



DONÖR-PI-AKSEPTÖR TİPİ
MOLEKÜLLERİN
SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN TEORİK
OLARAK TESPİTİ VE DENEYSEL
SONUÇLARLA İNCELENMESİ

Nanobilim ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Yüksek Lisans

Dilara ALTUNKUM

ORCID 0000-0002-9928-3914

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa CAN

Şubat 2022

İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi **Dilara ALTUNKUM** tarafından hazırlanan **Donör-Pi-Akseptör Tipi Moleküllerin Spektroskopik Özelliklerinin Teorik Olarak Tespiti ve Deneysel Sonuçlarla İncelenmesi** başlıklı bu çalışma tarafımızca okunmuş olup, yapılan savunma sınavı sonucunda kapsam ve nitelik açısından başarılı bulunarak jürimiz tarafından **YÜKSEK LİSANS** olarak kabul edilmiştir.

ONAYLAYANLAR:

Tez Danışmanı: **Prof. Dr. Mustafa CAN**
İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi

Jüri Üyeleri:

Prof. Dr. Şerafettin DEMİÇ
İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Burak GÜLTEKİN
Ege Üniversitesi

Yazarlık Beyanı

Ben, **Dilara ALTUNKUM**, başlığı **Donör-Pi-Akseptör Tipi Moleküllerin Spektroskopik Özelliklerinin Teorik Olarak Tespiti ve Deneysel Sonuçlarla İncelenmesi** olan bu tezimin ve tezin içinde sunulan bilgilerin şahsıma ait olduğunu beyan ederim. Ayrıca:

- Bu çalışmanın bütünü veya esası bu üniversitede Yüksek Lisans / Doktora derecesi elde etmek üzere çalıştığım süre içinde gerçekleştirilmiştir.
- Daha önce bu tezin herhangi bir kısmı başka bir derece veya yeterlik almak üzere bu üniversiteye veya başka bir kuruma sunulduysa bu açık biçimde ifade edilmiştir.
- Başkalarının yayımlanmış çalışmalarına başvurduğum durumlarda bu çalışmalara açık biçimde atıfta bulundum.
- Başkalarının çalışmalarından alıntıladığımda kaynağı her zaman belirttim. Tezin bu alıntılar dışında kalan kısmı tümüyle benim kendi çalışmamdır.
- Kayda değer yardım aldığım bütün kaynaklara teşekkür ettim.
- Tezde başkalarıyla birlikte gerçekleştirilen çalışmalar varsa onların katkısını ve kendi yaptıklarımı tam olarak açıkladım.

1. Tarih:

11.02.2022

Donör-Pi-Akseptör Tipi Moleküllerin Spektroskopik Özelliklerinin Teorik Olarak Tespiti ve Deneysel Sonuçlarla İncelenmesi

ÖZ

Kuramsal hesaplar; kimyasal bir yapının geometrik, elektronik ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi edinmek için sıklıkla kullanılan araçlardan biridir. Farklı yöntemler ve yaklaşımlar içeren bu hesaplar; yapının sentezi, analizi veya aygıtın üretiminden önce fikir edinmek için kullanılabilir. Bu hesaplar için yapıya uygun yöntem, yaklaşım ve baz seti gibi parametrelerin tespiti ise yüksek önem taşımaktadır.

Sunulan tez çalışmasında sentezi daha önce yapılan 3-(4-(bis(4-(hegziloksi)fenil)amino)fenil)-2-siyanoakrilik asit (MC32) ve 3-[7-(4-{bis[4-(hegziloksi)fenil]amino}fenil)-2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il]-2-siyanoasetik (MC48) molekülleri yeniden sentezlenerek deneysel ve teorik kuramsal hesapları yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar ise molekülün aydınlatılması ve deneysel çalışmalara yol göstermesi için kullanılmıştır. Donör-akseptör tipi moleküllerin UV-vis, FTIR, Raman, Döngüsel Voltammetrileri (CV) ve NMR (¹H-NMR) deneysel ve teorik çalışmaları yapılmıştır. Teorik olarak DFT/B3LYP yönteminden 6-311G(d,p) baz seti kullanılmıştır.

Moleküllerin deneysel UV grafikleri incelendiğinde, MC32 molekülünün maksimum absorpsiyon pik değerleri 415nm olarak gözlenmiştir. MC48 molekülü için maksimum absorpsiyon pikleri 500nm olarak bulunmuştur. Teorik hesaplamalar sonucunda MC32 molekülünün absorpsiyon pik değeri 375nm MC48 molekülü için 445nm olarak hesaplanmıştır.

Döngüsel voltammetri ile moleküllere ait yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri hesaplanmıştır. Yükseltgenme potansiyeli MC32 için 0,86 ve MC48 için 0,76 V, indirgenme potansiyelleri MC32 için -1,38 ve MC48 için -1,33 V olarak bulunmuştur. MC48 molekülünde EDOT eklenmesi yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerini kısmen değiştirmiştir.

Döngüsel voltammetrileri sonucunda moleküllere ait HOMO/LUMO enerji değeri MC32 için -5,26/-3,02 eV ve MC48 için -5,16/-3,07 eV olarak hesaplanmıştır. Moleküllere ait teorik hesaplamalar sonucunda bulunan HOMO/LUMO değerleri MC32 için -5,36/-2,27 eV'dir. MC48 için teorik hesaplama sonucu HOMO/LUMO değeri -5,12/-2,58 eV olarak bulunmuştur.

MC32 ve MC48 molekülleri için geometrik parametreleri yani bağ uzunluğu ve bağ açıları DFT/B3LYP metodu ile 6-311G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca sentezi gerçekleştirilen moleküllerimizin Mulliken atomik yükleri de aynı yöntemle hesaplanmıştır. Yapılan bu çalışmalar sonucunda MC32 ve MC48 ait deneysel veriler ile teorik veriler birbiri ile uyumlu bulunmuştur.

Anahtar Sözcükler: Yoğunluk fonksiyonel teori, Hesaplamalı Kimya, Organik Molekül

Abstract

Theoretical calculation is one of the frequently used methods to obtain information about the geometric, electronic and chemical properties of a chemical structure. These calculations which include different methods and approaches can be used to get an idea before the synthesis, analysis of the structure or the production of devices. For this kind of calculation, it is crucial to determine the parameters such as method, approach and a suitable basis set for the structure. In this thesis, experimental and theoretical calculation of 3-(4-(bis(4-(hexyloxy)amino)phenyl)-2-cyanoacrylic acid (MC32) and 3-[7-(4-{bis[4-(hexyloxy)phenyl]amino}phenyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl]-2-cyanoacetic (MC48) molecules, whose synthesis was done before, were carried out. The obtained results will be used to shed light on the molecules and to guide experiment studies. Experimental and theoretical studies of UV-vis, cyclic voltammetry and NMR (¹H-NMR) of donor-acceptor type molecules were carried out. Theoretically, the 6-311G(d,p) basis set from the DFT/B3LYP method was used.

While the experimental UV graphics of the molecules were examined, the maximum absorption peak values of the MC32 were observed at 415 nm. Similarly, the maximum absorption peaks for molecule of MC48 were found at the 500 nm. According to the theoretical results, the absorption peaks of MC32 and MC48 were calculated as 375 nm and 445 nm, respectively.

The oxidation/reduction potentials of MC32/ MC48 have been found at 0.86/-1.38 V and 0.76/-1.33 V (vs. NHE), while HOMO and LUMO levels have been calculated as 5.26/5.16 eV and 3.02/3.07 eV, respectively. Oxidation potential of MC48 is decreased by the addition of EDOT group (pi group) resulted an increased HOMO level value of the MC48 dye.

According to the results of cyclic voltammetry, HOMO/LUMO level of the molecules were calculated as -5.26/-3.02 eV for MC32 and -5.16/-3.07 eV for MC48. As a results of theoretical calculation, the HOMO/LUMO level of molecules were found as -5.36/-2.27 eV and -5.12/-2.58 eV for MC32 and MC48, respectively.

The geometric parameters of the MC32 and MC48 molecules, namely bond length and bond angles, were calculated using the 6-311G(d,p) base set in the DFT/B3LYP method. In addition, the Mulliken atomic charges of our synthesized molecules were calculated by the same method. In this thesis, experimental and theoretical comparisons of MC32 and MC48 molecules were examined and the similar results were obtained.

Keywords: Density functional theory, computational chemistry, organic molecule

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimde, bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşarak çalışmanın her aşamasında katkıda bulunan tez danışmanım Prof. Dr. Mustafa CAN'a, sonsuz teşekkür ediyor ve şükranlarımı sunuyorum.

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesindeki destek ve katkılarından dolayı değerli hocam Doç. Dr. Emine BABUR ŞAŞ' a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgilerini benimle paylaşan, yol gösteren ve tezimde uzman görüşü veren değerli hocalarıma ayrıca desteklerini esirgemeyen değerli arkadaşlarım Gamze GÜZEL DEMİRLENK ve Öğr. Üyesi Merve KARAMAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Okul yaşantım ve çalışma hayatım boyunca benden sevgilerini ve desteklerini esirgemeyen aileme çok teşekkür ederim.

Dilara ALTUNKUM

İçindekiler

Yazarlık Beyanı.....	ii
Öz.....	iii
Abstract	v
TEŞEKKÜR.....	vii
Şekiller Listesi.....	xi
Tablolar Listesi.....	xiii
Kısaltmalar Listesi	xiv
Semboller Listesi.....	xv
1. Giriş	1
2. Moleküler Modellemede Temel Kavramlar	6
2.1 Diferansiyel Fonksiyonel Teori Yönteminin Avantajları.....	8
2.2 Diferansiyel Fonksiyonel Teori Yöntemleri.....	9
2.2.1 Değişim Fonksiyoneli	9
2.3 Hohenberg ve Kohn Teoremleri	10
2.4 Kohn-Sham Eşitlikleri	10
2.5 Band Yapısı Hesaplama Yöntemleri	11
2.6 Hesaplamalı Kimya	12
2.6.1 Solvent Etkisi.....	12
2.7 Hesapsal Yöntemler	16
2.7.1 Moleküler Mekanik.....	17
2.7.2 Kuantum Mekanikliği	17
2.8 Kuantum Kimyasal Modeller ve Yarı Deneysel Yöntemler	18
2.8.1 Ab Initio Yöntemleri.....	20
2.8.2 Schrödinger Denklemi	26
2.8.3 Yarıdeneysel Moleküler Yöntemleri	26

2.8.4 Hartee-Fock Modelleri.....	28
2.8.5 Hartree-Fock Self Consistent Field Metodu (Hf-Scf).....	30
2.8.6 Kuantum Kimyasal Modeller.....	30
2.9 Diferansiyel Fonksiyonel Teori.....	31
2.10 B3LYP.....	36
2.11 Temel (Basis) Set	37
2.12 HOMO -LUMO.....	41
3. Materyal ve Yöntem.....	43
3.1 MC32 ve MC48 Organik Moleküllerinin Sentezi	43
3.1.1 1-{4-[bis[4-(heksiloksi)fenil]amino }benzaldehit sentezi	44
3.1.2 (3-(4-{ bis[4-(heksiloksi)fenil]amino }fenil)-2-tionasetik asit) (MC32) sentezi	44
3.1.3 2,3-Dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-karbaldehit sentezi	45
3.1.4 7-bromo-2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-karbaldehit sentezi	45
3.1.5 7-(4-{ bis[4-(heksiloksi)fenil]amino }fenil)-2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-karbaldehit sentezi	46
3.1.6 (3-[7-(4-{ bis[4-(heksiloksi)fenil]amino }fenil)-2,3 dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il]-2-siyanoasetik (MC048) sentezi	47
3.2 MC32 ve MC48 Organik Moleküllerinin Teorik Hesaplamaları	48
3.2.1 MC32 ve MC48 Molekülleri için Konformasyon Analizleri	48
3.2.2 Dipol Moment Sonuçları	54
3.2.3 Bant Aralığı Sonuçları	54
3.2.4 Konformerlerin Sistem Enerjilerine Etkileri.....	54
3.2.5 Hesaplama Süreleri	55
3.2.6 Uyarılmış Durum Hesapları.....	56
3.2.7 MC32 ve MC48 Moleküllerinin Geometrik Parametreleri	58
3.2.8 Mulliken Atomik Yük Dağılımı	66

3.2.9 Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Ölçümleri	71
3.2.10 Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR ve Raman Ölçümleri	73
3.2.11 Sentezlenen Bileşiklerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu	75
3.2.12 HOMO-LUMO enerji seviyelerinin teorik hesaplanması	77
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	79
4.1.Sonuçlar	79
KAYNAKLAR	81
Özgeçmiş	84

Şekiller Listesi

Şekil 3.1: MC32 ve MC48 moleküllerinin şekli.....	43
Şekil 3.2: 1- {4- [bis [4- (heksiloksi) fenil] amino} benzaldehitin ¹ H-NMR spektrumu	44
Şekil 3.3: MC32 boyasının ¹ H-NMR spektrumu.....	45
Şekil 3.4: 7-bromo-2,3-dihidrotieno [3,4-b] [1,4] dioksin-5-karbaldehitin ¹ H-NMR spektrumu	46
Şekil 3.5: 7-(4-{bis[4-(heksiloksi)fenil]amino}fenil)-2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-karbaldehitin (d molekülü) ¹ H-NMR spektrumu	47
Şekil 3.6: MC48 molekülünün ¹ H-NMR spektrumu.....	48
Şekil 3.7: MC32 molekülünün konformasyonu.....	49
Şekil 3.8: MC48 molekülünün konformasyonu.....	50
Şekil 3.9: İncelenen parametrelere karşılık gelen bağlar	51
Şekil 3.10: MC32 molekülü için 8 adet konformasyona ait bağların uzaydaki duruşu	51
Şekil 3.11: MC32 molekülü için 8 adet konformasyon şekilleri.....	53
Şekil 3.12: Sırasıyla HF, B3LYP ve aug-cc-pVDZ yöntemleriyle optimize edilmiş konformerlerin Gibbs serbest enerjileri	53
Şekil 3.13: MC32 molekülüne ait HF, B3LYP ve aug-cc-pVDZ yöntemleriyle hesaplanmış dipol moment değerleri.....	54
Şekil 3.14: MC32 nin HF, B3LYP ve aug-cc-pVDZ yöntemleriyle hesaplanmış bant aralığı değerleri.....	54
Şekil 3.15: HF yöntemiyle yapılan uyarılmış durum hesapları	56
Şekil 3.16: B3LYP yöntemi ile yapılan uyarılmış durum hesapları	56
Şekil 3.17: Aug-cc-pVDZ yöntemi ile yapılan uyarılmış durum hesapları.....	57
Şekil 3.18: B3LYP yöntemi ile absorpsiyon grafikleri.....	57
Şekil 3.19: MC32 molekülünün üç boyutlu gösterimi	58
Şekil 3.20: MC48 molekülünün üç boyutlu gösterimi	59
Şekil 3.21: MC32 molekülünün Mulliken atomik yükleri üç boyutlu gösterimi	66

Şekil 3.22: MC48 molekülünün Mulliken atomik yükleri üç boyutlu gösterimi	67
Şekil 3.23: MC32 molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış Mulliken yük analizi histogramı	70
Şekil 3.24: MC48 molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış Mulliken yük analizi histogramı	70
Şekil 3.25: MC32 ve MC48 organik moleküllerine ait deneysel UV ve normalize UV spektrumları	71
Şekil 3.26: MC32 ve MC48 organik moleküllerine ait teorik UV spektrumları	72
Şekil 3.27: MC32 ve MC48 moleküllerine ait deneysel (üst) ve teorik (alt) FT-IR spektrumları	73
Şekil 3.28: MC32 ve MC48 organik moleküllerine ait deneysel raman spektrumları	74
Şekil 3.29: MC32 ve MC48 organik moleküllerine ait teorik raman spektrumları	74
Şekil 3.30: MC32 VE MC48 moleküllerine ait negatif ve pozitif bölgelerin CV spektrumları	75
Şekil 3.31: MC32 ve MC48 moleküllerine ait HOMO ve LUMO görselleri	77

