden bazıları: Hartree-Fock (HF) metodu, DFT metodunun bazı varyantları örneğin BLYP, ikinci mertebeden Möller-Plesset pertürbasyon teorisi (MP2) vb.. Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler ile hesaplama yapan GAUSSIAN98W/03W, CADPAC, HONDO, Q-CHEM, HYPERCHEM, TURBOMOL gibi paket programların tamamında değişik mertebelerden analitik türevler kullanılır.

Yarı deneysel hesaplama metotları

Ab initio moleküler orbital yöntemleri gibi yarı deneysel elektronik yapı yöntemleride kuantum mekaniksel esaslara dayanır. Bu yöntemlerde, moleküler özelliklerin deneysel değerlere yakın sonuçlar vereceği parametreler kullanılır. Etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplama süresi ab initio yöntemlerin hesaplama süresi ile karşılaştırılamayacak kadar azdır. Çok küçük sistemler için kullanılabileceği gibi büyük moleküler sistemler için de kullanılabilir.

Yarı deneysel elektronik yapı metodlarından bazıları Austin model1(AM1), PM2,CNDO vb..

Bu metodlar MOPAC ve AMPAC gibi çeşitli paket programlarında kodlanmıştır. Ab initio ve semiempirical moleküler orbital yöntemlerin her ikisi de orbitalleri hidrojen benzeri orbitaller olarak tanımlar. Dalga fonksiyonlarında Slater ve Gaussian tipi orbitaller kullanılır.

Bir sistemin değişim (variation) yöntemi ile hesaplanması aşağıdaki basamakları içerir:

- a) Sistem için bir Hamiltoniyen (H) yazılır,
- b) Değişken parametreler içeren bir dalga fonksiyonu (Ψ) seçilir,
- c) Enerji minimumlaştırılır.

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

$$\Psi = \sum_{\nu} c_{\nu} \phi_{\nu} \quad (2.3)$$

Schrödinger denklemi çözülür. Burada H tek elektron işlemcisidir.

Moleküllerin kuvvet alanlarının ve titreşim spektrumlarının kuantum mekaniksel yöntemlerle hesaplanması P. Pulay'ın 1969'daki klasik çalışmasına dayanır. Bu çalışmada Pulay 'kuvvet' veya 'gradyent' metodu denilen metodu önermiştir. Metot çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi bir yaklaşımdır. Pulay'ın temel katkısı enerjinin nükleer koordinatlara göre birinci türevinin (atomlara etki eden kuvvetler, gradyent) ab initio metotlarda analitik olarak elde edilebileceğini göstermesi ve Hartree-Fock metodu için elde edilmiş olmasıdır. İkinci ve daha üst mertebeden analitik türevlerin elde edilmesi kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri için gerçek bir devrim olmuştur.

Kuantum mekaniksel metotlardan Hartree-Fock (HF), yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT), için 1970-1980'li yıllarda enerji ifadesinin 1. ve 2. analitik türevleri alınarak spektroskopik büyüklüklerin hesabı için kullanılmışlardır. Birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon yapılır. İkinci türevler bize kuvvet sabitini dolayısıyla titreşim frekanslarını verir. Infrared (IR) şiddetleri ise dipol momentlerin türevinden bulunur [5-7].

2.2. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

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

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

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.4)$$

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

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

Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak kapalı formda,

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.5)$$

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 arasındaki etkileşim enerjisidir. Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrikliğinden dolayı ortaya çıkar.

Korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Bu enerjilerin büyüklükleri hakkında bir fikir edinmek için Ne atomunun enerjilerini verebiliriz. Atomik birimler cinsinden Ne atomunun hesaplanmış enerjileri: $E_e = -129.4$, $E^T = 129$, $E^V = -312$, $E^J = 66$, $E^X = -12$, $E^C = -0.4$ atomik birim (hartree) dir. (1 hartree (H) = -27.192 eV dur) [6,8].

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

Yoğunluk fonksiyonu teorisinde sıkça kullanılan üç temel kavramın tanımı aşağıda olduğu gibidir.

- (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 nötralize edecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealize edilmiş bir modeldir. Klasik DFT modellerinde enerji ifadeleri elde edilirken elektron dağılımının V hacimli bir küp içinde olduğu ve

elektron yoğunluğunun $\rho = n/V$ ile verildiği ve sistemde n , $V \rightarrow \infty$ olduğu varsayımı yapılmıştır yani ρ sabit kabul edilmiştir.

(3) Fonksiyonel: Bağımsız x değişkenine bağımlı değişkene fonksiyon denilir ve $f(x)$ ile gösterilir. Bir F fonksiyonu $f(x)$ ' e bağımlı ise bu bağımlılığa fonksiyonel denilir ve $F[f]$ ile gösterilir [5,8]. Fonksiyonel kavramı yerine fonksiyon kavramı tercih edilecek fakat sembol gösterimi olduğu gibi kullanılacaktır. Örneğin Coulomb fonksiyoneli yerine Coulomb fonksiyonu veya Coulomb enerjisi ifadeleri kullanılacaktır. $E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC}$ ile verilen enerji fonksiyonlarını (fonksiyonelleri) daha detaylı inceleyecek olursak, aşağıdaki fonksiyonları kullanmamız gerekir.

2.2.1. Nükleer çekim fonksiyoneli

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

$$E^V = -\sum_a^N Z_a \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} d\vec{r} \quad (2.6)$$

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

2.2.2. Coulomb fonksiyoneli

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

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.7)$$

ifadesi ile verilir.

2.2.3. Hartree kinetik fonksiyoneli

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

$$E_{H28}^T = -\frac{1}{2} \sum_i^n \int \psi_i(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.8)$$

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

2.2.4. Fock değiş tokuş fonksiyoneli

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

$$E_{F30}^X = -\frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n \iint \frac{\psi_i(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.9)$$

Burada ψ_i antisimetrik dalga fonksiyonudur ve birim dönüşümünde invaryanttır.

2.2.5. Thomas-Fermi kinetik fonksiyoneli

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

$$E_{TF27}^T = \frac{3}{10} (6\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.10)$$

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.

2.2.6. Dirac değiş tokuş fonksiyoneli

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

$$E_{D30}^X = E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.11)$$

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

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

DFT' de toplam enerji, yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak verilmektedir.

$$E[\rho] = E^T[\rho] + E^V[\rho] + E^J[\rho] + E^{XC}[\rho] \quad (2.12)$$

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

$$E^{XC}[\rho] = \int f[\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha(\vec{r}), \nabla\rho_\beta(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (2.13)$$

Burada ρ_α ; α spin yoğunluğunu, ρ_β ; β spin yoğunluğunu ve 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.

$$E^{XC}[\rho] = E^X[\rho] + E^C[\rho] \quad (2.14.1)$$

$$E^X[\rho] = E_\alpha^X[\rho_\alpha] + E_\beta^X[\rho_\beta] \quad (2.14.2)$$

$$E^C[\rho] = E_{\alpha\alpha}^C[\rho_\alpha] + E_{\beta\beta}^C[\rho_\beta] + E_{\alpha\beta}^C[\rho_\alpha, \rho_\beta] \quad (2.14.3)$$

Her üç terimde yine elektron yoğunluğunun fonksiyoneliidir. Yukarıdaki eşitlik 2.14.1 ve 2.14.2 eşitliğinin sağındaki ilk terim değiş tokuş fonksiyoneli, ikinci terim ise korelasyon fonksiyoneli adını alır. Her iki fonksiyonelde iki kısma ayrılır: yerel (lokal) fonksiyoneller sadece elektron yoğunluğu ρ 'ya bağımlı, gradyent düzeltmeli fonksiyoneller ise hem ρ 'ya hem de gradyenti $\vec{\nabla}\rho$ 'ya bağımlıdır.

Değiş tokuş enerjisi ve korelasyon enerjisi ile ilgili ifadelere daha detaylı olarak bakacak olursak yerel değiş tokuş fonksiyoneli şöyle verilmektedir.

$$E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.15)$$

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

$$E_{Becke88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3\bar{r} \quad (2.16)$$

Burada $x = \rho^{-4/3} |\bar{\nabla}\rho|$, γ ise asal gaz atomlarının bilinen değiş tokuş enerjilerine en uygun şekilde bir parametredir ve Becke tarafından 0.0042 Hartree olarak bulunmuştur. Becke fonksiyoneli yerel (lokal) LDA değiş tokuş fonksiyoneline bir düzeltilmedir ve LDA fonksiyoneli nin eksikliklerinin çoğunu düzeltilmektedir [11].