Tablolar Listesi

Tablo 3.1: Konformerlerin sistem enerjileri.....	55
Tablo 3.2: Yöntemlere bağlı hesap süreleri	55
Tablo 3.3: MC32 molekülünün bağ uzunlukları.....	60
Tablo 3.4: MC32 molekülünün bağ açıları	61
Tablo 3.5: MC48 bağ uzunlukları	63
Tablo 3.6: MC48 molekülünün bağ açıları	64
Tablo 3.7: MC32 için Mulliken atomik yükleri.....	67
Tablo 3.8: MC48 için Mulliken atomik yükleri.....	68
Tablo 3.9: UV spektrumlarının band gap, deneysel ve teorik sonuçları karşılaştırılması	73
Tablo 3.10: Deneysel ve teorik çalışmaların karşılaştırılması	76

Kısaltmalar Listesi

B3LYP	Becke'nin, Lee-Young ve Parr ile 3 parametrelili hibrit fonksiyonu
CV	Döngüsel voltammetri
DFT	Yoğunluk fonksiyonel teorisi (Density functional theory)
eV	Elektronvolt
HF	Hartree-Fock
H-NMR	Nükleer manyetik rezonans
HOMO	En yüksek enerjili dolu molekül orbital
LUMO	En düşük enerjili boş molekül orbital
MC	Metalosen
MC-32	3-(4-{bis[4-(hegziloksi)fenil]amino}fenil)-2-siyanoasetik asit
MC-48	3-[7-(4-{bis[4-(hegziloksi)fenil]amino}fenil)-2,3-dihidrotyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il]-2-siyanoasetik
UV	Mor Ötesi

Semboller Listesi

A	Absorbans
Λ	Dalga boyu
γ	Aktivite katsayısı
$h\nu$	Işık (foton)
\hat{H}	Hamilton operatörü
Ψ	Dalga fonksiyonu
P	Elektron yoğunluğu

Bölüm 1

Giriş

Kimyasal hesaplamalar, moleküler orbitaller, değerlik, orbital etkileşimleri ve kimyasal bağlanma gibi hususlar bulunan teorik kimya kavramı, kimya dalının matematiksel bir tanımlamasıdır (Rabil ve Sezgin, 2011). Kimyasal problemlerin çözümünde yardımcı olmak için bilgisayarları kullanan kimya dalı ise hesapsal kimya olarak tanımlanabilir. Hesapsal kuantum kimyası, katıların ve moleküllerin yapılarını ve özelliklerini hesaplayabilmek amacıyla bilgisayar programlarında olan teorik kimya sonuçlarını kullanmaktadır. Bu özelliklere örnek olarak bağıl ve mutlak (etkileşim) enerjileri, yapı (yani sistemi oluşturan atomların beklenen konumları), titreşim frekansları, elektronik yük dağılımları, reaktivite veya diğer spektroskopik miktarları, dipoller ve daha yüksek çok kutuplu momentlerdir (Kudryavtsev, 2017).

Moleküler yapıyı ve enerjiyi hesaplamak için çok çeşitli prosedürler veya modeller geliştirilmiştir. Bunlar kuantum kimyasal modeller ve moleküler mekanik modeller olmak üzere genellikle iki kategoriye ayrılmaktadır. Kuantum kimyasal modeller nihayetinde Schrödinger denkleminde kaynaklanmaktadır. Moleküllere, kimyasal bağlara herhangi bir atıfta bulunmadan, çekirdek ve elektron kümeleri gibi davranır. Schrödinger denkleminin bir dezavantajı çok elektronlu sistemler için tam olarak çözülememesi ve yaklaşımlarda bulunulmasının gerekliliğidir (Akhmet ve Beklioglu, 2006). Kuantum kimyasal modeller, bu yaklaşımların doğası bakımından farklılık göstermekte ve hem yetenekleri hem de güvenilirlikleri ve hesaplama maliyetleri (hesap süreleri) bakımından geniş bir yelpazeye ayrılmaktadır.

Kuantum kimyasal modeller temel olarak ab-initio modeller, yoğunluk fonksiyonel modeller ve yarı-ampirik modeller olarak sınıflandırılabilir. Ab-initio modelleri, deneysel verileri içermeyen doğrudan teorik ilkelerden türetilmekte ve en basit Ab-initio modeli Hartree-Fock (HF) modeli olarak görülmektedir (Rabil ve Sezgin, 2011). Diferansiyel fonksiyonel teorisi (DFT) modellerinin çoğu, moleküler

elektronik yapısını belirlemek için ab-initio modelleri temel olsa da, en yaygın fonksiyonellerin çoğu deneysel verilerden veya daha karmaşık hesaplamalardan elde edilen parametreleri kullanmaktadır. Yoğunluk fonksiyonel teorisinde toplam enerji, dalga fonksiyonu olarak değil toplam bir elektron yoğunluğu biçiminde açıklanmaktadır (Akhmet, 2003). Yarı-deneysel kuantum kimyası modelleri Hartree-Fock formalizmine dayanmakta, ancak birçok yaklaşım kullanılmakta ve deneysel verilerden bazı parametrelere ihtiyaç duyulmaktadır.

Kuantum kimyasal modellere alternatif olan moleküler mekanik (MM) modelleri, kesin bir teoriden (Schrödinger denklemi) söz etmekten ziyade moleküler yapının basit ama kimyasal olarak makul bir tasvirinden başlamaktadır. Bu tasvirde, moleküller atomlardan ve bağlardan oluşmakta (çekirdek ve elektronların aksine) ve atom konumları bilinen yapısal verilere (bağ uzunlukları ve açıları) en iyi şekilde uymanın yanı sıra bağlanmamış etkileşimleri de içerecek şekilde ayarlanmaktadır (Besov ve Nikolskii, 1996).

Moleküler mekanik, proteinler ve DNA segmentleri gibi büyük moleküllerin modellenmesine izin vermektedir. Aynı zamanda moleküller arası kuvvetleri iyi bir şekilde modellemektedir. Moleküler mekaniğin dezavantajı, uyarılmış elektronik durumlar gibi birçok kimyasal özelliğin yöntemde tanımlanmamış olmasıdır. Moleküler mekanik modeller; bir sistemi tanımlamanın kolay, ancak iyi olmayan bir yoludur (Prasad ve Rai, 2012).

Ab-initio hesaplamaları, çok iyi sayısal sonuçlar vermekte ve söz konusu moleküller küçüldükçe artan kesinlikte nicel sonuçlar verebilmektedir. Ab-initio yöntemlerinin dezavantajları pahalı olmaları ve çok fazla miktarda bilgisayar CPU (merkezi işlem birimi) süresi, bellek ve disk alanına ihtiyaç duymalarıdır (Akhmet, 2010).

Yarı-deneysel modeller, yaygın olarak kullanılan az sayıda elementin bulunduğu ve moleküllerin orta büyüklükte olduğu durumlarda, faydalı olacak kadar doğru sonuçlar sağlayabilmektedir. Ab-initio hesaplamalarına göre daha az zaman almakta, ancak elde edilen sonuçlar değişkenlik gösterebilmekte ve az sayıda parametreyi de az kesinlikte tahmin edebilmektedir (Kerimova ve Doğushan, 1998). Hesaplanan molekül, parametre setindeki herhangi bir tanımdan önemli ölçüde farklılık göstermesi durumunda elde edilen sonuçlar çok zayıf olabilmektedir.

Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) son yıllarda kullanılan oldukça popüler bir hesaplama yöntemidir. Bu, DFT'nin benzer kesinlikte sonuçları diğer yöntemlerden daha az hesaplama süresi kullanarak ortaya çıkarmasının gözlemsel bir sonucudur. DFT'nin son zamanlardaki popülerliğinin kaynağı, kısa CPU zamanında yüksek doğrulukta sonuç verebilmesinden kaynaklanmaktadır (Burenkov ve Fayn, 1979). Temel setler ve B3LYP fonksiyoneli birçok molekül hesaplaması için tercih edilen yöntemdir.

Kimya ile ilgili teorik genellemeler geliştiren bir kimya dalı olarak tanımlanan teorik kimyada, matematikçiler, kimyagerler ve fizikçiler kimyasal reaksiyonlar için moleküler ve atomik özellikleri ve reaksiyon dinamiklerini öngörerek bilgisayar programları ve algoritmalar geliştirmektedir. Buna karşılık hesapsal kimyagerler, var olan bilgisayar programları ve metodolojilerini belli kimyasal problemlere uygulayabilmektedir (Mashiyev ve Yucedag, 2012). Öncelikle, hesapsal kimyagerler, bilimsel bilgisayar programlarını ve sistemlerin amaçlanan özelliklerini hesaplamak için yöntemleri kullanmadan önce bir sistemi tanımlamalıdır. Bu sistemler bir katı, bir grup molekül veya tek bir molekül olabilmektedir. Bir sistemi tanımlamak için dört temel özelliğe ihtiyaç vardır;

1. Sistem tanımı: Temel birimler veya “parçacıklar” nedir ve kaç adet bulunmaktadır?
2. Başlangıç koşulu: Parçacıkların konumları ve hızları nelerdir?
3. Etkileşim: Parçacıklar arasındaki kuvvetlerin matematiksel şekli nedir?
4. Dinamik denklem: Sistemin zaman içinde değişimi için kullanılan matematiksel ifade nedir?

Dört genel hesaplama yöntemi türü vardır:

- A. Ab initio yöntemleri
- B. Yarı deneysel yöntemler
- C. Yoğunluk Fonksiyonel yöntemler
- D. Moleküler dinamik yöntemleri

Çekirdek ve elektronlardan moleküller oluştuğundan, kuantum mekaniği teknikleri uygulanmaktadır. Hesapsal kimyagerler genellikle rölativistik olmayan Schrödinger

denklemini rölativistik düzeltmelerle çözmeye çalışmaktadırlar. Tam rölativistik Dirac denklemini çözmede bazı ilerlemeler kaydedilmiştir (Alisoy ve Alisoy, 2002).

Prensip olarak, Schrödinger denklemini zamana bağlı veya zamandan bağımsız biçimde eldeki soruna uygun olarak çözülebilmektedir. Ancak pratikte çok kk sistemler dışında çözmek imkansızdır. Dolayısıyla, çok sayıda yaklaşım, hesaplama maliyeti ve yöntem doğruluğu arasında olabilecek en iyi dengeyi sağlamaya çalışmaktadır (Besov ve Dzhabrailov, 1965). Doğruluğun daha yüksek hesaplama maliyeti ile artırılabilmesi mümkündür.

nemli hatalar, tamamıyla rölativistik etkileri kapsayan yöntemlerin hesap masrafları nedeniyle, pek çok elektron barındıran ab-initio modellerinde ortaya çıkabilmektedir. Bu, geçiş metalleri gibi yüksek atomik kütle içeren atomları ve bunların katalitik özellikleri ile etkileşime giren molekülleri içeren sistemlerin çalışma biçimini etkilemektedir. Hesapsal kimyada var olan algoritmalarla genellikle ortalama 45 elektron barındıran moleküllerin özellikleri yeterli doğrulukta hesaplanabilmektedir. Enerji için hatalar birkaç kJ/mol'den daha az olabilmektedir (Kudryavtsev, 2017). Geometrik zellikler için ise birkaç pikometre seviyesinde bağ uzunlukları ve 0,5 dereceye kadar bağ açıları tahmin edilebilmektedir.

Elektron miktarı fazla olan daha büyük moleküllerin incelenmesi, DFT gibi yaklaşım yöntemleriyle hesaplanabilmektedir. Bu alanda, DFT yöntemlerin biyokimyasal sistemsel gibi karmaşık kimyasal reaksiyonların tarif edilmesinde yeterince iyi olup olmadığına dair bir tartışma vardır. Büyük moleküller yarı deneysel yöntemlerle çalışılabilmektedir. Daha büyük moleküller ise klasik mekanik yöntemlerle çalışılabilmektedir. Bunlar moleküler mekanik olarak adlandırılan yöntemi kullanmaktadır. Kuantum mekaniksel/moleküler mekaniksel yöntemlerinde, büyük komplekslerin kk bölümleri QM (kuantum mekaniksel) yöntemlerle hesaplanmakta, kalan kısımlar ise MM (moleküler mekaniksel) yöntemlerle ele alınmaktadır (Prasad ve Rai, 2012)

Hesapsal kimyanın iki farklı yönü vardır:

1. Laboratuvar sentezinin gerçekleştirilmesi için bir başlangıç noktasının oluşturulması veya spektroskopik piklerin konumu ve kaynağı gibi deneysel verilerin tanınmasına yardımcı olabilmek için hesapsal çalışmaların yapılması gerekir.

2. Őimdiye kadar bilinmeyen deney yöntemlerinin olasılığını tahmin etmek için hesapsal çalışmalar kullanılabilir.

Bölüm 2

Moleküler Modellemede Temel Kavramlar

Moleküler sistemlerin modellenmesi, son dönemlerde farklı disiplinlerde araştırmalar yapan bilim insanlarının dikkatini çekmeye başlamıştır. Moleküler modellemede matematikçiler algoritmaların, numerik modellerin analiz ve formülasyonunu yaparken, kimyagerler moleküler ve atomik boyuttaki sistemleri, fizikçiler bu sistemlerin elektronik düzeylerini ve bunları etkileyen kuvvetleri incelemekte, biyologlar ise hücre bileşenleri ile alakalı bir hususu ele almaktadırlar. Modelleme, direkt olarak açıklanması mümkün olmayan bir durumu adlandırabilmek adına kullanılan nesne, süreç ya da düşünce gibi kavramlardan meydana gelmektedir (Dzhabrailov ve Kerimova, 1988).

Moleküler modelleme sürecinde değerlendirilen teorinin görselleştirilmesiyle olayın daha iyi anlaşılır duruma getirilmesi mümkün olabilir. Moleküler modelleme, moleküllerin kuantum kimyasal olarak tanımlanması ile ortaya çıkmıştır. Modellemede moleküler bir sistemin moleküler spektrumları, molekül geçiş düzeyleri, molekül geometrisi ve enerjileri gibi bazı özellikleri matematiksel olarak açıklanabilmektedir (Besov ve Dzhabrailov, 1965). Modelleme programları günümüzde kişisel bilgisayarlara da kurulmakta, kurulan modelleme programları teorik metotların kullanılmasıyla moleküllerin etkinliklerinin simülasyon yardımı ile incelenmesine imkân sunmaktadır.

Modelleme yöntemlerinin kullanılmasıyla da mikro boyuttaki moleküler sistemler hususunda araştırmalar yapılması mümkün hale gelmektedir. Çalışma hususuna göre tek bir bilime ya da multidisipliner olduğunda iki ayrı temel bilime göre adlandırılabilen moleküler modellemede en sık karşılaşılan adlar; teorik kimya, hesaplamalı yapısal biyoloji, hesaplamalı kimya, hesaplamalı biyofizik, hesaplamalı

biyolojidir (Akhmet, 2010). Araştırmacılar, moleküler sistemleri incelerken deneysel tekniklerin yanı sıra teorik tekniklere de önem vermektedirler. Moleküler modellemede teorik hesaplamalar oldukça karmaşık ve büyük sistemlerde dahi kısa süre içerisinde sonuç vermektedir. Modellemede elde edilen deneysel veriler ile beraber teorik sonuçlar, incelenen molekül hususunda çok daha detaylı bilgi edinilmesini sağlamaktadır. Moleküler modellemede kullanılan hesaplamalı kimya, elektronik yapı ve moleküler mekanik kuramları şeklinde ikiye ayrılmaktadır (Alisoy ve Dzhabraılov, 2005). Her iki konuda da moleküllere özgü özellikler aşağıdaki gibi incelenebilmektedir.

- Atom ya da elektronlarının uzaysal konumları önceden oluşturulmuş bir moleküle bağlı enerjiyle hesaplanabilmektedir.
- Geometrik optimizasyon kurularak giriş molekül yapısına çok benzeyen en düşük enerjili yapı olabilir. Geometrik optimizasyon ağırlıklı bir biçimde enerjinin gradyanına bağlı olmaktadır.

Molekülü meydana getiren atomların gerçekleştirdikleri eylemler sonucunda oluşan titreşim frekanslarının hesaplanabilmesi mümkündür. Atomların oluşturdukları hareketlerden kaynaklanan frekanslar enerjinin ikinci türeviyle ilişkilidir. Hesaplamalı kimya yöntemlerinin tamamında moleküllere bağlı frekans değerleri elde edilememektedir. Bundan dolayı moleküler modelleme programlarının seçilme aşamasında en uygun yöntemin tercih edilmesi gerekir (Mashiyev ve Yuçedag, 2012).