2.2.7. Vosko Wilk Nusair fonksiyoneli

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

$$\mathcal{E}_{VWN}^C(r_s) = A \left\{ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{\square} \tan^{-1} \frac{\square}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x-x_0)}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{\square} \tan^{-1} \frac{\square}{2x+b} \right] \right\} \quad (2.17)$$

İfadesi ile verilmektedir. Bu ifadede kullanılan kısaltmalar ise, $\frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{\rho_r}$, $x = r_s^{1/2}$, $X(x) = x^2 + bx + c$, $\square = (4c - b^2)$ ifadeleri ile verilmektedir. Bu ifadedeki sabitlerin değerleri ise, $A = 0.0621814$, $x_0 = -0.409286$, $b = 13.0720$, $c = 42.7198$ olarak verilmektedir. Tüm sistemin VWN korelasyon enerjisi,

$$E_{VWN}^C = \int \rho(\bar{r}) \mathcal{E}_{VWN}^C d\bar{r} \quad (2.18)$$

ifadesi atom ve moleküllerde korelasyon enerjisini yaklaşık iki kat fazla vermektedir [8,12].

2.2.8. Lee Yang Parr korelasyon fonksiyoneli

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

$$E_C^{LYP} = -a \int \frac{4}{1 + g\rho^{-1/3}} \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{\rho} \left\{ \rho_\alpha \rho_\beta \left[2^{1/3} C_F (\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3}) + \left(\frac{47}{18} - \frac{7}{18} \delta \right) |\nabla \rho|^2 - \left(\frac{5}{2} - \frac{1}{18} \delta \right) (|\nabla \rho_\alpha|^2 + |\nabla \rho_\beta|^2) \right] \right. \\ \left. - ab \left[w - \frac{2}{3} \rho^2 |\nabla \rho|^2 + \left(\frac{2}{3} \rho^2 - \rho_\beta^2 \right) |\nabla \rho_\alpha|^2 \right] \right\} \left[-\frac{\delta - 11}{9} \left(\frac{\rho_\alpha}{\rho} |\nabla \rho_\alpha|^2 + \frac{\rho_\beta}{\rho} |\nabla \rho_\beta|^2 \right) \right] \quad (2.19)$$

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

$$a = 0.04918, b = 0.132, c = 0.2533, g = 0.349$$

ile verilmektedir. LYP korelasyon enerjisi He atomunun verilerinden türetilen 4 tane parametre içermektedir. LYP korelasyon enerjisi modeli atom ve moleküllere uygulandığında VWN modelinden çok daha iyi sonuç vermektedir; ancak hala tam olmadığı görülmüştür. [13,14].

2.2.9. B3LYP karma yoğunluk fonksiyoneli teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermemiş ve korelasyon enerjilerini hesaplayamamış ancak kinetik enerji için uygun bir ifade vermiştir. Saf DFT modellerinin ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi vermesi nedeni ile tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT modelleri yerine bu modellerin her ikisinin de enerji ifadelerinin toplam elektronik

enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu karma (hibrit) modeller üretilmiştir. Bu modeller; toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri v.b. çoğu büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır.

Literatürde sıkça kullanılan enerji fonksiyonellerinin birçoğu aşağıda verilmiştir.

Kinetik enerji fonksiyonelleri: H28, TF27 , ...

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

Korelasyon enerjisi fonksiyonelleri : LYP , VWN,

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

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (2.20)$$

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

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1\Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (2.21)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada C_0 , C_1 ve C_2 katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir ve değerleri sırası ile 0.2, 0.7, 0.8 dir. Dolayısı ile B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerjisi ifadesi,

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.22)$$

olarak elde edilir [15].

Değiş tokuş ve korelasyon enerjileri ile ilgili ifadelerin tam olmaması nedeniyle bu enerjiler ile ilgili olarak DFT modelinde atomik ve moleküler sistemlerde daha iyi sonuç verecek fonksiyoneller ile ilgili çalışmalar literatürde yoğun olarak devam etmediğini vurgulamak gerekir [5,8].

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

Moleküler bir orbital, atomik orbitallerin çizgisel toplamı olarak yazılabilmektedir. Bir molekül orbital; moleküllerin atomlardan oluşması ve aynı cins atomların farklı cins moleküllerde benzer özellikler göstermeleri nedeni ile atomik orbitallerin çizgisel toplamı olarak yazılabilir. Bu kısımda hesaplamalarda kullanılan atomik setler ile ilgili temel bilgiler yer almaktadır.

ψ_i moleküler orbital ile ϕ_μ atomik orbitali arasındaki bağıntı;

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_\mu \quad (2.23)$$

ifadesi ile verilir. Burada $C_{\mu i}$ moleküler orbital katsayıları, ϕ_μ atomik orbitallerini ise temel fonksiyonlar olarak isimlendirebiliriz. Temel fonksiyonlar;

$$g(\alpha, \vec{r}) = c x^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (2.24)$$

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.

$$g_s(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha^2} \quad (2.25)$$

$$g_y(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} y e^{-\alpha^2} \quad (2.26)$$

$$g_{xy}(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3} \right)^{1/4} x y e^{-\alpha^2} \quad (2.27)$$

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

$$\phi_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (2.28)$$

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

Bütün bunların sonucu olarak bir moleküler orbital;

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

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

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

Örneğin;

$$H : 1s$$

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

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

Örneğin;

$$H : 1s, 1s'$$

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

Burada işaretli ve işaretsiz 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 (H) p orbitali de göz önüne alınmış ise bu durumda temel setler $6-31G^{**}(6-31G(d, p))$ olarak gösterilir.

Kullandığımız temel setlerde $6-311++G(2d, p)$ ifadesinin anlamı; 6 rakamının anlamı, dolu (core) orbitaller için altı tane Gaussian tipi orbital kullanıldığını; 311 ise valans orbitallerinin üçe ayrıldığını belirtir, ++ sembolü ise hidrojen ve periyodik

tablonun II. sıra elementleri için polarizasyon fonksiyonunun kullanıldığını belirtir. $(2d, p)$ ise d ve p orbitallerinin dikkate alındığını belirtir [5,6,16].

2.4. Geometrik Optimizasyon

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

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

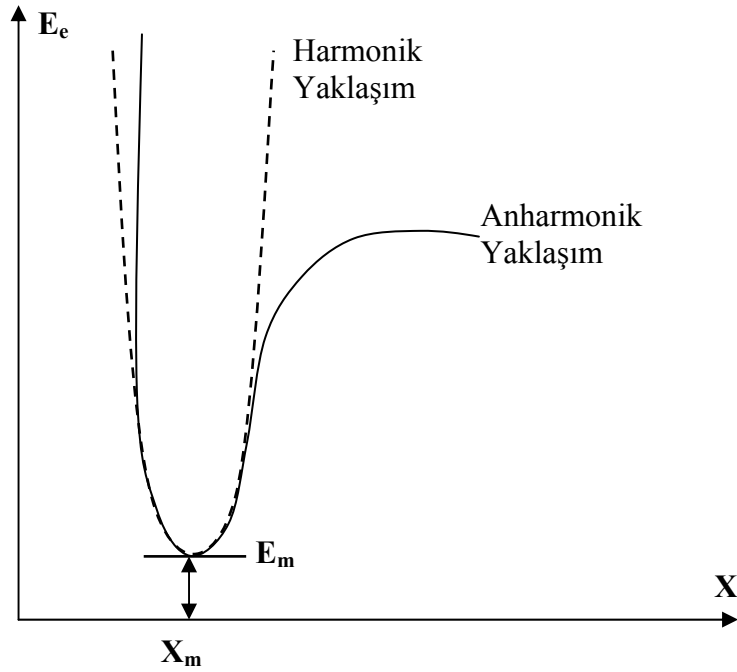
Bir molekül için potansiyel enerji eğrilerini veya yüzeyini bilirse denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilir. İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 2.2' deki gibi verilebilir. Şekilde minimum enerjili nokta E_m ve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

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

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

$$\frac{d^2 E}{dx^2} = G \equiv k \quad (2.31)$$

ifadesi ile verilir.



Şekil 2.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı [5]

Çok boyutlu problemlerde genelleştirilmiş Hooke yasası şöyle yazılabilir,

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

veya

$$E = E_m + \frac{1}{2} \left(\begin{bmatrix} x_1 - x_1^m \\ x_2 - x_2^m \\ \vdots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_2 - x_2^m \\ \vdots \end{bmatrix} \right) \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots \\ & G_{22} & \dots \\ & & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 - x_1^m \\ x_2 - x_2^m \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (2.33)$$

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

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots\dots \\ & \frac{\partial^2 E}{\partial x_2^2} & \dots\dots \\ \cdot & \dots\dots & \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots\dots \\ & G_{22} & \dots\dots \\ & & \dots\dots \end{bmatrix} \quad (2.34)$$

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

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

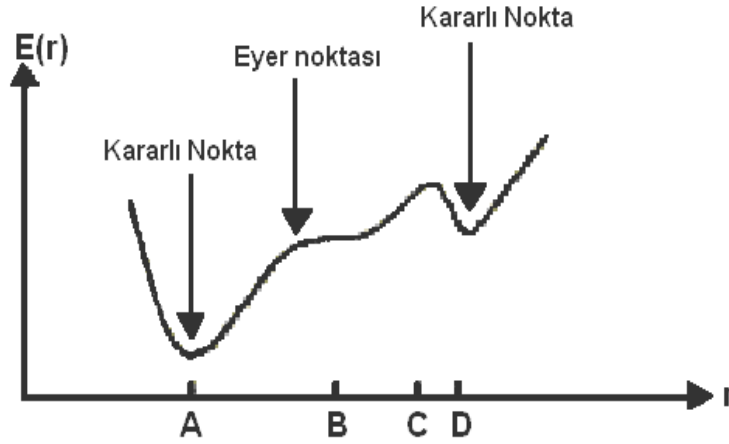
İkinci aşamada ise gradyent vektörünün sıfır olduğu noktaları bulmaktır.

$$\langle g | = (0, 0, \dots) \quad (2.36)$$

Görüldüğü 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 2.3). Bu maksimumların ve minimumların özellikleri ve anlamları oldukça önemlidir.

Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar sistemin dengede olduğunu gösterir. 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" adı verilir. Eyer noktaları iki denge yapısı arasındaki geçiş yapısına karşılık gelir.



Şekil 2.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi

Geometri optimizasyonları genellikle potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırır, bu münasebetle moleküler sistemlerin denge yapılarını tahmin eder. Optimizasyon aynı zamanda geçiş yapılarını da araştırır. En düşük enerjili minimumu bulmaya minimizasyon denir. Bundan böyle optimizasyon dediğimizde minimizasyondan bahsediyor olacağız.

Minimumlarda ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi yani gradyent sıfırdır. Kuvvet gradyentin negatiftir; bu nedenle bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyent vektörü g 'nin sıfır olduğu noktaya " kararlı noktalar" denilir. Başarılı geometri optimizasyonlarının tümü kararlı 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 gibi, 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 Hessiani 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. Optimizasyonu yapılan hesaplamalar matris yapısı ile ifade edilir. Bu sayede hem hesaplamalar kolaylaşır hem de birçok fiziksel özellikler kolaylıkla elde edilebilir [4-6,17].

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

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

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.37)$$

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

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

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (2.38)$$

Toplam elektron yoğunluğu ise aşağıdaki şekilde verilir.

$$\rho = \sum_i^n |\psi_i|^2 \quad (2.39)$$

Eş.2.39 ve Eş.2.40' ın kombinasyonundan elektron yoğunluğu temel setlere bağlı ifadesi,

$$\rho = \sum_{\mu}^N \sum_{\nu}^N \sum_i^N c_{\mu i} c_{\nu i} \phi_{\mu} \phi_{\nu} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_{\mu} \phi_{\nu} \quad (2.40)$$

olarak elde edilir. Burada

$$\rho_{\mu\nu} = \sum_i c_{\mu i} c_{\nu i} \quad (2.41)$$

ile verilmekte olup, bu yoğunluk matrisi olarak bilinir. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi ise,

$$E^{XC} = \int f(p(\vec{r}), \vec{\nabla} p(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.42)$$

İfadesi ile verilmektedir. Bu enerjiye karşılık gelen değiş-tokuş ve korelasyon potansiyeli,

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

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

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

Burada $p^x = \partial p / \partial x$ kısaltması yapılmıştır. $E^{XC}[p]$ biliniyor ise; bu ifade kolaylıkla hesaplanabilir.

$$\hat{F}_{KS}\psi_i = \varepsilon_{i,KS}\psi_i \quad (2.45)$$

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

Burada Kohn-Sham operatörü $\hat{F}_{KS}$ olarak bilinir. Eş.2.37' deki her bir enerji, yerine yazılıp $c_{\mu i}$ bilinmeyen katsayılarına göre minimize edilip düzenlendiğinde aşağıdaki denklem seti elde edilir.

$$\sum_v^N (F_{\mu v} - \varepsilon_i S_{\mu v}) c_{vi} = 0 \quad (2.46)$$

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

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

Kohn-Sham operatörü, Fock tipi bir matris olarak,

$$F_{\mu v} = H_{\mu v}^{core} + J_{\mu v} + F_{\mu v}^{XC} \quad (2.48)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada,

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

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

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

ifadesi ile verilmektedir. Kohn-Sham operatörünün değiş-tokuş ve korelasyon kısmı ise aşağıda şekilde ifade edilir,

$$F_{\mu\nu}^{XC\alpha} = \int \left[\frac{\partial f}{\partial \rho_\alpha} \phi_\mu \phi_\nu + \left(2 \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\alpha}} \cdot \nabla \rho_\alpha + \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\beta}} \cdot \nabla \rho_\beta \right) \cdot \nabla (\phi_\mu \phi_\nu) \right] d\vec{r} \quad (2.51)$$

ifadesi ile verilir. Benzer şekilde $F_{\mu\nu}^{XC\beta}$ de yazılabilir. Bu matris elemanları ile Eş.2.44'daki ν^{XC} potansiyel ifadesi özdeştir.

Bu ifadeler aşağıda verilen iteratif (ardıl) öz uyumlu alan yöntemi ile çözülür.

Bu çözümün sonucunda; Eş.2. 37' den elektronik enerji ifadesi,

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

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

İlgili molekülün enerjisi ve geometrik parametreleri DFT modelinde SCF yöntemi ile hesaplanır. Bu yöntemin işleyişi ise şu şekilde olmaktadır.

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

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

Tahmini enerji ifadesi hesaplanır (Eş.2.52).

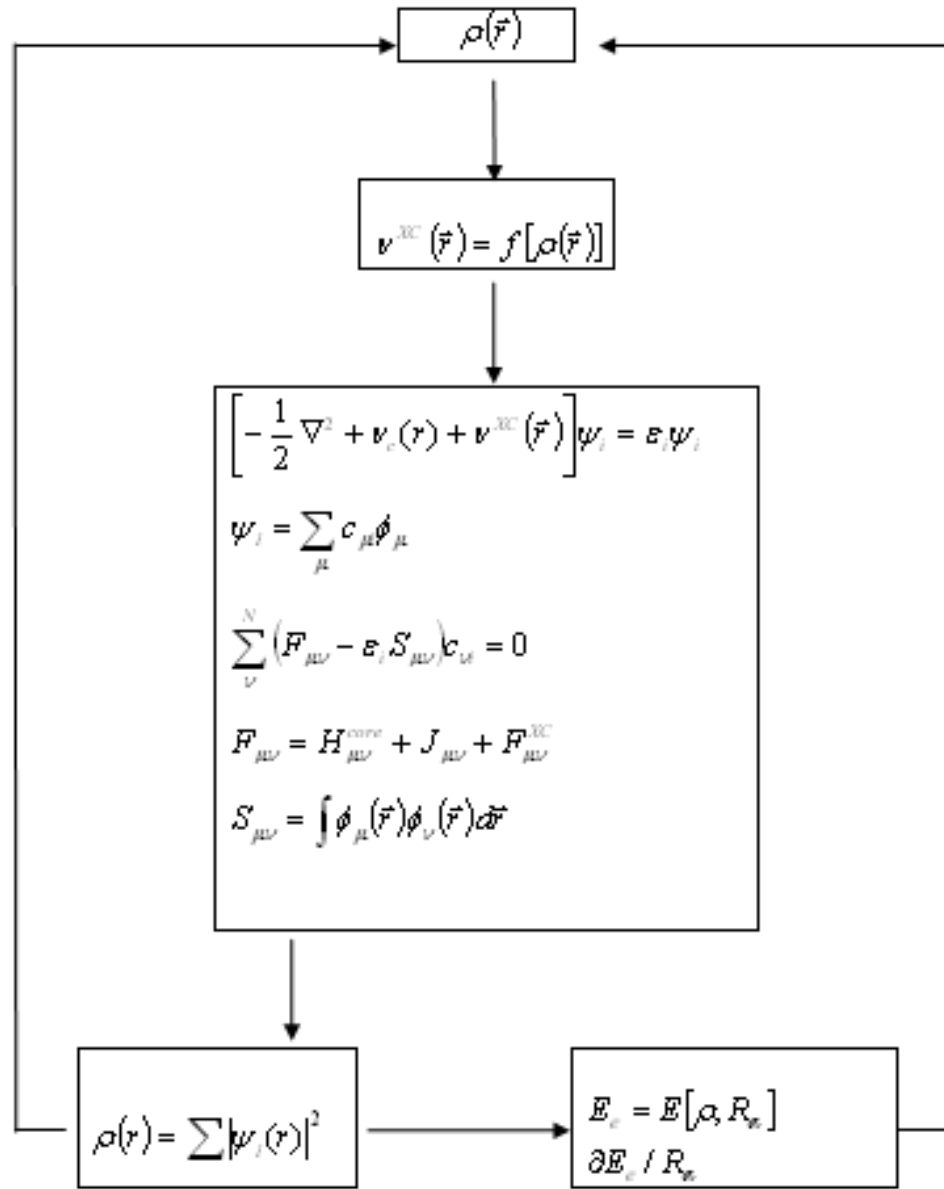
$S_{\mu\nu}, H_{\mu\nu}^{core}, J_{\mu\nu}, F_{\mu\nu}^{XC}$ hesaplandıktan sonra $F_{\mu\nu}$ hesaplanır (Eş.2.46 ve Eş.2.51).