Moleküler modellemede kuantum mekanik hesaplamalar moleküllerin enerji düzeylerinde bulunan farklı enerji değerlerini göstermektedir. Deneysel moleküler spektroskopi teknikleri de çeşitli enerji düzeyleri arasındaki geçiş enerjileri hususunda yardımcı olmaktadır. Moleküler modellemede kuantum mekanik yöntemlerden yararlanılarak hesaplanan enerji farkı deneysel olarak hesaplanan değer ile yakın ya da aynı değerde olursa hesaplamaların doğruluğu hususunda görüş sağlanabilmektedir. Bu nedenle moleküler spektroskopinin kuantum mekanik hesaplamaların doğrulanmasında bir araç olduğu ifade edilebilir. Her iki araştırma konusu da bir molekülün özelliklerinin tümünün ayrıntılı bir biçimde bilinmesinde oldukça önem taşımaktadır (Akhmet ve Beklioglu, 2006). Hesaplamalı kimya,

kimyasal reaksiyonları ve yapıları temel fizik ilkelerini kullanarak sayısal olarak taklit etmektedir.

Moleküler modelleme olarak da bilinen hesaplamalı kimya, araştırmacıların kimyasal bileşikleri ve olayları deneysel olarak ele almaları yerine daha kısa süre içerisinde bilgisayar aracılığıyla hesaplamalarını sağlamaktadır. Hesaplamalı kimyada yararlanılan metotlardan birtakımı yalnızca kararlı olan moleküller için değil kısa ömürlü reaksiyonlarda meydana gelen kararsız ara ürünlerle alakalı hesaplamalar için de tercih edilmektedir (Nikolskii, 1963). Hesaplamalı kimya bu yönüyle laboratuvarda direkt gözlemeleme imkânı olmayan reaksiyon ve moleküllere dair bilgiler toplanmasına yardımcı olmaktadır. Bundan dolayı deneysel çalışmalar için son derece önemli tamamlayıcı rolü bulunmaktadır.

2.1 Diferansiyel Fonksiyonel Teori Yönteminin

Avantajları

Geniş temel kümelerle kullanılan yüksek düzeyli ab-initio yöntemleri; küçük moleküler sistemler için doğru neticeler vermesine rağmen, büyük sistemleri hesaplama sırasında fazla bilgisayar zamanı gerektirmektedir. Büyük sistemleri hesaplamanın güvenilir olabilmesi için elektron korelasyonunun hesaplamalarda olması gerekmektedir (Kerimova ve Doğuşhan, 1998). Zira bir elektronun hareketi diğer elektronlardan bağımsız olmayıp Coulomb etkileşmesinden dolayı elektronlar arası bir etkileşim sürekli olmaktadır. Hartree-Fock teorisi ise elektronlar arası bu etkileşimi sadece bir averaj etkileşim olarak hesaplayabilmektedir. Dolayısıyla her elektron averaj bir elektron yoğunluğu ile etkileşmektedir. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi yönteminin hesaplamalarına elektron korelasyonunu dahil etmesi ve buna rağmen daha az bilgisayar zamanı gerektirmesi ise son yıllarda oldukça popüler hale gelmesine neden olmuştur (Akhmet, 2003)

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi yöntemi ile HF yöntemi arasında benzerlik bulunmaktadır. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi yönteminde, toplam elektron yoğunluğunun, her biri bir elektron yoğunluğuna sahip olan tek elektron yoğunluklarına ayrıştırılabildiği bilinmektedir. Bu tek elektron dalga fonksiyonları, HF teorisindekilere benzemektedir. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi yönteminde

moleküler sistemler için, H-F yaklaşımındakine benzer moleküler orbital tasvire götürmektedir (Kerimova ve Doğuşhan, 1998). H-F ya da Yerel Yoğunluk Yaklaşımı'ndan hangisinin daha iyi netice verdiği bilinmemektedir. H-F yaklaşımının Yerel Yoğunluk Yaklaşımı'na uygulanabilirliği, elektronlar arasındaki çok-cisim etkileşmelerinin etkin mesafesine bağlı olmaktadır. Elektronlar arasındaki çok-cisim etkileşmelerinin atomlar arası mesafenin birkaç katı olması durumunda, H-F yönteminin daha iyi neticeler verdiği belirtilmektedir. H-F yönteminde kullanılan matematik objeler moleküler orbitaller olarak ifade edilmektedir (Besov ve Nikolskii, 1996). Bu orbitaller elektron korelasyon veya çok-cisim etkilerini tanımlamak için kullanılmaktadır. Bunlar, çok büyük ve atomlar arası uzaklıkların birkaç katı olabilir. Şayet bu çok cisim etkileri daha kısa erişimli karakterde olur ise, Yerel Yoğunluk Yaklaşımı daha iyi neticeler verebilmektedir. Böyle durumlarda kısa erişimli olayların açıklamasında yakınsama süreci oldukça yavaş olabilmektedir. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)'nın inorganik bileşikler, metaller ve geçiş metallere için bilhassa yapısal özelliklerinin değerlendirilmesinde çok uygun olduğu görülmüştür (Prasad ve Rai, 2012).

2.2 Diferansiyel Fonksiyonel Teori Yöntemleri

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi yönteminde kural olarak doğru olmasına karşın, pratikte bu sözde elektron değişim ve korelasyon etkileşimlerinin iyileştirilmesi için yaklaşımlar gerekmektedir (Rabil ve Sezgin, 2011). Bundan dolayı, çeşitli saf Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi yöntemlerinin adları, değişim ve korelasyon fonksiyonelleri adlarıyla birleştirilerek verilmektedir.

2.2.1 Değişim Fonksiyoneli

Değişim fonksiyoneli, H-F kuramında mevcut olmayan hem elektron korelasyon hem de değişim enerjileri terimlerini hesaplamaktadır (Kudryavtsev, 2017). Değişim-tokuş fonksiyoneli eşitliğini gösteren denklem aşağıda yer almaktadır.

$$E_{KS} = V + \langle hP \rangle + 1/2 \langle PJ(P) \rangle + E_X[P] + E_C[P]$$

$E_X[P]$ = değişim fonksiyoneli

$E_C[P]$ = korelasyon fonksiyoneli

$$E_{KS}: V + \langle hP \rangle + 1/2 \langle PJ(P) \rangle + E_X[P] + E_C[P]$$

$E_X[P]$: Değişim Fonksiyoneli

$E_C[P]$: Korelasyon Fonksiyoneli

2.3 Hohenberg ve Kohn Teoremleri

Bir fonksiyon olan fonksiyonel değişkeni köşeli parantez ile gösterilmektedir.

$$F[f] = \int g(f(r)) dr$$

Buradaki denklemde $g(x)$ fonksiyonu açıklanmıştır. Kohn ve Hohenberg (1964), Thomas-Fermi yöntemini incelerken değişken fonksiyon olarak $n(r)$ (r elektron yoğunluğunun olduğu bir varyasyonel yöntem geliştirmişlerdir (Burenkov ve Fayn, 1979). Hohenberg ve Kohn tarafından geliştirilen bu metot da bir denklemi olup bu denklem, dış potansiyel ne olursa olsun temel durumdaki bütün elektronik sistemlere uygulanabilmiştir. Hohenberg ve Kohn tarafından geliştirilmiş bu denklemin bilinmesi halinde verilen bir dış potansiyelde temel durum enerjisini bulmak kolaylaşmıştır (Maksudov ve Dzhabrailov, 1997).

2.4 Kohn-Sham Eşitlikleri

1965'te Kohn-Sham değişim ve korelasyon etkilerini de kapsayan çok elektron sistemleri için, H-F denklemlerine benzer öz uyumlu denklemler için bir formülasyon vermişlerdir. KS formülasyonunda etkileşen ve reel bir elektronlar sistemi, etkileşmeyen soyut bir sisteme değiştirilerek elektronlar etkin bir potansiyelde hareket ettirilmektedir (Dzhabrailov ve Kerimova, 1988). Bu potansiyel "Kohn-Sham tek-parçacık potansiyeli" şeklinde ifade edilmektedir. Birbirleri ile etkileşmeyen parçacıklar için Hamiltonyen anlatımı,

$$H_s = T + V_{du} = \sum_i \left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{du}(\vec{r}_i) \right)$$

biçiminde verilmektedir.

2.5 Band Yapısı Hesaplama Yöntemleri

Band yapısı hesaplamalarının neredeyse hepsinin “tek-elektron sistemi” üzerine kurulu olduğu bilinmektedir. Yani bu malzemelerin birçok özelliğinin bir periyodik potansiyel seçilerek, bu periyodik potansiyel içerisinde hareket eden tek bir elektronun hareketinin değerlendirilmesiyle tanımlanabileceği kuramına dayandığı belirtilmektedir (Akhmet, 2010). Tek bir elektron için sorun daima potansiyel ve potansiyel içerisindeki elektron düzeylerine “öz-uyumlu” olarak çözülmektedir. Hesaplamaların boyutuysa parçacık sayısının üssü biçiminde ifade edilmektedir. Örnek vermek gerekirse; L tane parçacığa sahip olan K tane örgü durumunda olursa, Schrödinger fonksiyonu tek parçacık sorunu olarak değerlendirildiğinde L K değişkenli olmayıp, LK tane değişkenli olmaktadır (Alisoy ve Dzhabrailov, 2005).

Periyodik tek elektron sorununa değiştirildiğinde dahi Schrödinger fonksiyonunun çözümü yine de kolay olmayacaktır. Örneğin; atom numarası 78 olan altının, atom başına bir elektron olacak biçimde bir kutuya konulduğu varsayıldığında, çekirdeğin etrafındaki diğer 77 elektron tarafından perdelendiği gözlenecektir. Bu etkinin “pseudopotansiyel” kavramıyla hesaplamalara dahil edileceği ifade edilmektedir (Nikolskii, 1963). Pseudopotansiyeller, aynı anda iki farklı amaca hizmet etmektedirler. Öncelikle katıların serbest elektron modelinin doğrulanmasını sağlayıp iyonik Coulomb potansiyelinin dalga denklemlerinin bulunma problemine açıklık getirmekte, böylelikle daha zayıf potansiyelli benzer sorunların çözümünü olası kılmaktadır. Daha sonrasında ise bir katıhal sorununun çeşitlilik ve boyutunu önemli oranda artıran bir araç vazifesi görmektedir. Band yapısını hesaplamada kullanılan birtakım metotlar vardır (Maksudov ve Dzhabrailov, 1997) . Bunlar aşağıdaki gibidir;

- Düzlem dalga (Plane Wave) metodu
- Lineer genişletilmiş düzlem dalga (Linear Augmented Plane Wave) metodu
- Atomik orbitallerin lineer bileşimi (LCAO) metodu

- Ortogonalize düzlem dalgalar (OPW)
- Lineerleştirilmiş muffin tin orbital (LMTO) metodu
- Sıkı-bağ (Tinght-Binding) metodu
- Hubbard modeli

2.6 Hesaplmalı Kimya

Bilgisayar biliminde meydana gelen hızlı gelişmede etkili olan, en aktif ve en önemli katılımcılardan biri de kimyacılarıdır. İlginç kimyasal problemlere matematiksel, hesapsal ve kimyasal çözümler getiren uygulamalar hesaplmalı kimya olarak ifade edilmektedir. Hesaplmalı kimya, moleküllerin özelliklerine dair bilgi toplamak ve deneysel neticelerin simülasyonunu uygulamak için bilgisayarları kullanmaktadır (Besov ve Dzhabrailov, 1965).

Satın alınması veya bulunması oldukça güç olan materyalleri araştırmak için kullanışlı bir yol olan hesaplmalı kimya, aynı zamanda esas deneyi gerçekleştirmeden önce, kimyacıların daha iyi hazırlanıp inceleme yapabilmeleri için tahmin yürütmelerini sağlamaktadır. Hesaplmalı kimya, teorik kimya ve deneysel kimya arasında bir köprü kurmaktadır. Bununla birlikte, elektronik yapılar hususunda ayrıntılı bilgilere ulaşmak için kuantum mekaniği kurallarına dayanan çeşitli metotlar kullanılmaktadır. Bu metotlarla, moleküllerin elektronik yapılarına ilişkin belirlemeler, geçiş konumları, reaksiyon ısısı, geometri optimizasyonu, aktifleşme enerjisi, frekans hesaplamaları, potansiyel enerji seviyeleri, elektron ve yük dağılımları gibi termodinamik hesaplamalar yapılabilmektedir (Mashiyev ve Yucedag, 2012). Diğer taraftan deneysel gözlem yoluyla ulaşılabilmesi mümkün olmayan moleküller ve tepkimelere dair tahminlerde bulunulabilmektedir.

2.6.1 Solvent Etkisi

Çözücü-çözünen etkileşimleri moleküllerin özellikleri, yapıları ve enerjilerine dair dramatik neticeler ortaya çıkarabilmektedir. Bu tarz etkiler, çözücüye polarlaşabilen süreklilik modeliyle basitleştirilerek hesaplanabilmektedir (Maksudov ve Dzhabrailov, 1997). Polarlaşabilen süreklilik modelinde, molekülün tamamı için bir moleküler yüzey tanımlanmakta ve bu yüzeyin çözücüyle etkileşimi hesaplanmaktadır. Polarlaşabilen Süreklilik Modelinde çözücü dielektrik sürekliliği olan bir ortam

olarak düşünölmektedir. Yani molekül gerçek çözücü molekülleeri ile değil, çözücü uç küreleri (hayali) tanımlanmakta, çözünen ile bu uçlar etkileşime girmekte ve çözücünün dielektrik sabitiyle etkileştiği düşünölmektedir. Çözücüü dielektrik süreklilik olarak basitleştirme yoluyla, molekülü gerçek hesaplara katan modeller Self-Consistent Reaction Field kuramı kurallarını kullanmaktadırlar (Rabil ve Sezgin, 2011).

Onsager Tepkime Alan Modeli, en basit Öz-Uyumlu Tepkime Alanı (SCRF) yöntemi olarak bilinmektedir. Onsager tepkime alan modelinde, çözünen, çözücü alanı içine a_0 yarıçapına sahip sabit bir boşluğu işgal etmektedir. Molekülün dipolü, tepkime ortamında bir dipole yol açmakta, çözücü dipolü ile uygulanan elektrik alanı bunun sonucunda, moleküler dipolle etkileşmekte ve net bir kararlılık sağlamaktadır (Mashiyev ve Yuçedag, 2012).

PCM (Polarize Süreklilik Modeli) ise boşluğu bir seri kesişen atomik küreler şeklinde açıklamaktadır. Bu kürelerin yarıçapı moleküldeki atomların çizilen van der Walls yarıçaplarından %20 daha büyüktür. Metod polar ve apolar hidrojen atomları arasındaki ayırımı yapabilmektedir (Alisoy ve Alisoy, 2002). Sürekli (continuum) çözücünün polarizasyon etkisi sayısal olarak gösterilmektedir.

SCIPCM ve IPCM yöntemleri, diğer yöntemlerden farklı olarak moleküler yüzeyi belirleyebilmek için van der Walls yarıçaplarını genişletmezler. Bunun yerine eş elektron yoğunluğunu kullanmaktadırlar. IPCM yöntemi çözünen molekülün elektron yoğunluğunu hesaplamakta ve çözücü etkisi için sabit parametreler kullanmaktadır. Bu yöntem ise statik eş yoğunluk-PCM olarak da ifade edilmektedir. SCIPCM yöntemi de elektron yoğunluğunu hesaplamakta ve çözücünün çözünen molekül üzerindeki polarizasyon etkisini SCF kullanarak hesaba dahil etmektedir (Dzhabrailov ve Kerimova, 1988). Her iki yöntem de iyi neticeler vermesine rağmen hesaplama süreleri oldukça uzun olabilmektedir.

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi yöntemleri, pek çok açıdan ab initio tekniklerine benzemektedirler. Ab initio yöntemleri içerisinde en ucuz yöntemlerden biri olan Hartree Fock teorisiyle neredeyse aynı oranda bilgisayar zamanı gerektirmektedirler. Yoğunluk fonksiyonel teorisi tekniğinin hesaplamalarına elektron korelasyonunu dahil etmiş olması, yöntemi çekici kılan en önemli özelliktir. Moleküler sistemlerde,

bir elektronun başka bir elektronun hareketinden etkilenecek birbirlerinden uzak durma eğilimi göstermeleri elektron korelasyonu olarak ifade edilmektedir (Akhmet, 2003). Ab initio yöntemleriyle bu olayın hesaplanması oldukça güç olacağından, Hartree-Fock teorisi bu etkileşimi sadece bir ortalama etkileşim olarak hesaplayabilmektedir. Yani her bir elektron ortalama bir elektron yoğunluğunu görmekte ve o elektronla etkileşmektedir. Elektron korelasyonunu daha hassas hesaplayabilen MP2, MP4 gibi Hartree-Fock ötesi tekniklerse, ters spinleri olan her farklı elektron çiftinin anlık etkileşim hareketlerini hesaplayabilmektedirler (Prasad ve Rai, 2012).

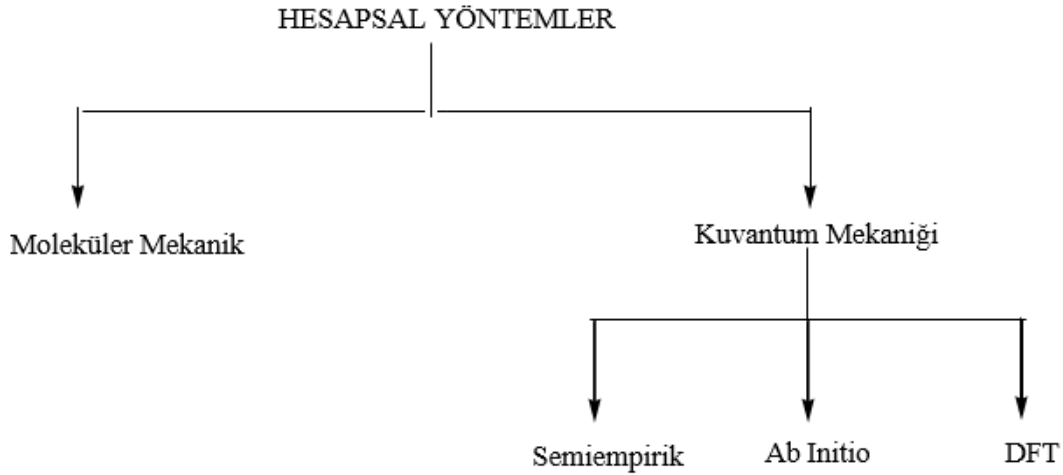
Böylelikle daha hassas ve doğru neticeler sağlanabilmektedir. Fakat bu şekildeki hesaplama bilgisayar kaynak ve zamanı yönünden oldukça masraflı olabilir. Yoğunluk fonksiyonel teori teknikleri ise Hartree-Fock yöntemleriyle neredeyse benzer zamanda ve elektron korelasyonunu da hesaba alan neticeler verdiği için geleneksel ab initio tekniklerinden oldukça üstün görülmektedir (Kerimova ve Doğuşhan, 1998).

Yapı belirlenmesinde PM3 çoğunlukla 3 yarıdeneysel yöntem arasında en iyisi olarak bilinmektedir. Bilhassa periyodik cetvelin ikinci sırasında olan ve çok daha ağır elementler için MNDO ve AM1'den daha iyi neticeler ortaya çıkardığı bilinmektedir (Nikolskii, 1963).

Yarıdeneysel modellerin tamamı, normal temel durum ve nötral moleküller ile karşılaştırıldığında serbest radikal ve iyon durumundaki moleküllerin hesaplanmasında çok daha az başarılı olmaktadır. Diğer taraftan AM1 ve MNDO hidrojen bağına sahip sistemlerin tanımında yeterli düzeyde olmamaktadır. Ancak PM3'de fazlasıyla başarılı olmaktadır (Akhmet ve Beklioglu, 2006).

2.7 Hesapsal Yöntemler

Deneysel bir bilim dalı olan kimya, genellikle deneyler ve laboratuvar şeklinde düşünülmemektedir. Deneysel kimyada herhangi bir bileşiğe dair çalışma yapabilmek için ya o bileşiğin doğada bulunup, bulunduğu kaynaktan izole edilmesi ya da laboratuvarında sentezlenmesi gerekir. Bunlar sağlanmadan herhangi bir bileşik ile alakalı hiçbir incelemenin yapılmaması gerekmektedir (Kerimova ve Doğuşhan, 1998). Hesapsal kimyada, hiçbir ayrıştırma, sentezleme, fiziksel ölçüm, spektrometre vb. yapılmaksızın sadece hızlı bilgisayarlar ve sofistike programlar ile kimyasal önemi olan neredeyse tüm bilgiler sağlanabilmektedir. Reaksiyonların geçiş konumları, reaktif ara ürünler, bilinmeyen moleküller, hatta var olmayan maddeler dahi hesapsal tekniklerle değerlendirilebilmektedir (Alisoy ve Dzhabrailov, 2005). Pek çok kimyasal olayın açıklanması mümkün olabilmektedir. Hesaplamalar doğru teknikler kullanılarak gerçekleştirilirse sonuçlar güvenilir olacaktır ve deneysel olarak da kanıtlanmalarına ihtiyaç olmayacaktır. Fakat hesaplamaların tam olarak deneylerin yerine kullanılan teknikler biçiminde görülmesinden önce kütle spektrometresi, NMR vb. gibi kimyayı anlayabilmek amacıyla kullanılan araçlar şeklinde görülmesi gerekmektedir (Prasad ve Rai, 2012).



2.7.1 Moleküler Mekanik

Moleküler mekanik, molekülün yapılarını klasik mekanik yöntemler ile hesaplamaktadır. Moleküllerin her birini birbirlerine bağımlı atomlar biçiminde düşünmekte ancak bağımlı olmayan atomların arasındaki etkiyi de göz önünde bulundurmaktadır (Maksudov ve Dzhabrailov, 1997). Moleküllerin içerisinde bulunan atomların hareketlerinin potansiyel enerjisi (V)

$$V = V_{\text{gerilme}} + V_{\theta} + V_{\text{vdw}} + V_{\text{es}} + V_{\text{w}}$$

beş katkıya göre hesaplanabilir.

V_{gerilme} : Bağların esneyip gerilmesinden V_{θ} : Bağların bükülmesinden

V_{vdw} : Van der Waals etkileşimlerinden V_{es} : Elektrostatik etkileşimden

V_{w} : Molekül içindeki tekli bağların dönmesinden (internal rotation) kaynaklanan kavramlardır.

Çalışmanın esas amacı kuantum mekaniği kullanan tekniklerin incelenmesi olduğu için MM tekniğinin ayrıntılarına girilmeyecektir.

2.7.2 Kuantum Mekaniği

Kuantum mekaniği kurallarını kullanan hesaplama teknikleri MM tekniklerine kıyasla oldukça uzun ve karmaşık hesaplamaları yapmaktadırlar. Öncü elektronik yapı belirleme tekniklerinin temeli 1920'de Schrödinger'in ileri sürdüğü fonksiyon ile atılmıştır (Nikolskii, 1963).

$$H \psi = E \psi \quad H = K.E. + V \quad H : \text{Hamilton Operatörü}$$

E : Enerji ψ : Dalga Fonksiyonu

Molekül içerisindeki parçacıkların enerjisini ve tüm parçacıkların birbirleri arasındaki elektrostatik etkileşimlerini Hamilton operatörü simgelemektedir. 1920 yılında Schrödinger tarafından öne sürülen fonksiyon, tam olarak hidrojen atomu için çözümlenebilmiştir. Bu

çözümlere atomik orbitaller denir. Bu fonksiyon moleküller ve çok elektronlu atomlar için kolaylıkla yazılabilir (Prasad ve Rai, 2012). Fakat tam olarak çözümlenebilmenin imkânı yoktur. Birtakım yaklaşımların yapılmasıyla çözümlerin bulunabilmesi mümkündür. Çok elektronlu Schrödinger fonksiyonunu daha pratik ve basit duruma getiren oldukça önemli yaklaşımlar bulunmaktadır ki bunları kullanan teknikler HF yöntemleri olarak tanımlanmaktadır (Diebold, 2003).

2.8 Kuantum Kimyasal Modeller ve Yarı Deneysel Yöntemler

Moleküllerin kuantum kimyasal olarak tanımlanması ile oluşan moleküler modelleme programlarıyla uygulanan teorik araştırmalarda giriş parametreleri olarak molekül geometrisi, ana set, spin ve yük çokluğu gibi ifadeler gerekmektedir. Moleküller daha büyük ve karmaşık molekül ağırlığında ise yarı deneysel modellerin kullanılması gerekir (John Wiley ve Sons, 2007). Moleküllerin hesaplanmasında çözümlenmesi gereken integrallerde spektroskopik ve termokimyasal deneysel verilere dikkat edilmektedir. Örnek vermek gerekirse; teorik bir hesaplama sırasında program belli atomlar arasında meydana gelen bağ açılarını ve bağ uzunluklarını sabit değerlerde almaktadır. Kısaca yarı deneysel modeller daha önceleri belirlenen deneysel verileri kullanarak kuantum mekanik hesaplamaları gerçekleştirmektedir. Önceden belirlenmiş olan bu deneysel verilerin kullanılmasıyla incelenen moleküler sistemde gerçekleştirilen hesaplamaları oldukça önemli oranda hızlandırmaktadır (Besov ve Nikolskii, 1996). Bu yöntemlerin ilk olarak konjuge π - elektron sistemleri için geliştirildiği bilinmektedir. Yarı deneysel modeller çoğunlukla büyük sistemlerin hesaplamaları için kullanılmaktadır. Günümüzde sıklıkla kullanılan yarı deneysel modeller arasında AM1 (Austin Model) ve ZINDO (Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap) yer almaktadır. Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap (ZINDO) yöntemi Michael Zerner ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap (ZINDO) çoğunlukla elektronik spektrumlarda UV geçişlerinin hesaplanma aşamasında, Austin Model (AM1) metodu ise organik moleküllerin modellenme aşamasında kullanılan yöntemlerdir. Yarı deneysel metotlarda gerçekleştirilen araştırmaların ab initio metotlara göre daha az vakit aldığı düşünülmektedir. Bundan dolayı araştırmacılar hesaplamaları daha kolay yapmaktadır (Subramoney, 2001).

Kuantum mekaniğinin molekül ve atomlara uygulanmasını inceleyen Kimya alt dalı olarak bilinen Kuantum Kimyası (Yeni Nicem), Kuantum Mekaniği'nin bir uygulaması olduğu için

uygulamalı Kimya dalı olarak belirtilmektedir. Yeni Nicem’de Dirac, Schrödinger gibi dalga fonksiyonlarının çözümü ile ilgilenilmektedir. Fakat EM alanın eksikliğinde, rölativistik ve spinsiz olmayan Schrödinger fonksiyonunun çözümü kullanılmaktadır (Sobolev, 1991). 1920 yılında ileri sürülen Schrödinger fonksiyonu çözümlenmeli olmadığı için, çok elektronlu sistemlerin çözülebilmesi için nümerik çözümler yapılmaktadır. Bu nümerik çözümlerin gerçekleştirilmesinde çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Bu teknikler aşağıdaki gibidir;

- Yoğunluk fonksiyoneli yöntemleri
- Sıfırdan teorik yöntemler (Ab initio yöntemleri)
- Yarı-ampirik yöntemler

Kuantum Kimyası’nda nümerik çözümler için uygulanan bu tekniklere örnek vermek gerekirse;

- Sıfırdan teorik teknikler: MPN, CC, CI, HF vb.
- Yarı-ampirik teknikler: PM6, RM1, PDDG/PM3, SAM1, PM3, AM1 vb.
- Yoğunluk fonksiyoneli teknikleri: GGA, LDA vb.

Yukarıda belirtilen bu yöntemler ile Schrödinger dalga denklemi, iterasyon yöntemiyle birçok kez çözülebilmekte, ardışık 2 iterasyon neticesi arasında önemli olmayan düzeyde bir fark oluşana dek sürece devam edilmektedir. Iterasyon bittiği zaman sonucun “kendi içerisinde tutarlı (self consistent)” olduğu ifadesi kullanılmaktadır. Bunlar ise ticari paket yazılımlar tarafınca gerçekleştirilmektedir. Tüm bu hesaplamaları yapan yazılımlar da hesapları yapmak amacıyla düzenlenmiş özel kodlar olmakta ve FOTRAN programlama diliyle yazılmaktadır. Kimya yazılım paketi GAUSSIAN, 21 Temmuz 2005’te Wayback Machine sitesinde arşivlenmiştir. MOLCAS, SPARTAN, MOLPRO vb. gibi programlar ise GAUSSIAN Kimya yazılımına örnek verilebilir. Nümerik çözümlerin yapılmasında kullanılan yöntemlerden biri olan Ab initio teknikleri herhangi bir yaklaşımı olmayan full hamiltoniyeni kullanmakta ve hiçbir denel veri kullanmamaktadır. Bundan dolayı Ab initio yöntemleri, sıfırdan teorik teknikler olarak ifade edilmiştir (Rabil ve Sezgin, 2011).

Kuantum Kimyası’nda nümerik çözümler için uygulanan Yarı-ampirik teknikler hamiltoniyene yaklaşımlar yapmakta, 2 elektron integrallerine ihmaller gerçekleştirerek integrallerde basitleştirme ve azalma sağlamaktadır. Bundan sebeple yarı-ampirik hesaplamalar ab initio hesaplamalarına göre daha kısa sürebilmektedir. Fakat yarı-ampirik hesaplamalarda neticeler ab

initio neticeleri kadar hassas olmamaktadır. Dolayısıyla orbital enerjilerinin yerine çıktı olarak entalpi değerleri ya da toplam enerji değerlerinin verilmesi gerekmektedir (Kerimova ve Doğushan, 1998).

Ab initio teknikleri oldukça hassas olup; sistemin büyümesiyle hesaplar zorlaşmakta, bilgisayar kaynakları yeterli olmamakta ve böylece yarı-ampirik tekniklerine başvurulması kaçınılmaz olmaktadır. Yarı-ampirik teknikler bin atomlu bileşiklere kadar uygulanabilirken, Ab initio teknikleri genellikle yüz atomlu sistemlere kadar uygulanabilmektedir (Alisoy ve Dzhabrailov, 2005). Bununla birlikte yarı-ampirik tekniklerin deneysel verileri kullanması sebebiyle ab initio tekniklerinde Schrödinger denkleminin dolaylı kullanımı azalan rölativistik enerjiyi de içermektedir. Dolayısıyla da yarı-ampirik yöntemlerin ağır metal bileşiklerine uygulanabilen yöntemler olduğu belirtilebilir. Bilhassa periyodik çizelgenin üçüncü periyodundan itibaren atomlarda rölativistik enerji, korelasyon enerjisinden çok daha büyük olup mutlaka hesaplanması gerekmektedir. Örnek vermek gerekirse; atom numarası sadece 19 olan K (potasyum) atomunun rölativistik enerjisi, korelasyon enerjisinden hemen hemen 2 kat fazla olabilmektedir (Nikolskii, 1963). Yeni Nicem’de rölativistik katkılar Dirac fonksiyonu ya da Breit fonksiyonundan yararlanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu da “Rölativistik Kuantum Kimyası” biçiminde bilinmektedir. Yeni Nicem’in organik ve anorganik bileşiklere uygulanmasıyla Organik ve Anorganik Kimya türetilmektedir. Kuantum Kimyası’ndan sağlanan teorik neticeler; termodinamik, kimyasal kinetik gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Kurumsal hesaplamalar, bilhassa deneysel incelemesi çok pahalı ya da yeni sentezlenmiş moleküller için son derece önem taşımaktadır (Alisoy ve Dzhabrailov, 2005).