Eş.2.46' daki karakteristik denklemden ε_i ve c_{vi} hesaplanır. Bu hesaplamaların en önemli aşamalardan biri budur.

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

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

Bu işlemin iş akış diyagramı Şekil 2.3' de ana hatları ile verilmiştir. Örnek olarak enerjinin yakınsamasını göz önüne alalım; hesaplanan enerji değerleri arasındaki fark kabul edilebilir bir toleransta birbirine yakın ise hesaplama işlemi yani SCF iterasyonu durdurulur.



2.6. Çizgisel Olmayan Optik Özellikler

Organik materyaller hızlı bilgi erişimi ve optiksel depolama uygulamaları için önemli materyallerdir. Çizgisel olmayan organik materyaller, içerisinde ışık dalgalarının etkileşebildiği materyallerdir. Organik materyallerde optik özellikler polarizebilite ile belirlenir. Bir atom veya molekülün polarizebilitesi, çekirdek ve elektronların kararlı durumlarından ne kadar kolayca yer değiştirebildiklerinin bir ölçüsüdür.

Bir atom veya molekülde kolaylıkla yer değiştiren elektronlar çekirdekten en uzakta olan valans elektronlarıdır. Bu nedenle valans elektronlarının polarizebiliteye çok büyük katkısı vardır.

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

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

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.

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 molekülün 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 [1,2].

Çizgisel olmayan optik özellikler hesaplanırken; ortalama statik polarizebilite için,

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{ii} + \alpha_{jj} + \alpha_{kk}) \quad (2.54)$$

anizotropik polarizebilite için

$$\Delta\alpha = \frac{1}{2}[(\alpha_{ii} - \alpha_{jj})^2 + (\alpha_{ii} - \alpha_{kk})^2 + (\alpha_{jj} - \alpha_{kk})^2]^{1/2} \quad (2.55)$$

ve toplam statik hiperpolarizebilite için ise

$$\beta_{top} = [(\beta_{iii} + \beta_{ijj} + \beta_{ikk})^2 + (\beta_{jjj} + \beta_{jkk} + \beta_{jii})^2 + (\beta_{kkk} + \beta_{kii} + \beta_{kjj})^2]^{1/2} \quad (2.56)$$

ifadeleri kullanılmıştır.

3. TİYENİL OKSAZOL VE TİYENİL İZOKSAZOL MOLEKÜLLERİNİN ELEKTRONİK VE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ

3.1. Materyal

Tiyofen molekülü ile oksazol ve izoksazol moleküllerinin birbirlerine C-C bağı ile bağlanmaları sonucu 12 tane tiyenil oksazol ve tiyenil izoksazol molekülü oluşmaktadır. Bu moleküllerin 24 tane izomeri vardır. Bu çalışmada tiyenil oksazol ve tiyenil izoksazol moleküllerinin yapısal, elektronik ve çizgisel olmayan optik özellikleri teorik olarak yoğunluk fonksiyonu teorisi varyantlarından 3 parametrelili Becke, Lee, Yang ve Parr (B3LYP) fonksiyonelinin 6-311++G(2d,p) temel seti ile kullanılmasıyla yani B3LYP / 6-311++G(2d,p) modeli ile hesaplanmıştır.

Tiyofen, oksazol ve izoksazol moleküller 5 üyeli heterohalkalı aromatik organik moleküllerdir. Son zamanlarda yapılan bilimsel çalışmalarda, organik bileşikler içeren heteroaromatik sistemler; çizgisel olmayan optiksel özelliklerin davranışlarını ve fotonik teknoloji içerisinde önemli bir role sahiptir [18-23]. Beş üyeli hetero sistemler uzun yıllardan beri çalışılmaktadır. Ayrıca bunların değişik yapıları, aromatikleri ve reaktiviteleri oldukça kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır.

Tiyofen ve türevlerinin, birçok teknik cihazda, potansiyel uygulamalarından dolayı elektrokatalizde, moleküler elektronik aletlerin fabrikasyonunda, katı hal bataryalarda, kimyasal yollardan değiştirilmiş elektrotlarda, biyosensörlerde uygulama alanları vardır. Tiyenil oksazol ve tiyenil izoksazol molekülleri ve bazı türevleri yeni moleküllerin sentezlenmesinde kullanılmaktadır [24-26].

İzoksazol molekülü (C_3H_4NO), beş halkalı olan, üç karbon atomu, bir oksijen atomu komşuluğuna bir azot atomunun bağlanmasından oluşan bir azoldür. Oksazol

molekölü (C_3H_4NO), beş halkalı olan, üç karbon atomu, bir oksijen atomu komşuluğunda olmayan bir azot atomunun bağlanmasından oluşan bir azoldür.

Tiyofen, oksazol, izoksazol ve furan gibi basit aromatik bileşiklerin yapısal, elektronik ve çizgisel olmayan optik özellikleri birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır [19,20,27,28]. Fakat tiyofen ile oksazol ve izoksazol moleküllerinin C-C bağı yaparak oluşturdukları tiyenil oksazol ve tiyenil izoksazol moleküllerinin fiziksel özellikleri literatürde incelenmemiştir

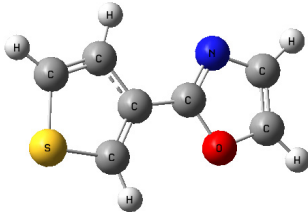
Bu çalışmada, tiyenil oksazol ve tiyenil izoksazol moleküllerinin geometrik optimizasyonları yapılarak yapısal parametreleri, elektronik özellikleri ve çizgisel olmayan optik özellikleri teorik olarak B3LYP/6-311++G(2d,p) modeli ile hesaplanarak incelenmiştir. İncelenen bu fiziksel büyüklükler moleküler teknolojiye kullanılmaktadır.

Bu çalışmada incelenen 12 adet tiyenil oksazol ve tiyenil izoksazol molekülleri Şekil 3.1’de gösterilmiştir.