2.8.1 Ab İnitio Yöntemleri

Ab initio; deneysel veriler uygulanmadan, tahmini kurallar üzerine kurulmuş olan kimyasal hesaplamalar olarak tanımlanmaktadır. Ab initio yönteminde çoğunlukla karmaşık bir denklemin daha kolay denklemlere yalınlaştırılması gibi matematiksel taktikler kullanılmaktadır. Bu yöntem ile yapılan hesaplamalar genellikle oldukça iyi nitel neticeler vermekte ve molekülün küçülmesiyle nitel neticelerin netliği artmaktadır. Tüm yaklaşımların yeterli küçüklük göz önünde bulundurularak uygulandığında net bir neticeye yaklaşıyor olması ise Ab initio tekniklerinin avantajıdır (Mashiyev ve Yucedag, 2012).

Moleküler orbital teorisi kurallarının direkt uygulanması anlamına gelen ab initio kavramında birtakım yaklaşımlar kullanılarak işlemlerin basitleştirildiği düşünülmektedir. Ancak başka

moleküler orbital tekniklerine kıyasla Moleküler Orbital Teorisi kurallarının tam olarak gerçekleştirildiği, en hassas hesapların uygulanabildiği en güvenilir yöntem olarak bilinmektedir (Akhmet ve Beklioglu, 2006). Fakat bu hesapların uygulanabilmesi için oldukça fazla bilgisayar süresi gerekir ve büyük moleküllere uygulanamaz. Moleküldeki atom sayısı çoğaldıkça hesapların gerçekleştirilmesi güçleşmektedir. Bu kuram da kendi içerisinde düzeylere ayrılmıştır. Düzey yükseldikçe hesaplamalar daha hassas gerçekleştirilmekte ve daha güvenilir duruma gelmektedir. Büyük moleküller yalnızca düşük düzeyli ab initio teknikler ile çalışabilmektedir. Küçük ve orta boyutlu moleküller içinse yüksek kademeli ab initio teknikleriyle net neticelere ulaşılabilmektedir. Bilgisayar teknolojisinde yaşanan hızlı ilerlemeye eş değer olarak ab initio yöntemi de giderek daha kolay uygulanabilecek seviyeye gelmektedir. Ab initio hesaplarını uygulayabilen bilgisayar programları HF-SCF teorisini kullanarak Schrödinger denklemini çözmektedirler (Burenkov ve Fayn, 1979).

Møller–Plesset Pertürbasyon Teorisi: Hartree-Fock tekniği elektron korelasyonu eklenerek ikinci (MP2), üçüncü (MP3), dördüncü (MP4) vb. düzeylere yükseltilmektedir. Düzey ne kadar yüksek ise netice o kadar net, ancak bilgisayar hesaplaması da bir o kadar uzun olmaktadır. MP4 hesabının kesinliği CISD hesabının netliğine yakındır (Rabil ve Sezgin, 2011).

Konfigürasyon Etkileşimi: Dalga denklemi fazla determinantlı bir dalga denklemi olan konfigürasyon etkileşiminde, HF dalga fonksiyonuyla başlanmakta ve elektronlar dolu orbitallerden boş orbitallere aktarılarak farklı determinantlar eklenmektedir. Konfigürasyon etkileşimi hesaplamalarının netliği çok yüksek olup harcanan zaman çok uzun olabilmektedir (Dzhabrailov ve Kerimova, 1988). Bu hesaplamalar, her bir determinantın kurulması üzerine uygulanan uyarma sayısına göre sınıflandırılmaktadır. Her determinant için yalnızca bir elektron uyarılmış ise bu konfigürasyon etkileşimi tek-uyarma (CIS) olarak ifade edilebilmektedir. Konfigürasyon etkileşimi tek-uyarma hesabı uyarılmış haller için bir yaklaşımda bulunurken temel enerji düzeyinde değişiklik gerçekleştirilmemektedir. Tekli ve ikili uyarma (CISD), korelasyon düzeltilmesi yapılmış bir temel-seviye enerjisi vermektedir (Diebold, 2003). Üçlü-uyarma (CISDT) ve dördüncü uyarma (CISDTQ) yalnızca fazla yüksek netliğe ulaşmak istenildiğinde kullanılmaktadır. Muhtemel tüm uyarılmalar hesaplanarak gerçekleştirilen konfigürasyon etkileşimi hesabı tam CI olarak belirtilmekte ve bu hesap net bir kuantum mekaniksel netice vermektedir. Fakat tam CI hesabı için aşırı bir bilgisayar gücü gerektiği için bu hesap oldukça az kullanılmaktadır (Diebold, 2003).

Korelasyon: Hartree-Fock yöntemi hesaplamalarında yapılan kısıtlamalardan biri elektron korelasyonunu içermemesi olmuştur. Elektronların belli bir bölge içerisinde olma ihtimalleri yalnızca çekirdekten uzaklıklarının bir denklemi olarak tanımlanmaktadır, fakat bu durum fiziksel bakımdan doğru olmamaktadır. Bu hesap, elektron korelasyonunun da hesaba katılması anlamına gelmektedir. Bu tekniklerde önce Hartree Fock hesabı ile başlanmakta ve ardından elektron korelasyonuna geçilmektedir. Elektron korelasyonunu önemli hale getiren başka sebeplerin olduğu görülmektedir. Hesaplanan enerjilerin ve moleküler geometrilerin netliğinin artması ise bu sebeplerden biridir (Sobolev, 1991).

Çoklu-Konfigürasyonlu Uyumlu Alan: MCSCF hesaplamalarının uygulanmasında da çoklu determinantları kullanılmaktadır. Fakat MCSCF’de orbitaller, çok determinantlı dalga denklemlerini kullanılması üzerine optimize edilmektedir. MCSCF hesaplamaları birim zaman içerisinde daha net neticeler vermektedir. CI ile karşılaştırıldığında MCSCF daha yoğun korelasyon enerjisini daha az konfigürasyonla vermektedir. Ama CI’da oldukça fazla konfigürasyon olduğu için, korelasyon enerjisi daha yüksek olmaktadır (Subramoney, 2001). CI, HartreeFock sistem için kötü nitelikte bir tanımlama yaptığında MCSCF’nin kullanılması beklenmektedir. Fakat bu teknikler programdan yararlanan kişiler için karmaşıktır, zira hesaplamada hangi hesaplamanın kullanılacağı ile alakalı tam olarak otomatikleşmiş bir yöntem bulunmamaktadır ve kullanıcının bu yolu kendisinin belirlemesi gerekir (Besov ve Nikolskii, 1996).

Çok Referanslı Konfigürasyon Etkileşimi: Bir CI dalga fonksiyonunun HF dalga fonksiyonunun yerine MCSCF hesabı ile başlanarak da kurulabilmesi mümkündür. Bu başlangıç dalga denklemi referans durum, hesaplama da çok referanslı konfigürasyon etkileşimi hesabı olarak tanımlanmaktadır. Burada, normal CI’da bulunandan daha fazla sayıda CI determinantı bulunmaktadır. Bilgisayarda hesaplama zaman alsa da birtakım problemler için uygun korelasyonlar sağlamaktadır (Maksudov ve Dzhabrailov, 1997).

Kuantum Monte Carlo Yöntemleri: Bu yöntemler, hesaplamının başında Hartree Fock yöntemlerinden dolayı ortaya çıkan hataların engellendiği yöntem olarak belirtilmektedir (QMC). Kuantum Monte Carlo Yöntemlerinin Greens, difüzyon ve Varyasyonel fonksiyonu gibi 3 çeşidi bulunur (Burenkov ve Fayn, 1979). Varyasyonel QMC fonksiyonel olarak aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır:

$$\Psi = D\alpha D\beta \Pi f(r_{ij})$$

Burada $D\alpha$ ve $D\beta$, α ve β spinli elektronların determinantları olarak belirtilmektedir. Hamiltonian'da spin kavramları olmadıkça, bu determinantların kullanımı fazladan bir hataya neden olmamaktadır. $f(r_{ij})$ kavramı elektron korelasyonunu tanımlamaktadır. Greens ve Difüzyon denklemi Monte Carlo teknikleri ise sayısal dalga denklemlerini kullanmaktadır. Kuantum Monte Carlo Yöntemleri (QMC) şu anda bilinen en kesin neticeli teknikler olup aşırı zaman almaktadırlar (Prasad ve Rai, 2012).

Kullanılabilirlik: Ab initio hesaplarında oluşan hataların 4 sebebi bulunmaktadır. Bunlar; Göreceli etkilerin hesaba katılmaması, Born-Oppenheimer yaklaşımı, Tamamlanmamış korelasyon ve Tamamlanmamış bir temel dizinin kullanımınıdır. Aşırı CPU zamanı, hafıza ve bellek kullanımı ise Ab initio'nun dezavantajıdır. Bir hesabın iki katı büyüklüğünde başka bir hesap, ilk hesaptan on altı kat daha fazla zaman almaktadır. Bu durum birleşimli hesaplarda daha da kötüdür. Pratikte, oldukça kesin neticeler, şayet molekül bir düzine veya daha az elektron içeriyor ise mümkün olabilmektedir (Rabil ve Sezgin, 2011).

Eşleşmiş Grup: Eşleşmiş grup (CC) hesaplamalarında dalga denklemleri, CI'daki biçimde, çoklu determinantların lineer birleşimi olarak belirtilmektedir. Fakat CC'deki determinant tercihleri CI'dakinden oldukça güçtür. Bununla birlikte, CI'daki gibi CC hesaplamalarının da düzeyleri bulunmaktadır. Bu 2 tekniğin kesinlikleri de fazlasıyla birbirine benzemektedir. Tüm muhtemel konfigürasyonlar hesaplandığında tam CC ve tam CI hesapları eşdeğer olmaktadır. İkinci düzeyden konfigürasyon etkileşimi Kuantum Monte Carlo Yöntemleri olarak bilinen hesaplamada CI ve CC algoritmalarının birleşimi olan bir algoritma kullanılmaktadır (Alisoy ve Dzhabrailov, 2005). Bu hesap fazlasıyla yaygın olarak kullanılmaktadır, zira CC'ye oranla daha az sürede, organik moleküllerin kesin hesaplamaların gerçekleştirilmesinde uygun korelasyon vermektedir.

Hartree-Fock Yöntemi: Bu yöntem, ab initio hesapları içerisinde en yaygın olup, temel yaklaşımın merkezi alan yaklaşımın olduğu yöntem olarak ifade edilmektedir. Merkezi alan taktiğinde, elektronların potansiyellerinin yalnızca çekirdekten uzaklıklarına göre farklılaştığı varsayılmaktadır. Dolayısıyla Hartree-Fock'da hesaplanmış olan değerler, her zaman için gerçek değerlerden daha çok çıkmaktadır. Burada enerji birimi olarak Hartree kullanılmaktadır (1 Hartree= 27.2116 eV). Çok elektronlu Schrödinger fonksiyonunu çok daha kolay tek elektronlu fonksiyonlara dönüştürmesi ise Hartree-Fock Yönteminin avantajlarından biridir (Rabil ve Sezgin, 2011).

Hartree-Fock hesabı, çoğunlukla yarı deneysel tekniklerden faydalanılarak orbital katsayıları için bir öngörü yapılmasıyla başlamaktadır. Bu denklem yeni bir orbital enerjisi ve katsayısı dizisinin hesaplanmasında kullanılmakta ve bu işlem, orbital katsayıları ve enerjisi sabitlenene dek yinelenmektedir. Fakat bu değerlerde sabitliğin gerçekleşeceği de kesin değildir (Kudryavtsev, 2017).

Hartree-Fock tekniğinde orbitallerdeki elektronlar çiftleşmiş veya çiftleşmemiş olabilmektedir. Şayet molekül singlet spine sahip ise her çiftteki α ve β spinli elektronlar için benzer orbital denkleminin kullanılabilmesi mümkündür. Bu da sınırlandırılmış Hartree-Fock tekniği olarak tanımlanabilir. Eşlenmemiş elektrona sahip olan moleküllerde Hartree-Fock dalga denklemini yazabilmek için 2 teknik bulunmaktadır. Bu tekniklerden birincisi α ve β elektronları için birbirinden tamamen ayrı 2 orbital dizisini kullanmaktır (Kerimova ve Doğushan, 1998). Bu da sınırlandırılmamış Hartree-Fock dalga denklemi olarak tanımlanabilir. Eşleşmiş elektronlar ayrı uzaysal dağılımlara sahip olacakları için, UHF yani sınırlandırılmamış Hartree-Fock dalga denklemi, spin bozulması olarak belirtilen bir hesaplama hatasının oluşmasına yol açacaktır. Bu hatanın kimsiyal sistemin özelliğine göre önemsiz ya da oldukça büyük olabilmesi mümkündür. Sınırlanmamış Hartree-Fock dalga denklemi uygulanması etkin ve kolay bir teknik olduğu için sıklıkla kullanılmaktadır (Sobolev, 1991).

HF'de dalga denklemleri Gauss tarzı orbitallerin lineer kombinasyonları ile tanımlanmaktadır ($\exp(-ar^2)$) ve s, p, d gibi orbital simetrisini vermesi üzerine açısıl bir denklem ile çarpılmaktadır. Tek bir açısıl kavram s simetrisini; x,y ve z açısıl kavramları p'yi; xy, yz, xz, $x^2 - y^2$ ve $4z^2 - 2x^2 - 2y^2$ açısıl kavramları ise d simetrisini vermektedir. Bu orbitaller, kuantum mekaniğinin 2 gerekliliğine uyması için, bir determinanta dönüştürülmektedir (Subramoney, 2001). Bu 2 gereklilik, elektronların birbirlerinden ayırt edilememeleri ve yer değiştiren 2 fermiyonun (elektron da bir fermiyondur) antisimetrik olmalarıdır.

Dalga denklemini kurmak için başka bir teknik ise ROHF, yani sınırlandırılmış açık kabuklu Hartree Fock tekniğidir. ROHF tekniğinde eşleşmiş elektronlar benzer orbitali paylaşmakta ve böylelikle spin bozulması oluşmamaktadır. Sınırlanmamış Hartree-Fock dalga denkleminin uygulanabilirliği sınırlandırılmamış Hartree-Fock dalga denklemine oranla oldukça güçtür ve biraz daha çok zaman gerektirmektedir. Bu nedenle Sınırlanmamış Hartree-Fock dalga denklemi çoğunlukla, UHF'deki spin bozulmasının fazla büyük olması halinde kullanılmaktadır (Maksudov ve Dzhabrailov, 1997). ROHF neticesinde elektronların eşlenmiş durumda bulunması zorunluluğu sebebiyle, elektronların eşlenmemesinin gerektiği hallerde ROHF hesabı

iş e yaramamaktadır. Örnek vermek gerekirse; H_2 için uygulanan bir hesaplamada uzun bağlar H_2 'nin H^+ ve H^- 'ye bozunduğunu gösterebilmektedir. Bu durum Hartree-Fock neticelerinde, bağ uzunluklarının daha kısa, atom yükleri ile dipol momentlerin daha büyük, aktivasyon enerjilerinin yüksek, titreşim frekanslarının daha yüksek çıkmasına yol açmaktadır(Besov ve Nikolskii, 1996) .

Ab initio metotlarının hesaplama aşamaları oldukça uzun vakit olsa da en fazla kullanılan yöntemler arasında olmaktadır. Ab initio yöntemlerinin günümüzde en sık kullanılanları arasında CI (Konfigurasyon etkileşimi), MPN (Möller-Plesset pertürbasyon modeli) ve HF (Hartree Fock modeli) bulunmaktadır. Moleküler sistemlerin teorik hesaplamalarında çoğunlukla kullanılan yaklaşımlardan biri Born-Oppenheimer yaklaşımıdır.Elektron ve çekirdeklerin hareketleri birbirinden ayrılarak değerlendirilmektedir(Alisoy ve Dzhabrailov, 2005) .

Ab initio yöntemleri herhangi bir deneysel veriye ihtiyaç duymadan, direkt olarak teorik kurallara dayanarak hesaplamalar gerçekleştirmektedir. Ab initio yöntemlerinde çoğunlukla daha önce denenmiş matematiksel yaklaşımlardan faydalanılmaktadır. Ab initio yöntemlerinde kullanılan yaklaşımlar bir denklemin sadeleştirilmiş hali olduğu gibi kimi zaman da differansiyel bir fonksiyon için ortalama bir çözümün kullanılması biçiminde de olabilmektedir. Teorik hesaplama işlemlerinde birçok metot aynı yaklaşımı kullanmış olsa da matematiksel yaklaşıma göre metotlar birbirinden farklı olabilir. Ab initio yöntemlerinde de bu durum aynıdır (Subramoney, 2001).

Elektron ve çekirdek üzerine etki eden çekici bir güç oluşmaktadır. Ortaya çıkan bu güç her iki parçacığın da hız kazanmasına yol açacaktır. Elektronların çekirdeklerden oldukça hafif parçacıklar olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla molekülde olan elektronların çekirdeklere kıyasla çok daha hızlı hareket ettikleri söylenilebilir. Bu nedenle çekirdeklerin pozisyonlarının sabit olduğu düşünülmektedir. Schrödinger fonksiyonunda çekirdeklerin sabit olması göz önünde bulundurulup elektronik ve nükleer kavramlar farklı farklı yazılarak çözülebilmektedir (Diebold, 2003). Sistemin toplam enerjisi elektronların ve çekirdeğin meydana getirdiği enerjinin toplamına eşit olmaktadır.

2.8.2 Schrödinger Denklemi

Schrödinger denklemi, araç dalga denklemi isminde bir fonksiyon olarak tanımlanmaktadır. Schrödinger denklemi kavramına hem genel fonksiyonunun, hem de belli bir görelî olmayan sürümünde başvurulabilir. Kuantum mekaniği süresince kullanılan, genel denklem her şey için, Hamiltoniyen'den çeşitli karmaşık ifadeler takarak Dirac denkleminden kuantum alan teorisine kadar oldukça geneldir (Burenkov ve Fayn, 1979).

Erwin Schrödinger, dalga denkleminin zamana ve uzaya bağılı dönüşümünü ortaya çıkaran fonksiyonu ileri süren kişidir. Bundan dolayı Schrödinger denklemi ismiyle ifade edilmektedir. Özel relativistik sürümünün basitleştirilmiş birçok durumda gerçekliğe oldukça doğru yaklaşım olduğu, ancak diğerlerinin de oldukça yanlış olduğu düşünülmektedir. Schrödinger denklemini uygulayabilmek için, Hamilton operatörü daha sonra Schrödinger denklemine yerleştirilir sistemi meydana getiren taneciklerin potansiyel ve kinetik enerji için muhasebe sistemi için ayarlanması gerekir (Maksudov ve Dzhabrailov, 1997).

Max Planck tarafından 1900 yılında ortaya atılan “kuantum varsayımları”ndan sonra, 1927 yılında ileri sürülen Heisenberg belirsizlik ilkesi ve 1924 yılında ortaya atılan de Broglie varsayımı bilim dünyasında yeni ufukların oluşmasına yol açmıştır. Meydana gelen bu gelişmeler Erwin Schrödinger'in dalga mekaniği ve Max Planck'ın kuantum varsayımlarıyla birleştirilerek kuantum mekaniğinin oluşmasında etkili olmuştur (Besov ve Nikolskii, 1996). Ortaya çıkan kısmi diferansiyel fonksiyon sistemiyle alakalı bilgi içeren dalga denklemi için çözülmüştür. İlk defa Kohn ve Hohenberg tarafından dejenere olmamış bir molekül için, dalga fonksiyonu, taban durum molekül enerjisi ve sistemin taban durumdaki bütün özellikleri elektron olasılık yoğunluğuna $n(x,y,z)$ bağılı olarak hesaplandığı bilinmektedir. Diğer taraftan Kohn ve Hohenberg teoremi sistemin doğru taban durumu elektron yoğunluğunu minimize eden enerji denklemini tanımlamaktadır (Dzhabrailov ve Kerimova, 1988).

2.8.3 Yarıdeneysel Moleküler Yöntemleri

Elektron korelasyonu ve geliştirilmiş temel kümeler kullanarak ab initio hesapları ile kantitatif neticeler sağlanabilmektedir. Fakat büyük moleküller için ab initio yöntemleri oldukça fazla bilgisayar süresi ve disk alanı gerektirir. Bu parametrelerin tespit edilmesi amacıyla atomik spektra, iyonlaşma enerjileri vb. gibi pek çok deneysel veri kullanılmaktadır. Çözümlerinde hem deneysel hem de teorik verilerden faydalanır. Bu sebeple “yarıdeneysel”

olarak ifade edilmektedir (Prasad ve Rai, 2012). Yarıdeneysel modellerin temelinde Pertürbasyon Moleküler Orbital kuramı, diğer adıyla ve Hückel teorisi ve PMO bulunmaktadır. Hückel yöntemi sadece konjuge, düzlemsel π -sistemlerinde kullanılmaktadır. Bu kuram sonradan düzlemsel olmayan moleküllerde de kullanılabilir biçimde geliştirilerek Extended Hückel olarak kullanılmaya başlanmıştır. Ardından Pariser-Parr-Pople (PPP) yöntemiyle SCF kuramından faydalanılarak birçok yarıdeneysel model ileri sürülmüştür. Bundan dolayı hem güvenilir hem de daha çabuk hesapların gerçekleştirilebilmesi için yarı deneysel modeller geliştirilmiştir. Bunlar da ab initio yöntemi gibi kuantum mekaniği kurallarını kullanmaktadır, fakat Schrödinger fonksiyonunu çözerken oldukça fazla yaklaşımlar yapmaktadır (Akhmet ve Beklioglu, 2006). Hesaplanması zor olan integrallerin kimilerini yaklaşımlar uygulayarak hesaplamakta kimilerini de ihmal etmektedir. İçteki (core) orbitallerine ait integrallerin yerine parametreler kullanılmaktadır.

J.A. Pople ve grubu tarafından geliştirilen bu yöntemlerin amacı, oluşma ısıları ve molekül geometrisinden çok elektronik özellikleri doğru hesaplayabilmek olmuştur. CNDO, elektron itişimiyle alakalı integralleri hesaplarken atomik orbitallerin küresel simetriye sahip olduğunu varsaymaktadır. NDDO bunu geliştirerek atomik orbitallerin taraflarını da hesaba katmıştır. Bu yöntemler moleküler geometrileri son derece doğru hesaplayabilmektedirler ancak bağlanma enerjilerini hesaplamada oldukça zayıf olmaktadır (Mashiyev ve Yuicedag, 2012).

MINDO, MNDO, AM1, PM3

Dewar ve grubu, bağlanma enerjilerinin yeteri kadar hassas hesaplanabilmesi için bir model oluşturmak istemişler ve 1969'da MINDO "Modified INDO" modelini bulmuşlardır. Hesaplanan oluşma ısını deneysel verilere uyduracak biçimde parametreler kullanmışlardır. Oluşma ısılarının hesaplamaları yeteri kadar iyileştirilmiş fakat molekül geometrileri yeterince hassas hesaplanamamıştır. Aynı grup MNDO "Modified Neglet of Diatomic Overlap" modelini geliştirmiştir. Bu model NDDO'nun devamı şeklinde olmuş ve metalleri de parametrize etmiştir (Diebold, 2003). Fakat MNDO moleküller arası hidrojen bağlarının hesaplanmasında başarılı olamamıştır. 1985'te bu eksikliğin giderilmesi amacıyla Dewar ve grubu MNDO'nun geliştirilmiş bir modeli olan AM1 "Austin Model 1" modelini yayınlamışlardır. 1989 yılında da J.J.P. Stewart MNDO'yu yeniden parametrize etmiştir. AM1, MNDO ve PM3'teki hataları büyük oranda azaltmıştır. Molekül geometrileri, oluşma ısıları, intermoleküler hidrojen bağları ve dipol moment hassaslığını kaybetmeden

hesaplayabilmektedir (Burenkov ve Fayn, 1979).

Bu yöntemler birçok çeşit molekül üzerinde denenmiştir. Tablolarda bilhassa en fazla tercih edilen PM3, AM1 ve MNDO modelleri neticelerinin averaj hataları olduğu belirtilmektedir. Bu tablolara benzer daha pek çok veri sayesinde bu tekniklerin kuvvetli ve zayıf tarafları belirlenebilmektedir. Amaca uygun bir teknik kullanılarak hesaplamalar gerçekleştirildiği durumda kimyasal anlamı ve değeri olan neticeler alınabilmektedir. Fakat yarıdeneysel hesapların neticeleri ab initio nun hesaplarındaki kadar hassas olmayabilir. Bundan dolayı kantitatif değil kalitatif değerlendirmelerin yapılması daha yerinde olacaktır (Maksudov ve Dzhabrailov, 1997).

Ağır atomların bağ uzunluğu ve bağ açılarındaki RMS hataları		
Model	Bağ uzunluğu	Bağ açısı
Yarı-Ampirik AM1	0.0048	3.3
Yarı-Ampirik PM3	0.037	3.9
HF / 3-21G	0.028	1.7
HF / 6-31G*	0.028	1.4
MP2 / 6-31G*	0.018	1.5
SVWN / 6-31G*	0.018	1.6

Pek çok yüksek seviyeli ve deneysel ab initio neticelerin yarıdeneysel hesapların neticeleriyle kıyaslandığında şu genelleştirmelerin yapılması mümkün olabilir. En son geliştirilen PM3, AM1 ve MNDO modelleri çoğunlukla normal durumdaki denge geometrilerin belirlenmesinde uygundur. Molekülde ağır atomlar olduğunda, bağ uzunluklarını ve açılarını bu 3 modelde aynı hatalar ile hesaplamaktadırlar. PM3, AM1 ve MNDO modellerinin hiçbiri en düşük kademeli ab initio hesabı kadar hassas değildir (Nikolskii, 1963).

2.8.4 Hartee-Fock Modelleri

Yaklaşım: Elektronların ve çekirdeğin hareketlerini ayırmaktadır. Elektronların hareketlerinin yanında çekirdeğin hareketi oldukça az olduğu için ihmal etmektedir. Bu da, “Born-oppenheimer” yaklaşımı olarak tanımlanmaktadır. Schrödinger fonksiyonunun kütlelen bağımsız bu yeni şekli ise elektronik Schrödinger fonksiyonu olarak belirtilmektedir (Subramoney, 2001).

Yaklaşım: Elektronların hareketlerinin ayrıştırılması yöntemi olarak ifade edilmektedir. Çok elektronlu dalga denklemi, tek elektronlu dalga denklemlerinin çarpımlarının toplamları şeklinde yazılmakta ve bir determinanta dönüştürülmektedir. (Slater Determinantı)

$$\Psi \text{ determinant} = 1 / n^{1/2} ! \begin{vmatrix} X1(1) & X2(1) & X3(1) & X4(1) & \dots & Xn(1) \\ X1(2) & X2(2) & X3(2) & X4(2) & \dots & Xn(2) \\ X1(3) & X2(3) & X3(3) & X4(3) & \dots & Xn(3) \\ \vdots & & & & & \\ \vdots & & & & & \\ X1(n) & X2(n) & X3(n) & X4(n) & \dots & Xn(n) \end{vmatrix}$$

Yaklaşım: Her bir moleküler orbitalin atomik orbitallerin lineer kombinasyonu halinde düşünülmesi durumu olarak tanımlanmaktadır; yani LCAO yaklaşımıdır (Maksudov ve Dzhabrailov, 1997).

$$\Psi_i = \sum c_{i\mu} \phi_{\mu} \quad \Psi_i = \text{Psi}, C_i = \text{Katsayılar}, \phi = \text{Fi}, \mu = \text{Atomik orbitaller}$$

Bu yaklaşımın sayesinde problem olabilecek en iyi denklemi bulmanın yerine yalnızlaşarak en iyi lineer katsayıları bulmak durumuna dönüşmektedir. ϕ_{μ} 'yi f, d, p, s gibi atomik orbitaller biçiminde düşünülebilir. Aslında bunlar ‘‘Gaussian Basis Functions’’ olarak ifade edilen denklemlerin lineer kombinasyonları olarak ifade edilebilir. ‘‘Gaussian basis functions’’ x, y, z türünden polinomların r^2 li bir eksponensiyel ile çarpımı olmaktadır (Prasad ve Rai, 2012).

$$x^l y^m z^n \exp(-\alpha r^2)$$

α = Sabit bir sayı ki denklemin çapının büyüklüğünü göstermektedir. Polinomun düzeyine göre bu denklemler d, p, s vs. olarak adlandırılmaktadır (Alisoy ve Dzhabrailov, 2005).

Üslerdeki tamsayıların toplamları 2 ise: d denklemleri oluşmaktadır.

Üslerdeki tamsayıların (1, m, n) toplamları 0 ise: s

Üslerdeki tamsayıların toplamları 1 ise: p

SCF, daha önceleri öz uyumlu alan teorisi olarak da ifade edilmiş, ancak günümüzde HF (Hartree Fock) adıyla kullanılmaya başlanmıştır. HF kuantum kimyasal hesaplama işlemlerinde kullanılan başlıca ab initio modellerinden biri olmuştur. Schrödinger fonksiyonunun çok elektronlu sistemler için uygulanması oldukça karmaşık ve güç olduğu için birtakım

yaklaşımların kullanılması gerekir (Rabil ve Sezgin, 2011). HF yaklaşımı ile beraber moleküler sistemde yer alan elektronların birbirlerinden bağımsız şekilde hareket ettikleri düşünülmektedir. Bundan dolayı hesaplama işlemlerinde Schrödinger fonksiyonu tek bir elektron için çözülerek her bir elektron için bu hesaplamalar yinelenmektedir.

Tüm hesaplamalar yapıldıktan sonra sisteme bağlı enerji öz değerleri sağlanmaktadır. HF yöntemi merkezi alan yaklaşımını incelemektedir. Hartree Fock modelinin hesaplamalarında EC itmesi bulunmamaktadır. Dolayısıyla da molekülün enerjisi oldukça yüksek değerdedir. Coulomb elektron-elektron itmesinin etkisi hesaplamalara sonradan eklenmektedir (Prasad ve Rai, 2012). Araştırmacılar tarafından bu hesaplama çeşidi varyasyonel yaklaşım olarak da açıklanmaktadır. HF yönteminde moleküler orbitallerin hesaplanmasında iki yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemler, RHF (restricted /sınırlanmış Hartree Fock) ve UHF (unrestricted/ sınırlanmamış Hartree Fock) şeklinde ifade edilmektedir. Hartree Fock modelinde elektronlar çiftleşmiş ya da çiftleşmemiş olabilmektedir. UHF yönteminde elektronların çiftleşmesine karşın her bir elektron için farklı orbitalin kullanılması gerekir. RHF yönteminde ise çift olan elektronlar için aynı orbital kullanılmaktadır. Sınırlanmış Hartree Fock modelinin elektron korelasyonunu ihmal etmesi, modelin en büyük dezavantajı olmaktadır (Sobolev, 1991).

2.8.5 Hartree-Fock Self Consistent Field Metodu (Hf-Scf)

Kuantum mekaniği kurallarına dayanan hesapsal teknikler HF-SCF metodunu kullanarak Schrödinger denklemini çözerek moleküllerin enerjilerini bulmaktadırlar. Bu denklemin çözümü oldukça güç olduğu için birtakım yaklaşımlar uygulanmaktadır (Besov ve Nikolskii, 1996).

$$H \psi = E \psi$$

2.8.6 Kuantum Kimyasal Modeller

Günümüzde kuantum mekaniği sürecinde sıklıkla kullanılan ana setler yapılırken denklemlerden yararlanılmaktadır. Setlerin oluşturulmasında kullanılan denkleme göre atomik orbitaller farklı biçimde isimlendirilmektedir. GTO'da (Gaussian tipi orbitaller) Gaussian denklemleri kullanılırken STO'da (Slater tipi orbitaller) Slater denklemleri kullanılmaktadır. Adını, 1930'da Slater tipi orbitalleri literatüre kazandırmış olan John C. Slater adlı ABD'li fizikçiden alan Slater tipi orbital çeşitleri hesaplamalarda genellikle tek ya da iki atomlu sistemlerin dalga

denklemlerinde kullanılmaktadır (Alisoy ve Dzhabrailov, 2005). STO atomik orbitalleri GTO'lara kıyasla çok daha ayrıntılı olarak incelemektedir. Fakat GTO hesaplamalarda ayrı bir avantaja sahip olmaktadır. GTO'lar kullanılarak gerçekleştirilen teorik hesaplamalar STO'lara nazaran oldukça kolaydır. Örnek vermek gerekirse; birkaç adet Gaussian tipi orbitallerle hesaplama gerçekleştirilerek bir orbitali adlandıracak neticelerin birleştirilmesi yalnızca bir adet Slater tipi orbitallerle hesaplama gerçekleştirilmesinden daha hızlı olabilmektedir. Bu durum STO'ların adlandırılmasında niçin birkaç adet GTO'nun birleştirildiğini ifade etmektedir (Akhmet, 2003). Bu teorik hesaplamaların moleküler sistemlerde yapılması çok güçtür fakat bilgisayar yardımı ile bu problem çözülebilmektedir. Kuantum mekaniksel metotlar kullanılarak gerçekleştirilen teorik hesaplamalarda hangi ana setin tercih edileceğinin kararını vermek neticelerin doğruluğu ve deneysel veriler ile uyumu bakımından oldukça önem taşımaktadır. Temel set seçiminin hatalı olması çok fazla vakit alan hesaplamalarda karışık neticeler edinilerek vakit kaybına yol açabilir. Teorik programların yapısı içinde olan ana setler molekülün yapısına ve amaçlanan hesaplama çeşidine göre seçilebilmektedir (Sobolev, 1991).