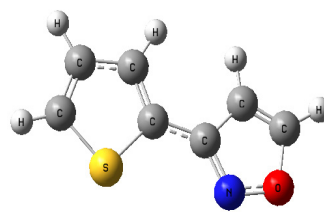


Şekil 3.1. Tiyenil izoksazol ve tiyenil oksazol moleküllerinin cis ve trans yapıları

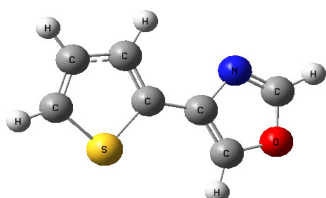
1. 2-(3-tiyenil) oksazol



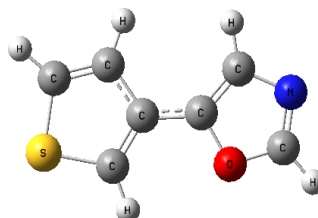
2. 3-(2-tiyenil) izoksazol



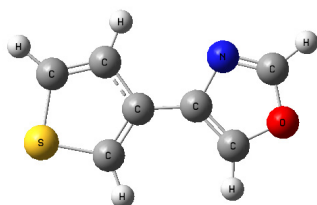
3. 4-(2-tiyenil) oksazol



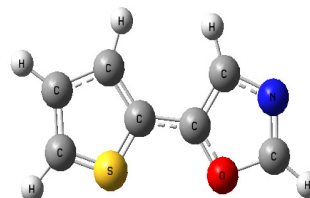
4. 5-(3-tiyenil) oksazol



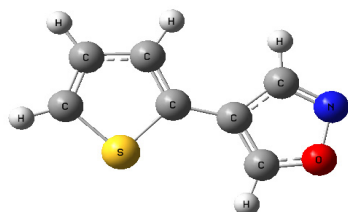
5. 4-(3-tiyenil) oksazol



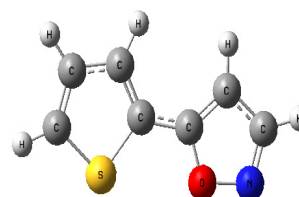
6. 5-(2-tiyenil) oksazol



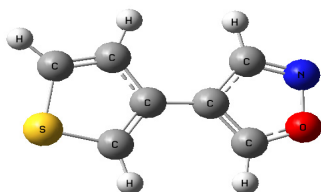
7. 4-(2-tiyenil) izoksazol



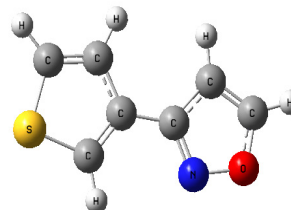
8. 5-(2-tiyenil) izoksazol



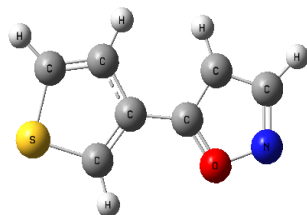
9. 4-(3-tiyenil) izoksazol



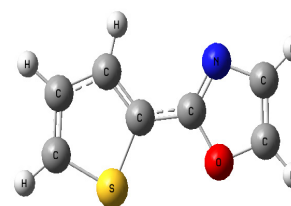
10. 3-(3-tiyenil) izoksazol



11. 5-(3-tiyenil)izoksazol



12. 2-(2-tiyenil)oksazol



3.2. Metod

Tiyenil oksazol ve tiyenil izoksazol moleküllerinin öncelikle geometrik optimizasyonu yapılmıştır, sonra çizgisel olmayan optik özellikleri hesaplanmıştır.

Hesaplamalarda Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)'nin B3LYP fonksiyoneli kullanılmıştır. Tüm yapısal parametrelerin ve çizgisel olmayan optik özelliklerin hesaplanması B3LYP metodu ve 6-311++G(2d,p) temel seti kullanılarak bunların kodlandığı GAUSSIAN03W paket programının Windows XP işletim sistemiyle çalışan kişisel bir bilgisayarda çalıştırılması ile yapılmıştır [29].

3.3. Hesaplamalar

Tiyenil oksazol ve tiyenil izoksazol moleküllerinin geometri optimizasyonları yapılarak optimize geometride fiziksel özellikleri hesaplanmıştır.

Yapısal Parametreler:

- Denge durum açısı (Dihedral açısı)
- İki halka arasındaki C-C tekli bağ uzunluğu

Elektronik büyüklükler:

- Elektronik enerji
- Dipol moment
- Moleküler orbital enerjileri farkı (HOMO-LUMO)

Çizgisel olmayan optik özellikler:

- Polarizebilite

- Anizotropik polarizebilite
- Hiperpolarizebilite

Titreşimsel özelliklerden sıfır nokta enerjiside hesaplanmıştır. Hesaplanan bu fiziksel büyüklükler izleyen alt bölümlerde tartışılmıştır.

3.3.1. Elektronik enerji

Tiyenil oksazol ve tiyenil izoksazol moleküllerinin B3LYP/6-311++G(2d,p) metodu ile geometrik optimizasyonları hesaplanmıştır. Elde edilen değerlerden moleküllerin enerjileri ve enerji farkları hesaplanmıştır.

3.3.2. Moleküler dipol moment

Dipol moment, $e \times d$ olarak ifade edilir; burada e , elektrostatik birim olarak yük, d ise yükler arası uzaklıktır (A^0). Bağ momentı Debye birimi (D) cinsinden verilir. Bağ momentleri, H-H gibi polar olmayan bağ için sıfırdır. Belirli bir bağın bağ momentı, bileşikten bileşiğe bağl olarak sabittir.

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

Polar bir bağ, bir elektriksel alanla temas ettirilirse, bağ belli bir ölçüde bir ‘döndürme kuvveti’ etkisinde kalır. Polarlığı çok olan bağa, polarlığı az olana göre daha çok kuvvet etki eder. Bağın polarlığın bir ölçüsü olan, dipol moment, bağa etkiyen kuvvetin değerinden hesaplanabilir.

Bu çalışmada incelediğimiz moleküllerinin tamamı için dipol moment değerleri Çizelge 3.3’ de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Tiyenil oksazol ve tiyenil izoksazol moleküllerinin B3LYP/631++G(2d,p) modeline göre elektronik enerjileri ve enerji farkları

Molekülün adı	Elektronik Enerji (a.u)	ΔE_{ee}	ZPE	Elektronik+ZPE (a.u)	ΔE_{ee+zpe}
cis-2-(2-tiyenil) oksazol	-798.0374381	0.3	66,15	-797.932023	0,2
trans-2-(2-tiyenil) oksazol	-798.0379285		66,17	-797.932476	
2-(2-tiyenil)90	-798.0280638				
cis-2-(3-tiyenil)oksazol	-798.0388493		66,18	-797.933392	
trans-2-(3-tiyenil)oksazol	-798.0383631	0.3	66,15	-797.932943	0,2
2-(3-tiyenil)90	-798.0290000				
cis-3-(2-tiyenil)izoksazol	-797.9977677		65,82	-797.892879	
trans-3-(2-tiyenil) izoksazol	-797.9969208	0.5	65,79	-797.892086	0,4
3-(2-tiyenil)90	-797.9914000				
cis-4-(2-tiyenil)oksazol	-798.0343332		66,18	-797.928873	
trans-4-(2-tiyenil)oksazol	-798.0341253	0.1	66,14	-797.928733	0
4-(2-tiyenil)90	-798.0150000				
cis-5-(2-tiyenil)izoksazol	-797.9998260		65,76	-797.895027	0,1
trans-5-(2-tiyenil)izoksazol	-798.0001583	0.2	65,79	-797.895321	
5-(2-tiyenil)90	-797.9930000				
cis-4-(3-tiyenil)oksazol	-798.0338043	0.7	66,13	-797.928415	0,7
trans-4-(3-tiyenil)oksazol	-798.0350740		66,19	-797.929597	
4-(3-tiyenil)90	-798.0280000				
cis-5-(3-tiyenil)oksazol	-798.0009364		65,81	-797.896061	
trans-5-(3-tiyenil)oksazol	-798.0002334	0.4	65,78	-797.895402	0,4
5-(3-tiyenil)90	-797.9940000				
cis-4-(2-tiyenil)izoksazol	-797.9947054		65,75	-797.889928	
trans-4-(2-tiyenil)izoksazol	-797.9943992	0.1	65,79	-797.889550	0,2
4-(2-tiyenil)90	-797.9920000				
cis-5-(2-tiyenil)oksazol	-798.0352487	0.1	66,11	-797.929890	0,1
trans-5-(2-tiyenil)oksazol	-798.0355212		66,17	-797.930069	
5-(2-tiyenil)90	-798.0300000				
cis-5-(3-tiyenil)izoksazol	-797.9938651	0.5	65,74	-797.889102	0,4
trans-5-(3-tiyenil)izoksazol	-797.9946957		65,78	-797.889868	
5-(3-tiyenil)90	-797.9920000				
cis-3-(3-tiyenil)izoksazol	-797.9973605	0.5	65,79	-797.892518	0,4
trans-3-(3-tiyenil)izoksazol	-797.9981769		65,84	-797.893262	
3-(3-tiyenil) 90	-798.9920000				
cis-5-(3-tiyenil)oksazol	-798.0388423		66,18	-797.933383	
trans-5-(3-tiyenil)oksazol	-798.0353817	2.1	66,15	-797.929964	2,1