2.9 Diferansiyel Fonksiyonel Teori

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi modelinde, temel halin toplam enerjisi elektron yoğunluğunun (ρ) fonksiyoneli biçiminde açıklanmaktadır. Birim hacimdeki elektronların sayısı ise elektron yoğunluğu olarak ifade edilmektedir. Dalga fonksiyonlarının karmaşıklaştığı durumlarda elektron sayısında artış yaşansa da, elektron yoğunluğunun değişken sayısında bir değişiklik olmamaktadır (Besov ve Dzhabrailov, 1965). Kohn ve Hohenberg, enerji hesaplamaları için moleküler dalga denklemi (Ψ) bilgisine gerek olmadığını ileri sürmüşler ancak moleküler dalga denklemi bulunmadan elektron yoğunluğunun nasıl hesaplanabileceğini belirtmemişlerdir. Kohn ve Sham, elektron yoğunluğunun nasıl belirleneceğini gösteren metodu geliştirerek bu eksikliğin giderilmesini sağlamışlardır. KS yaklaşımına göre temel durumun enerjisi aşağıda belirtilen denklem ile açıklanmaktadır.

$$E_0 = - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(r_1)}{r_{1\alpha}} dr_1 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \theta_i^{KS}(1) | \nabla_i^2 | \theta_i^{KS}(1) \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho]$$

Kohn ve Sham denklemindeki terimler; elektronik kinetik enerji, değiş-tokuş-korelasyon (XC) enerjisi, elektron-çekirdek etkileşimi ve elektron-elektron itmesi biçiminde belirtilmektedir.

Elektronik kinetik enerji terimi KS (Kohn-Sham) orbitallerine bağılı olmaktadır. KS orbitalleri de aşağıdaki denklemin, iteratif öz uyumlu (self-consistent) çözümine dayanmaktadır (Kudryavtsev, 2017).

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + \vartheta_{xc}(1) \right] \theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}$$

$$\vartheta_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$$

$E_{xc}[\rho]$ biliniir ise ϑ_{xc} 'nin bulunabilmesi mümkündür. Şayet değiş-tokuş-korelasyon enerjisi kesin olarak biliniir ise, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi modelinin de kesin olarak temel hal enerjisini verebilmesi mümkün olacaktır. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi modelinin güvenilirliği değiş-tokuş-korelasyon enerjisinin niteliğine bağlı olmaktadır (Prasad ve Rai, 2012). Günümüzde değiş-tokuş-korelasyon enerjisi (XC) yoğunluk denklemlerinin geliştirilmesinde oldukça önemli bir gelişme meydana gelmiştir. Bu gelişmeler;

1-) Lokal Spin Yoğunluk Yaklaşımı (LSDA): Yoğunluk fonksiyonelleri sadece yukarı ve aşağı spin (α ve β) yoğunluk-spinli lokal spin yoğunluklarına bağlıdırlar. Katıhal fiziği için güvenilir neticeler veren Lokal Spin Yoğunluk Yaklaşımı, kimyasal bağlardaki bağlanmaları yüksek, bariyer uzunluklarını ise daha düşük hesaplamaktadır.

2-) Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşımı (GGA): Yoğunluk fonksiyonelleri, lokal spin yoğunluğu ve onun gradientine bağlıdırlar. Lokal spin yoğunluğu ρ_{σ} ve gradient $\nabla \rho_{\sigma}$ Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşımı denklemleri, Lokal Spin Yoğunluk Yaklaşımı'na göre termokimyasal hesaplamalarda daha doğru neticeler vermesine karşın, bariyer uzunluklarını hesaplamada başarılı değillerdir.

3-) Meta-GGA: Lokal Spin Yoğunluk Yaklaşımı, Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşımı ve meta-GGA lokal fonksiyoneller olarak ifade edilmektedir. Lokal fonksiyoneller lokal olmayan Hartree-Fock (HF) değiş-tokuş fonksiyonelleri ile karıştırılabilmektedir. Hartree-Fock değiş-tokuş fonksiyonellerini de kapsayan denklemler hibrit denklemleri olarak adlandırılır ve lokal denklemlere göre çoğunlukla daha doğru neticeler vermektedir (Mashiyev ve Yucedag, 2012).

1927’de Fermi ve Thomas’ın birbirlerinden bağımsız olarak geliştirdikleri bir teori olarak bilinmektedir. Bu bilim insanlarının çalışmalarını baz alan Kohn ve Hohenberg teoremleri ve onun devamı olan Kohn–Sham teoremleri, yoğunluk denklemi kuramının temelini oluşturmuştur. Hesapsal kuantum mekanik modelleme metodu olarak tanımlanabilir. Bu model; kimya, fizik ve malzeme bilimlerinde, özel bir atomun, yoğunlaştırılmış fazın veya molekülün elektronik yapısını değerlendirmede kullanılmaktadır. Yoğunluk fonksiyonel teorisinde, çok elektronlu sistemlerin özellikleri, fonksiyoneller ile tanımlanmaktadır (Alisoy ve Dzhabrailov, 2005).

DFT, diğer adıyla Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi; ara-yüzeyler, izole moleküller, yüzeyler, kristal katılar vb. gibi sistemlerin araştırılması ve özelliklerinin tahmin edilmesi için yoğun olarak kullanılan hesapsal araçlardan biridir. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi’nin temel aldığı görüşler ve arka planındaki fikirler çok karmaşık olmasına karşın, DFT hesaplamalarının altında yatan temel kavramları algılamak oldukça kolaydır. DFT; yüzeyler, kristal katılar, izole moleküller, ara-yüzeyler gibi sistemlerin araştırılması ve özelliklerinin tahmin edilmesi için sıklıkla tercih edilen hesapsal araçlardan biri olarak belirtilmektedir (Maksudov ve Dzhabrailov, 1997).

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi yöntemi, Hartree-Fock yönteminin tersine oldukça büyük moleküllerin enerji değerlerinin ve moleküllerin geometrik parametrelerinin hesaplanmasında daha kullanışlı olmaktadır. Hartree-Fock yönteminde hesaplama tam Hamiltonien ile başlamakta ve yaklaşım dalga denklemi birelektron dalga denklemlerinin çarpımı biçiminde yazılmaktadır. Çözüm, bir-elektron denklemlerinin tayini ve tam dalga denklemleri temsillerinin esnekliğinin artmasıyla geliştirilmektedir (Diebold, 2003). Yani, Hartree-Fock yönteminde enerji dalga denklemlerine bağlıdır. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi yönteminde ise tam dalga denkleminin bilinmesi “ideal” çok elektronlu sisteme uyan bir Hamiltonienle başlamaktadır. Çözüm, “ideal” sistemin gerçek sisteme en yakın olma halinde optimize edilerek bulunmaktadır. Hartree-Fock yönteminde hesaplamalar elektron-elektron etkileşimlerini içermemektedir. Elektronların belli bir bölgede bulunma ihtimalleri yalnızca çekirdeğe olan uzaklıklarının bir denklemi olarak tanımlanmaktadır, ancak bu fiziksel açıdan doğru değildir. Elektron-elektron etkileşimlerinin de hesaba katılması olarak bilinen korelasyon hesabı, hesaplanan enerjilerin ve moleküler geometrilerin kesinliğinin artmasını sağlamaktadır (Nikolskii, 1963).

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi yönteminde her bir elektronun başka bir elektronu itme ve uzak durma eğiliminde bulunması sistemin elektron yoğunluk dağılımına etki etmektedir. Elektron etkileşiminin oluşturmuş olduğu bu enerji, elektronların korelasyon enerjisi elektronların o

bölgede bulunma yoğunluğuna dayanan bir dağılım denkleminin integraliyle hesaplanmaktadır (Sobolev, 1991).

1920'li yıllardan itibaren kuantum mekaniği ile alakalı araştırmalar yapılmaya başlanmıştır. Bu araştırmalar arasında Thomas-Fermi-Dirac modeli ve 1950'lerde yapılan kuantum kimyası için oldukça önemli olan Slater'ın çalışması son derece önem taşımıştır. YFT ile üretilmiş olan modeller kuantum mekaniğine ilişkin yapılan son çalışmalar olarak kabul edilmektedir. Yoğunluk fonksiyonel teori (Density Functional Theory / DFT) yaklaşımı elektron yoğunluğu denklemlerinin neden olduğu elektron korelasyonunu temel almaktadır (Burenkov ve Fayn, 1979). Kuantum mekanikte yararlanılan birtakım yöntemlerin kaynağının 1964'te yayınlanan Hohenberg-Kohn teoremine dayandığı bilinmektedir.

Yoğunluk fonksiyonel teori periyodik tabloda yer alan atomların meydana getirdiği herhangi bir sistemi kuantum mekaniksel olarak ayrıntılı bir biçimde tanımlayabilmektedir. Günümüzde DFT modelinin yoğun olarak tercih edilmesinin başlıca nedeni ab initio tekniklere nazaran hesaplama süresinin çok daha kısa olmasıdır. Yoğunluk fonksiyonel teori ve Hartree-Fock yöntemleri arasında birtakım benzerliklerin olduğu gibi farklılıkların olduğu da görülmektedir. Hartree-Fock (HF) kuramında N elektronlu bir sisteme bağlı dalga denklemi Slater determinantı yardımı ile oluşturulmaktadır (Besov ve Dzhabrailov, 1965). Slater derminantı N elektronlu moleküler bir sisteme ait olarak yazıldığından N tane tek-elektronlu dalga denklemi setinden meydana gelmektedir. HF kuramı N-elektronlu dalga denkleminin tümünü göz önünde tutarak hesaplama gerçekleştiriyorken, yoğunluk fonksiyonel teori sistemin toplam elektronik yoğunluk ve elektronik enerji dağılımıyla ilgilenmektedir. Sistemin elektronik yoğunluğu ile toplam elektronik enerji arasında bir bağın olması yoğunluk fonksiyonel teori modelini destekleyen temel görüş olarak düşünülmektedir. YFT modelinde moleküler bir sistemin enerjisi sistemin elektron yoğunluğuna bağlı iken Hartree-Fock modelinde dalga denkleminin bağlı olmaktadır. Moleküler sistemlerde bir elektronun belli bir yerde bulunma olasılığının ölçüsü elektron yoğunlu olarak ifade edilmektedir (Akhmet, 2010).

HK (Hohenberg-Kohn) kuramı taban durumu enerjisini ve yoğunluğu belirleyen nitelikli denklemleri kullanmaktadır. 1964 yılında Hohenberg-Kohn tarafından yapılan bu çalışma son derece güçlü olmasına karşın tam olarak sistemin taban durumu yoğunluğuna dair bilgi vermemektedir. 1965'te Sham ve Kohn tarafından yapılan çalışmada da yoğunluk fonksiyonel teori yönteminin doğasını değiştirmeden bu modele bağlı kalarak ayrıntılı olarak hesaplamalar geliştirilmiştir. Yoğunluk fonksiyonel teori, kuantum mekaniksel hesaplama modellerden biri

olup elektronik yapı teknikleri arasında yer almaktadır (Prasad ve Rai, 2012). Yoğunluk fonksiyonel teorisinin birtakım yönleri ile ab initio modellerine (CI, MPN, HF vb.) benzediği belirtilmektedir.

Örnek vermek gerekirse; yoğunluk fonksiyonel teori hesaplamalarında Hartree Fock tekniklerinin gereksinim duyduğu sayıda veri kullanılmaktadır. Yoğunluk fonksiyonel teori tekniği hesaplamalara elektron korelasyonu eklemesinden dolayı son derece ilgi çekici olmuştur. Moleküler bir sistemde yer alan elektronlar birbirleri arasında tepki oluşturduklarından birbirlerinin hareketlerini de etkilemektedirler. HF tekniği bu tepkiyi hesaba kattığından hassas hesaplamalar yapamamaktadır. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi ise bu hususta araştırmacılar için kolaylık sağlamaktadır. Hartree Fock tekniğinde her bir elektron ortalama elektron yoğunluğuna göre tepki göstermektedir. Ancak yoğunluk fonksiyonel teori yönteminde bu durum zıt spinli elektron çiftlerinin anlık etkileşimlerini hesaba katan elektron korelasyonlarının değerlendirilmesiyle hesaplanmaktadır (Alisoy ve Alisoy, 2002).

DFT yöntemi çok elektronlu dalga denklemleri $\psi(r_1, r_2, \dots)$ yerine elektron yoğunluğunu $\rho(r)$ baz alarak hesaplamalarını yapmaktadır. Elektron yoğunluğu temeline dayanan yaklaşımlar ile dalga denklemi temeline dayanan yaklaşımlar arasında birtakım farklılıklar ve benzerlikler bulunmaktadır. Çok elektronlu sistemlerin meydana gelmesinde en önemli yapı taşlarından biri olan tek elektronlu orbitallerin, DFT tekniklerinde kullanılan orbitallere benzemesi bu benzerliklerden biridir (Akhmet ve Beklioglu, 2006). Bu bağlamda çok elektronlu dalga denklemi yöntemleriyle yoğunluk fonksiyonel teori yöntemlerinin benzer orbitaller kullandığı ifade edilebilir. Diğer bir benzerlik ise hem çok elektronlu dalga denkleminin hem de elektron yoğunluğunun hemen hemen benzer matris unsurlarını kapsayan öz-uyumlu alan yaklaşımından meydana gelmesidir. Self-Consistent Field (SCF) yaklaşımı moleküler sisteme bağlı Hamiltonyeni meydana getirirken başlangıçta birtakım tahmin-dalga denklemlerini kullanmaktadır. Sonradan programlanan Hamiltonyen için Schrödinger dalga denklemini çözmektedir (Kudryavtsev, 2017).

Çok elektronlu sistemler ile alakalı problemlerin çözümünde her elektronun başka elektronların ürettiği elektrostatik alan etkisinde bulunduğu düşünülmektedir. Böylelikle çok cisim probleminin etkili bir potansiyel alan altında tek elektronlu Schrödinger fonksiyonlarına indirgeniği ifade edilmektedir. Self-Consistent Field (SCF) ile bütün elektronların yük dağılımı oluşturulmaktadır. Bu görüş genellikle DFT ile tanımlanmaktadır. DFT’de elektron korelasyonları elektron yoğunluğunun matematiksel denklemlerinden yararlanılarak

hesaplanmaktadır. Yoğunluk fonksiyonel teorileri moleküler sistemin elektronik enerjisini değiş tokuş enerjisi (EXC), elektron-çekirdek etkileşmesi (EV), kinetik enerji (ET) ve Coulomb itmesi (EC) olarak birkaç parçaya ayırıp hesaplamaktadır. EXC (değiş-tokuş etkileşmesi) elektron-elektron etkileşmesinden arda kalan bölümü ifade etmektedir (Dzhabrailov ve Kerimova, 1988).