ΔE_{ee} : Sistemdeki elektronik enerjili, cis ve trans yapıdaki moleküller arasındaki enerji farkı

ZPE : Sıfır nokta enerjisi (Kcal/mol)

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

Çizelge 3.2. Tiyenil oksazol ve tiyenil izoksazol moleküllerinin B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre moleküler orbital enerjileri farkları (HOMO-LUMO), polarizebiliteleri, anizotropik polarizebiliteleri ve hiperpolarizebiliteleri

Molekülün Adı	H (eV)	L (eV)	H-L (eV)	α (a.u)	$\Delta\alpha$ (a.u)	β (a.u)
cis-2-(2-tiyenil) oksazol	-6.16	-1.68	4.48	82.59	37.13	168.55
trans-2-(2-tiyenil) oksazol	-6.17	-1.68	4.50	114.83	65.84	190.55
2-(2-tiyenil)90 oksazol	-6.89	-1.07	5.82	107.48	17.46	96.51
cis-2-(3-tiyenil) oksazol	-6.30	-1.41	4.88	112.91	57.58	155.38
trans-2-(3-tiyenil) oksazol	-6.26	-1.39	4.88	112.82	65.31	84.05
2-(3-tiyenil)90 oksazol	-6.95	-1.07	5.88	106.62	44.85	59.56
cis-3-(2-tiyenil) izoksazol	-6.51	-1.63	4.88	110.11	52.38	68.17
trans-3-(2-tiyenil) izoksazol	-1.63	0.00	1.63	109.94	52.09	104.86
3-(2-tiyenil)90 izoksazol	-6.80	-1.04	5.76	106.52	23.66	157.80
cis-4-(2-tiyenil)oksazol	-6.18	1.35	7.53	109.24	50.97	92.69
trans-4-(2-tiyenil)oksazol	-6.07	1.33	7.40	110.49	50.88	145.70
4-(2-tiyenil)90 oksazol	-6.18	-1.35	4.82	109.24	50.97	92.69
cis-5-(2-tiyenil) izoksazol	-6.38	-1.90	4.49	114.56	59.77	90.32
trans-5-(2-tiyenil) izoksazol	-6.41	-1.66	4.75	114.17	117.61	108.23
5-(2-tiyenil)90 izoksazol	-6.98	-1.21	5.77	108.14	28.13	114.55
cis-4-(3-tiyenil) oksazol	-6.21	-1.23	4.98	108.68	49.64	79.29
trans-4-(3-tiyenil) oksazol	-6.22	-0.95	5.27	91.08	39.14	48.51
4-(3-tiyenil)90 oksazol	-6.76	-0.88	5.87	105.50	17.21	132.15
cis-5-(3-tiyenil) oksazol	-6.53	-1.55	4.98	94.29	42.58	235.42
trans-5-(3-tiyenil) oksazol	-6.51	-1.62	4.89	94.24	42.73	269.17
5-(3-tiyenil)90 oksazol	-7.06	-1.11	5.95	107.29	17.29	42.22
cis-4-(2-tiyenil) izoksazol	-6.34	-1.56	4.78	109.63	51.39	231.84
trans-4-(2-tiyenil) izoksazol	-6.42	-1.44	4.98	109.16	44.78	266.23
4-(2-tiyenil)90 izoksazol	-6.86	-1.08	5.78	106.11	25.72	279.49
cis-5-(2-tiyenil) oksazol	-6.20	-0.84	5.35	101.99	46.11	238.81
trans-5-(2-tiyenil) oksazol	-6.20	-8.21	-2.01	114.21	54.75	51.50
5-(2-tiyenil)90 oksazol	-6.93	-0.67	6.26	107.85	13.43	137.02
cis-5-(3-tiyenil) izoksazol	-6.52	1.62	4.9	108.25	49.37	184.02
trans-5-(3-tiyenil) izoksazol	-6.48	-1.17	5.31	100.76	42.81	233.10
5-(3-tiyenil)90 izoksazol	-6.96	-1.17	5.78	105.52	37.78	124.27
cis-3-(3-tiyenil) izoksazol	-6.61	-1.48	5.14	108.75	65.94	45.48
trans-3-(3-tiyenil) izoksazol	-6.88	-1.07	5.81	109.06	49.85	148.30
3-(3-tiyenil) 90 izoksazol	-6.69	-1.28	5.41	106.10	27.05	165.02
cis-4-(3-tiyenil) izoksazol	-6.45	-1.47	4.98	108.25	49.37	184.02
trans-4-(3-tiyenil) izoksazol	-6.47	-1.16	5.31	100.76	42.81	233.10
4-(3-tiyenil) 90 izoksazol	-6.30	-1.41	4.88	105.52	37.78	124.27

Çizelge 3.3. Tiyenil oksazol ve İzoksazol moleküllerinin B3LYP/6-311++G(2d,p) modeline göre dihedral açıları, bağ uzunlukları ve dipol momentleri

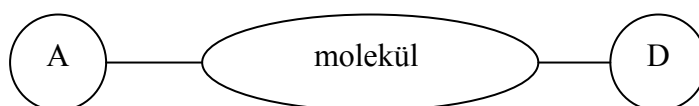
Molekülün Adı	$\Theta(^{\circ})$	R (Å)	μ (D)
cis-2-(2-tiyenil) oksazol	180.00	1.4362	0.8395
trans-2-(2-tiyenil) oksazol	0.00	1.4332	1.6556
2-(2-tiyenil)90 oksazol			1.3876
cis-2-(3-tiyenil) oksazol	180.00	1.4382	1.0006
trans-2-(3-tiyenil) oksazol			1.4883
2-(3-tiyenil)90 oksazol	179.98	1.4383	1.5890
cis-3-(2-tiyenil) İzoksazol	180.00	1.4423	3.3609
trans-3-(2-tiyenil) izoksazol	179.98	1.4436	2.4991
3-(2-tiyenil)90 izoksazol			3.2574
cis-4-(2-tiyenil) oksazol	179.96	1.4402	0.6465
trans-4-(2-tiyenil) oksazol	179.96	1.4433	1.6061
4-(2-tiyenil)90 oksazol			0.6355
cis-5-(2-tiyenil) izoksazol	180.00	1.4437	3.8011
trans-5-(2-tiyenil) izoksazol	179.99	1.4454	3.1390
5-(2-tiyenil)90 izoksazol			3.6311
cis-4-(3-tiyenil) oksazol	179.99	1.4356	1.0026
trans-4-(3-tiyenil) oksazol	179.98	1.4384	1.5288
4-(3-tiyenil)90 oksazol			1.6775
cis-5-(3-tiyenil) oksazol	180.00	1.4465	3.4225
trans-5-(3-tiyenil) oksazol			2.9895
5-(3-tiyenil)90 oksazol	179.96	1.4462	3.4156
cis-4-(2-tiyenil) izoksazol	180.00	1.4565	3.3275
trans-4-(2-tiyenil) izoksazol			3.4605
4-(2-tiyenil)90 izoksazol	179.99	1.4539	3.3738
cis-5-(2-tiyenil) oksazol			2.0255
trans-5-(2-tiyenil) oksazol	180.00	1.4531	2.3022
5-(2-tiyenil)90 oksazol	180.00	1.4494	2.2391
cis-5-(3-tiyenil) izoksazol	179.99	1.4554	2.9837
trans-5-(3-tiyenil) izoksazol			3.0951
5-(3-tiyenil)90 izoksazol	170.19	1.4533	3.0275
cis-3-(3-tiyenil) izoksazol	180.00	1.4559	3.0749
trans-3-(3-tiyenil) izoksazol	179.99	1.4431	2.5485
3-(3-tiyenil) 90 izoksazol			3.1815
cis-4-(3-tiyenil) izoksazol	180.00	1.4404	1.0004
trans-4-(3-tiyenil) izoksazol	165.90	1.4561	1.8758
4-(3-tiyenil) 90 izoksazol			0.7625

Tiyenil oksazol ve tiyenil izoksazol moleküllerinden cis-5-(2-tiyenil)izoksazol molekülünde dipol moment 3,8011 D ile maksimum değeri, 4-(2-tiyenil)90 oksazol molekülünde dipol moment 0,6355 D minimum değeri hesaplanmıştır.

3.3.3. Çizgisel olmayan optik özellikler

Optik özellik ve elektro-optik özellik gösteren moleküller son yıllarda bilgi teknolojisinde, yani data kaydetme, telekomünikasyon, optik hesaplamada ve çeşitli fotonik teknolojideki potansiyel uygulamalarında büyük bir ilgiyle kullanılmaktadır. Bu ilginin büyük bir kısmı hiperpolarizebilitiye sahip organik moleküller üzerine yoğunlaşmıştır. Karbon atomunun elektron yük yoğunluğunun delokalizasyonu göz önüne alındığında iki tür bağ yapabildiği görülmüştür. Karbon atomu ile diğer elementler arasındaki bağlar sigma σ ve π -bağı olmak üzere iki çeşittir.

Moleküler sistemlerin çizgisel olmayan optik özellikleri π -bağındaki elektronların polarizebilitesine bağlıdır. Moleküllerin çizgisel olmayan optik özelliklerinin arttırmanın yolu konjuge π bağları ile molekülün uzunluğunu arttırmak veya molekülün uçlarına donör-akseptör grubu bağlamaktır. Moleküllerin çizgisel olmayan optik özellikleri Şekil 3.2' deki gibi donör-akseptör grupları bağlanılarak çizgisel olmayan optik özellikleri arttırılmaktadır.



Şekil 3.2. Moleküle eklenen A=akseptör (alıcı) ve D=donör (verici) grupları

Delokalizasyon nedeni ile π bağlarının elektron yoğunluğu bir σ bağının yoğunluğundan daha hareketlidir. Elektron dağılımı katkı atomları ile değiştirilebilir. Yük dağılımı dipol momentle ölçülür (yükün yeniden dağılımının kolaylığı). Uygulanan bir dış alan etkisinde yük dağılımının yeniden düzenlenmesi hiperpolarizebilite ile ölçülür [1,2].

Tiyenil oksazol ve tiyenil izoksazol moleküllerinde polarizebilite, trans-2-(2-tiyenil)oksazol molekülünde 114,83 a.u. maksimum değere, cis-2-(2-tiyenil)oksazol molekülünde 82,59 a.u. minimum değere karşılık gelir.

Tiyenil oksazol ve tiyenil izoksazol moleküllerinde anizotropik polarizebilite, trans-5-(2-tiyenil)izoksazol molekülünde 117,61 a.u. maksimum değere, 5-(2-tiyenil)90 oksazol molekülünde 13,43 a.u. minimum değere karşılık gelir.

Tiyenil oksazol ve tiyenil izoksazol moleküllerinde hiperpolarizebilite, 4-(2-tiyenil)90 izoksazol molekülünde 279,49 a.u. maksimum değere, 5-(3-tiyenil)90 izoksazol molekülünde 42,22 a.u. minimum değere karşılık gelir.

3.3.4. Moleküler orbital enerji farkları (HOMO-LUMO)

Moleküllerin teknolojik kullanımında HOMO-LUMO enerji farkı önemlidir. Atomda en yüksek son dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük ilk boş moleküler orbitale (LUMO) sahiptirler. HOMO-LUMO moleküler orbital enerji farkları Çizelge 3. 3' de verilmiştir.

Tiyenil oksazol ve tiyenil izoksazol moleküllerinde HOMO-LUMO, cis-4-(2-tiyenil)oksazol molekülünde 7,53eV maksimum değere, trans-3-(2-tiyenil)izoksazol molekülünde 1,63 eV minimum değere karşılık gelir.

Tiyenil oksazol ve tiyenil izoksazol moleküllerine bakıldığında polarizebilite ve anizotropikpolarizebilite ile HOMO-LUMO arasında bir matematiksel bağımlılık kurulamamıştır.

Çizelge 3.4. Oksazol, İzoksazol ve Tiyofen moleküllerinin farklı metodlarla hesaplanmış fiziksel büyüklükleri

Fiziksel Büyüklük	Molekülün Adı	DFT	MSINDO	MP2	UCHF	CHF	Deneyssel	B3LYP*
$\mu(D)$	Oksazol	1,636	1,580	1,63	-	-	1,50	1,551
	İzoksazol	3,05	3,130	3,00	-	-	2,90	3,09
	Tiyofen	0.478	0.613	-	-	-		0,5473
α (a.u.)	Oksazol	44,49	44,78	41,67	39,61	40,78	-	42,03
	İzoksazol	44,62	45,10	42,06	40,61	40,90	-	42,47
	Tiyofen	64.79	65.11				66.1	62,24
$\Delta \alpha$ (a.u.)	Oksazol	21,55	21,45	19,28	15,03	18,60	-	13,91
	İzoksazol	21,35	21,70	19.44	16,43	18,75	-	14,28
	Tiyofen	31.09	31.32					20,84
$\beta(a.u.)$	Oksazol	-5,26	0,93					32,19
	İzoksazol	-51,76	-54,79					78,92
	Tiyofen	34.40	26.00					11,08

* Bu çalışmadaki sonuçlar B3LYP/6-311++G(2d,p)

Tiyofen molekülü için K. Kamada tarafından yapılan deneysel çalışmada dipol moment 0,555 D olarak hesaplanmıştır [30]. P. Calaminici tarafından yapılan çalışmada tiyofen molekülü için dipol moment DFT LDA/ TZVP metodu ile 0,478 D olarak hesaplanmıştır [19]. Kassimi tarafından yapılan çalışmada tiyofen molekülü için dipol moment SCF metodu ile 0,57D, MP2 metodu ile 0,26D olarak hesaplanmıştır [28].

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

Tiyofen molekülü için K. Kamada tarafından yapılan çalışmada statik polarizabilite değeri 65,181 a.u. olarak hesaplamıştır [30]. P. Calaminici tarafından yapılan çalışmada tiyofen molekülü için polarizabilite DFT metodu ile 64,79 a.u. olarak hesaplamıştır [19].

Kassimi ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada tiyofen molekülü için polarizabilite CHF metodu ile 60,4 a.u., MP2 metodu ile 61,5 a.u. olarak hesaplamışlardır [28].

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

K. Kamada ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada tiyofen molekülü için anizotropik polarizabilite değerleri; HF/6-31G+pd metodu ile 30,506 a.u., HF/6-31G+pdd metodu ile 28,361 a.u., HF/6-31G(3d)+pd metodu ile 27,407 a.u. olarak hesaplamıştır [18]. P. Calaminici tarafından yapılan çalışmada tiyofen molekülü için anizotropik polarizabilite DFT metodu ile 31,32 a.u. olarak hesaplanmıştır. Kassimi ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada tiyofen molekülü için anizotropik polarizabilite CHF metodu ile 28,6 a.u., MP2 metodu ile 29,3 a.u. olarak hesaplamışlardır [28]. Tiyofen molekülü için DFT B3LYP/6-311++G(2d,p) modeliyle yaptığımız hesaplamalarda anizotropik polarizabilite değeri 20,84 a.u. olarak hesaplanmıştır. P. Calaminici tarafından yapılan çalışmada tiyofen molekülü için hiperpolarizabilite değeri 11,08 a.u. olarak hesaplanmıştır [18]. Tiyofen molekülü için DFT B3LYP/ 6-311++G(2d,p) modeline göre yaptığımız hesaplamalarda hiperpolarizabilite değeri 11,08 a.u. olarak hesaplanmıştır.

Oksazol molekülü için polarizabilite değeri Jug ve Calaminici tarafından DFT metodu ile 44,49 a.u., MSINDO metodu ile 44,78 a.u. olarak hesaplanmıştır. Anizotropik polarizebilite değeri ise DFT ile 21,55 a.u. MSINDO ile 21,45 a.u. olarak hesaplanmıştır [19].

İsoksazol molekülü için Jug ve Calaminici tarafından DFT metodu ile 44,62 a.u., MSINDO metodu ile 45,10 olarak hesaplanmıştır. Anizotropik polarizabilite değeri ise DFT ile 21,35 a.u., MSINDO ile 21,70 olarak hesaplanmıştır [19].

4. SONUÇ

Bu çalışmada tiyenil oksazol ve tiyenil izoksazol moleküllerinin elektronik ve çizgisel olmayan optik özellikleri ab initio metotlardan B3LYP/6-311++G(2d,p) metodu kullanılarak incelemesi yapıldı.

Yapılan hesaplamalarda elde ettiğimiz en yüksek polarizabilite değeri 2-(2-tiyenil) oksazol molekülünde 114,83 a.u. en düşük polarizabilite değeri ise 2-(2-tiyenil) oksazol molekülünde 82,59 a.u. olarak gözlenmiştir.

MP2/ 6-31G ile yapılan teorik sonuçlarda ise izoksazol için polarizabilite değeri 48,51 ve oksazol için ise 43,84 tür.

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

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

Anizotropik değerlerde en yüksek 5-(2-tiyenil) izoksazol molekülünde 117,61 a.u., en düşük 5-(2-tiyenil)90 oksazol molekülünde 13,43 a.u. gözlenmiştir.

Hiperpolarizabilite değerlerinde ise en yüksek 4-(2-tiyenil)90 izoksazol molekülünde 279,49 a.u., en düşük 5-(3-tiyenil)90 oksazol molekülünde 42,22 a.u. gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Basshard, Ch., Suttur, K., Pretre, Ph., Flörsheimer, M., Kaatz, P., and Günter, P., “Organic Nonlinear Optical Materials”, *Institu of Quantum Electronics ETH-Hönggerberg HPF, Gordon and Breach Publishers*, Switzerland, 1-18 (2000).
2. Prasad P.N., Williams D. S. “ Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers ” *John Wiley & Soons New York*, 66-77 (1991).
3. Astrand P.O, Sommer-Larsen P., Hvilsted S., Ramanujam P.S, Bak K.L., Sauer S.P.A ‘ Five membered rings as diazo components in optical data storage devices: an abinitio investigation of the lowest singlet excitation energies’, *Chemical Physics Letters*, 325: 115-119 (2000).
4. Pulay, P., “Analytical derivative methods in quantum chemistry, Ab initio Methods in Quantum Chemistry-11”, Ed. By K. P. Lawley, *John Wiley & Sons Ltd.*, New York, 43-78 (1987).
5. Bahat, M., “Kinazolin molekülünün kuvvet alanının DFT B3LYP/6-31G* tabanlı SQM metodu ile hesabı ve bazı Hoffman-tipi komplekslerin titreşimsel spektroskopisi ile incelenmesi”, Doktora tezi. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 20-50 (2000).
6. Jensen, F., “Introduction to Computational Chemistry”, *John Wiley & Sons Ltd.*, New york, 26-38 (1999).
7. Höltje H. D., Sippl W., Rognan D., Folkers G., “Molecular Modelling”, 2nd ed., *Willey-VCH*, 18-78 (2003).
8. Gill, P. M. ,W., “DFT, HF and self consistent field”, Enc. of Comp. Chemistry, *Wiley & Sons Ltd.*, 65-87 (1996).
9. Hohenberg, P., Kohn W., “Inhomogeneous electron gas”, *Phys.Rev.*, 136(3b): 864-875 (1964).
10. Khon, 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 thermochemistry. III. The role of exact Exchange”, *J. Chem. Phys.*, 98: 5648-5660 (1993).

12. 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).
13. 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).
14. Miehlich, B., Savin, A. , Stoll, H., Presuss, H., "Results obtained with the correlation energy density functional of Becke and Lee, Yang and Parr", *Chem. Phys.Lett.*, 157(3): 200-2007 (1989).
15. Becke, A. D., "Density functional Exchange energy approximation with correct asymptotic behaviour", *Physical Rev. A*, 38: 3098-3112 (1988).
16. W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer. "J. A. Pople, Ab initio Molecular Orbital Theory", *John Wiley & Sons, Inc.*, New York, 52 (1986).
17. Csizmadia, G. L., "Computational Adv. In Organic Chem. , Molecular Str. And Reactivity", Ed. by Öğretir C., Csizmadia G. L., NATO ASI series, *Kluwer Academic Publishers.*, 125 (1990).
18. Calaminici P., Jug K. and Köster A.M., Ingamells V.E. and Papadopoulos M.G. 'Polarizabilities of azabenzes', *Journal Of Chemical Physics*, 112,14: 6301-6308 (2000).
19. Jug K., Chioda S., Calaminici P. "Electronic and Vibrational Polarizabilities and Hyperpolarizabilities of Azoles: A Comparative Study of the Structure – Polarization Relationship ", *J. Phys. Chem. A*, 107: 4172-4183 (2003).
20. Avramopoulos A. and Papadopoulos M. G. "Electronic and Vibrational Polarizabilities and Hyperpolarizabilities of Azoles: A Comparative Study of the Structure – Polarization Relationship ", *J. Phys. Chem. A*, 107: 4172-4183 (2003).
21. Nandi P.K., Panja N., Kar T. "Hyperpolarizabilities of hetero-cycle based chromophores: A semi-quantitative SOS scheme ", *Chemical Physics Letters*, 444: 366-374 (2007).
22. Mandal K., Kar T., Nandi P.K., Bhattacharyya S.P., " Theoretical study of the nonlinear polarizabilities in H₂N and NO₂ substituted chromophores containin two hetero aromatic rings", *Chemical Physics Letter*, 376: 116-124 (2003).
23. Alan Hinchliffe, A. Mkadmh, B. Nikolaidi, H.J. Soscun, Fakhr M. Abu-Awwad " Enhancement of molecular polarizabilities by the push-pull mechanism; a DFT study of substituted benzene, furan, thiophened and related molecules " *Central European Journal of Chemistry Cejc* 4(4), 743-759 (2006).

24. Obukhov A.E., Belen'kii L.I. , “The Effect of cis-trans Isomerism on the Electronic- vibrational Structure of the Ground and Excited States and Reactivity of 2-(2-Furyl)- and 2-(2-Thienyl)oxazole”, *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 37, (2001).
25. Obukhov A.E., Belen'kii L.I., “Localization of Electronic Excitation and Change in The Direction of Elektrophilic Substitution Reactions in Some Phenylazoles, 2-Furylazoles, and 2-Thienylazole ”, *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 34: 1011-1022 (1998).
26. Sammelson R.E., Miller R.B., and Kurth M.J., “ Linear Tetraheterocycles Composed of Both Bidentate Diisoxazole and Bidentate Isoxazole-Furyl / Thienyl / Pyridyl Motifs”, *J. Org. Chem.* , 65: 2225-2228 (2000).
27. Keshari V., Wijekoon M.K.P , Prasad P.N. , Karna S. P., ‘Hyperpolarizabilities of Organic Molecules: Ab Initio Time-Dependent Coupled Perturbed Hartree-Fock-Roothaan Studies of Basic Heterocyclic Structures ’ , *J.Phys.Chem.* , 99: 9045-9050 (1995).
28. Kassimi N.E.B., Lin Z., “Aza-Substituted Thiophene Derivatives: Structures, Dipole Moment, and Polarizabilities ” , *J. Phys. Chem.* , 102: 9906-9911 (1998).
29. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery J. A., Jr., Vreven T., Kudin K. N., Burant J. N., Millam J. M., Iyengar S. S. , Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J, Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J. E., Hratchian H. P., Cross J. B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P. Y., Morokuma K., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Zakrzewski V. G., Dapprich S., Daniels A. D., Strain M. C., Farkas O., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Gonzalez C., and Pople J. A., “Gaussian 03, Revision C.02 ” *Gaussian, Inc., Wallingford CT*, (2004).
30. Kamada K., Ueda M., Nagao H., Tawa K., Sugeno T., Shmiru Y., Ohta K., “Molecular design for organic nonlinear optics: Polarizability and hyperpolarizabilities of furan homologues investigated by ab initio molecular orbital method”, *Journal Phys. Chem. A*, 104, 4723 (2000).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÖLÇER Rabia
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 04/05/82 Kırıkkale
 Medeni hali : Bekar
 e-mail : olcere82@hotmail.com

Eğitim Derece

Eğitim Birimi

Mezuniyet tarihi

Yüksek Lisans	Gazi üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı	2009
Tezsiz Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi/ Eğitim Bilimleri Enstitüsü Fizik Öğretmenliği Anabilin Dalı	2007
Lisans	Kırıkkale Üniversitesi/ Fizik Bölümü	2005
Lise	Süleyman Demirel Süper Lisesi	2000

İş Deneyimi

Yıl

Yer

Görev

2007-2008

Gazi Üniversitesi

Sözleşmeli Asistan

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Resim yapmak, Sinema, Müzik