Yoğunluk fonksiyonel teori modeli çok atomlu moleküler sistemlerde kısa zaman içerisinde hesaplamalar yapmasından dolayı Hartree-Fock yöntemine göre kullanılmaktadır. Dolayısıyla teorik kuantum mekaniğinde gerçekleştirilen faaliyetler yoğunluk fonksiyonel teori modelinin geliştirilmesi ile alakalı yapılmıştır. Moleküler sistemin enerjisini tekrar düzenleyerek korelasyon ve EXC etkileşimlerini hesaba katan model ise karma yoğunluk fonksiyonu modeli olarak tanımlanmaktadır. Kohn ve Hohenberg, DFT ile alakalı yaptıkları araştırmada elektron yoğunluğunun Hamiltonyen operatörünü, dolayısı ile sistem özelliklerinin tamamını belirlediğini ortaya koymuşlardır (Prasad ve Rai, 2012). Günümüzde araştırmacılar tarafından kullanılan B3LYP, yoğunluk fonksiyonel teori yöntemleri arasında en sık kullanılan model olmuştur.

2.10 B3LYP

B3LYP (Becke-3 Parameter-Lee-Yang-Parr), Kohn-Sham yoğunluk fonksiyonel teorisinde kullanılan çok yaygın bir değişim-korelasyon fonksiyoneliidir. Hartree Fock teorisi değiş-tokuş korelasyon enerjisi için iyi neticeler vermiyor olmasına karşın, kinetik enerji için uygun ifade vermektedir (Rabil ve Sezgin, 2011). Yoğunluk fonksiyonel teori için bu durum Hartree Fock'un aksidir, korelasyon enerjisi için iyi neticeler sağlanır fakat kinetik enerji için sağlanan neticeler çok fazla etkili olmamaktadır. Bundan dolayı bir sistemin tam enerji hesabı için, sadece Hartree Fock ya da Yoğunluk Fonksiyonel Teori yerine, bu yaklaşımların her ikisinin de enerji ifadeleri toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılarak karma modeller oluşturulmuştur. Bu modeller aracılığıyla moleküller için hesaplanan toplam enerji, bağ uzunlukları ve iyonizasyon enerjileri gibi birçok nicelik, saf HF ve DFT modellerinden daha iyi neticeler sağlamaktadır (Akhmet, 2010).

Yapılan çalışmalarda çok sık kullanılan bazı enerji fonksiyonelleri; Kinetik enerji fonksiyoneli: H28, TF27, Değiş tokuş enerji fonksiyoneli F30, D30, B88, Korelasyon enerji fonksiyoneli: LYP, VWN gibi enerji fonksiyonelleri, teorik çalışmalarda çok sık kullanılan fonksiyonellerdir. Bir karma enerji modeli oluşturulurken, yukarıda yazılan enerji fonksiyonelleri gibi fonksiyonellerden faydalanılır (Mashiyev ve Yucedag, 2012). Becke yapmış olduğu çalışmada değiş tokuş ve korelasyon enerjisi için aşağıdaki karma modeli oluşturmuştur.

$$E_{karma}^{xc} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC}$$

Burada c'ler sabitlerdir. Becke'nin oluşturduğu karma modeller BLYP ve B3LYP'dir. Bu karma modeller arasında en iyi sonuç verenlerinden biri; LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma modeli (B3LYP)'dir. B3LYP modelinde değiş tokuş ve korelasyon enerjisi,

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

biçiminde verilir (Kudryavtsev, 2017). Burada c0, c1 ve c2 katsayıları, deneysel veriler ile elde edilen katsayılarıdır ve değerleri, sırasıyla, 0.2, 0.7 ve 0.8'dir. Bu durumda, B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektron enerji ifadesi aşığıdaki şekilde elde edilir.,

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC}$$

2.11 Temel (Basis) Set

Temel seti, teorik ve hesaplamalı kimyada, DFT veya Hartree Fock yönteminde kullanılan bir dizi fonksiyon olarak bilinmektedir. Bir temel seti, DFT veya HF yöntemindeki elektronik dalga denkleminin sembolü olmayı amaçlamaktadır. Bir modelin kısmi diferansiyel fonksiyonunun bilgisayarda daha etkili ve verimli gerçekleştirilmesi için uygun cebirsel denklemlere dönüştürülmesi sürecinde kullanılmaktadırlar (Kerimova ve Doğuşhan, 1998). Hartree Fock veya yoğunluk fonksiyonel teorisinde kullanılan temel seti kuantum kimyası camiasının genel tercihi olarak bilinen atomik orbitallerden veya katı hal camiasının genel tercihi olan düzlem dalgalarından oluşabilmektedir. Tel setinde farklı atomik orbital biçimleri kullanılabilir, bunlar; sayısal atomik orbitaller Gaussian tipi orbitaller veya Slater tipi orbitaller şeklinde tanımlanmaktadır. HF metotlarının etkili ve verimli olarak uygulanmalarına imkân tanıdıkları için en sık kullanılan orbitaller ise Gaussian tipi orbitallerdir (Nikolskii, 1963).

Kuantum kimyasal hesaplamalar, modern hesaplamalı kimyada sonlu temel denklemler grubu kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Sonlu temel denklemlerin tam bir denklemler grubuna doğru genişletilmesi halinde ve ortaya çıkan bu yeni temel setinin hesaplamalarda kullanılması durumunda, oluşan hesaplamaların tam temel seti (CBS) sınırına yaklaştığı ifade edilmektedir. Atomik orbital ve temel denklem kimi zaman birbirinin yerine kullanılabilir, fakat temel

denklemler genelde gerçek atom orbitalleri olmamaktadır, zira moleküllerdeki polarizasyon etkilerini açıklamak için pek çok temel denklem kullanılmaktadır (Maksudov ve Dzhabrailov, 1997).

Dalga denklemi temel seti içerisinde bir vektör olarak belirtilmektedir. Bu vektörün bileşenleri doğrusal genişlemedeki temel denklemlerin katsayıları ile benzerlik göstermektedir. Bu biçimde bir temel sette, iki elektronlu operatörler dördüncü derece tensör olurken, tek elektronlu operatörler ikinci derece tensörlere karşılık gelmektedir. Bir moleküler hesaplamada, molekül içerisindeki her bir çekirdeğe merkezlenmiş atomik orbitallerden meydana gelen bir temel seti kullanılmaktadır. Slater tipi orbitaller (STO) ise fiziksel bakımdan en iyi temel setlerdir (Alisoy ve Alisoy, 2002). Slater tipi orbitaller, hidrojen ve benzeri durumlarda oldukça iyi neticelerin elde edilmesini sağlamaktadırlar ama bu durumların haricinde başarılı sonuçlar sağlayamamaktadırlar.

Slater tipi orbitaller ile integrallerin hesaplanması oldukça güçtür. Frank Boys, Slater tipi orbitallerin GTO'ların doğrusal birleşimleri şeklinde tanımlanabileceğini ifade etmiştir. İki Gaussian tipi orbitalin ürünü Gaussian tipi orbitallerin doğrusal bir birleşimi olarak yazılabildiği için, integraller ile Gaussian temel fonksiyonları kapalı biçimde yazılabilmekte, bu da büyük hesaplamada kolaylık sağlamaktadır. Temel setlerinin büyümesiyle sağladıkları sonuçların kesinliğinin de artması beklenmektedir, ancak bu artış hesaplama maliyetlerinin de artmasına yol açmaktadır. En küçük temel setleri minimal temel setleri şeklinde adlandırılmaktadır. Bu temel setlerin, gaz fazı atomunun kesin değerine yakın olduğu belirtilmektedir (Alisoy ve Dzhabrailov, 2005).

Polarizasyon: Molekülün içerisindeki atomun elektron yoğunluğunun polarizasyonunu açıklayabilmek için ek denklemler eklenmektedir. Bunlar polarizasyon denklemleri olarak ifade edilmektedir. Polarizasyon denklemler, temel setine esneklik katmaktadırlar. Kimyasal bağların modellenmesinde oldukça önem taşır, zira bağlar sıklıkla polarizedir (Besov ve Dzhabrailov, 1965).

Difüzyon: Difüzyon denklemlerin ilavesi, temel setlerine bir başka yaygın ekleme olarak bilinmektedir. Bu ekleme, atom orbitallerinin "kuyruk" bölümüne esneklik sağlayan küçük bir üsle genişletilmiş Gaussian temel denklemleridir. Difüzyon temel denklemleri dipol momentlerini veya anyonları tanımlayabilmek amacıyla ve ek olarak moleküller arası ve molekül içi bağların doğru modellenmesi için kullanılabilir (Subramoney, 2001).

Minimal temel setleri: STO-nG, en yaygın minimum temel setidir, burada n bir tam sayı olarak kullanılmaktadır. Buradaki n değeri, tek temel denklemi içeren Gaussian ilkel denklemlerin sayısının sembolüdür. STO-nG temel seti, aynı sayıda Gaussian ilkel çekirdek ve değerlik orbitallerini içermektedir. STO-nG temel seti çoğunlukla masrafsız metotlardır ancak neticeleri daha karmaşık temel setlerine oranla kalitesizlerdir (Diebold, 2003). Minimal temel setlerin yaygın olarak kullanılanları ise aşağıdaki gibidir:

- STO-3G
- STO-4G
- STO-6G
- STO-3G * - STO-3G'nin polarize versiyonu

Minimal temel setinden biri olan MidiX temel setleri gibi kullanılan birkaç minimal temel seti daha mevcuttur (Rabil ve Sezgin, 2011).

Bölünmüş değerlik temel setleri: Moleküler bağ oluşumu sırasında, temel olarak bağda bulunan değerlik elektronları bölünmüş değerlik temel setleri olarak açıklanabilmektedir. Dolayısıyla, değerlik orbitalleri birden çok temel denklemle (her biri sırasıyla ilkel Gauss denklemlerinin sabit bir doğrusal birleşiminden meydana gelebilir) ifade edilebilmektedir. Değerlik atomu orbitalinin her birinin karşılığı olan çok sayıda temel denklemin yer aldığı temel setleri çiftli, üçlü, dördü-zeta vb. (zeta, ζ , bir STO temel fonksiyonunun üssünü belirtmek için sıklıkla kullanılmaktadır) temel setleri olarak açıklanmaktadır (Prasad ve Rai, 2012). Minimal temel gruplar başka moleküler ortamlara uyum sağlamada esnek değil iken, bölünmüş değerlik temel setleri bu özelliğe sahip olmaktadır.

Pople temel setleri: John Pople ve grubu tarafından üretilen bölünmüş değerlik temel setleri çoğunlukla X-YZg şeklinde gösterilmektedir. Kısa çizgiden sonra iki sayının bulunması, temel setinin çift zeta temel seti olduğunu ifade etmektedir. Bölünmüş değerlik üçlü ve dördü zeta temel setleri de bulunmaktadır ve X-YZWVg, X-YZWg vb. olarak gösterilmektedirler (Besov ve Nikolskii, 1996). Yaygın olarak kullanılan Pople temel setlerinin bazıları şunlardır;

- 3-21G
- 3-21G** - Ağır atomlar ve hidrojenlerde polarizasyon
- 3-21G* - Ağır atomlarda polarizasyon
- 3-21+G - Ağır atomlarda difüzyon
- 3-21+G** - Ağır atomlar ve hidrojenlerde polarizasyon + Ağır atomlarda difüzyon

- 3-21++G - Ağır atomlar ve hidrojenlerde difüzyon
- 4-31G
- 4-21G
- 6-31G
- 6-311G*
- 6-21G
- 6-31G (3df, 3pd)
- 6-31+G*
- 6-31G*
- 6-311G
- 6-311+G*

Pople temel setlerine göre daha iyi neticeler veren polarizasyon tutarlı veya korelasyon tutarlı temel setleri, bu yönüyle pople temel setlerinin kullanımını azaltmıştır. Diğer taraftan bir kısım Pople temel setleri yanlış neticelere sebep olabilecek önemli eksikliklere sahip olmaktadır (Besov ve Dzhabrailov, 1965).

Korelasyon tutarlı temel setleri: Dunning ve grubunun tasarladığı temel setleri, Post-Hartree-Fock hesaplamalarını ampirik ekstrapolasyon yöntemlerini kullanarak sistematik biçimde tam temel set sınırına yaklaştırmayı amaçlamışlar ve en sık kullanılan temel setlerinin arasında konumlanmışlardır (Nikolskii, 1963). Dunning ve grubunun tasarladığı temel setlerinin bazıları şunlardır;

- cc-pCVDZ - korelasyon-tutarlı polarize çekirdek korelasyonlu çift zeta
- cc-pVDZ - korelasyon-tutarlı polarize çift zeta
- aug-cc-pVDZ, vb. - korelasyon-tutarlı polarize Çift-zeta + difüzyon
- cc-pVQZ - korelasyon-tutarlı polarize dördü-zeta
- cc-pV5Z - korelasyon-tutarlı polarize beşli zeta,
- cc-pVTZ - korelasyon-tutarlı polarize üçlü-zeta

Polarizasyon tutarlı temel setleri: Son zamanlarda hesaplamalı kimyada sıklıkla DFT kullanılmaktadır. Korelasyon-tutarlı temel setleri DFT için yetersiz olmaktadır, zira korelasyon-tutarlı setler Post-Hartree-Fock teknikleri için programlanmıştır. Ancak dalga fonksiyonu yöntemlerine nazaran DFT çok daha hızlı temel set yakınsaması göstermektedir. Frank Jensen,

korelasyon tutarlı serilere benzer bir metodolojiyi benimseyip DFT hesaplamalarını hızlı bir biçimde tam temel set limiti durumuna getirmenin bir yöntemi olarak polarizasyon tutarlı (pcseg-n) temel setlerini geliştirmiştir(Akhmet ve Beklioglu, 2006). Dunning ve grubu tarafından tasarlanan setler gibi, pcseg-n setlerinin de CBS değerlerini sağlamak için temel set ekstrapolasyon yöntemleriyle birleştirilebilmesi mümkün olabilmektedir. Polarizasyon tutarlı temel setleri, augpcseg-n setlerini sağlayabilmek amacıyla difüzyon fonksiyonlarla birleştirilebilmektedir (Akhmet, 2010).

- Augpcseg-3: Dörtlü-zeta + difüzyon
- Augpcseg-2: Üçlü-zeta + difüzyon
- Pcseg-1: Çift-zeta
- Pcseg-3: Dörtlü-zeta
- Augpcseg-1: Çift-zeta + difüzyon
- Pcseg-2: Üçlü-zeta

Hesaplamalı kimyada yaygın olarak kullanılan polarizasyon tutarlı temel setleri ayrıca Frank Jensen temel setleri olarak da bilinmektedirler. Frank Jensen temel setlerinin bir diğer üyesi NMR üzerine geliştirilmiş olan pcSseg-n temel setleri olarak ifade edilmektedir (Diebold, 2003).

2.12 HOMO -LUMO

HOMO ve LUMO kimyada moleküler orbital tipleri olarak bilinmektedir. Bu moleküler orbital tiplerinin açılımları ise "lowest unoccupied molecular orbital-en düşük enerjili dolu olmayan moleküler orbitaldir" ve "highest occupied molecular orbital-en yüksek enerjili dolu moleküler orbital" dir. Bunların arasındaki enerji farkı HOMO-LUMO boşluğu olarak adlandırılmaktadır (Prasad ve Rai, 2012). LUMO ve HOMO kimi zaman ön moleküler orbital teorisinde ön orbitaller şeklinde ifade edilmektedir. Bu moleküler orbital tipleri enerji aralığı geçiş metal komplekslerinin kararlılık, sağlamlık ve çözeltilerde üretmiş oldukları renklerin öngörüsünde kullanılabilir. Organometalik kimyada LUMO lobunun boyutu pi ligandlarına eklenmenin nereden olduğunu öngörmeye yardımcı olabilir (Jayaprakash, Arjunan, Mohan, 2011).

HOMO ve LUMO arasındaki temel fark, HOMO enerji düzeyinden elektron transferi yapılırken LUMO enerji düzeyi ise bu uyarılan elektronu almasıdır. HOMO ve LUMO terimleri genel kimyada "moleküler yörünge teorisi" alt başlığı altındadır (Alisoy ve Alisoy, 2002). Onlara

"sınır yörüngeleri" diyoruz. Moleküler bir orbital, bir atomdaki bir elektronun en olası konumunu verir. Moleküler orbitaller, elektronlarını paylaşmak için iki ayrı atomun atomik orbitallerinin birleşiminden oluşur. Bu elektron paylaşımı, atomlar arasında kovalent bir bağ oluşturur (Akhmet, 2003).

HOMO, en yüksek enerjili dolu moleküler orbital anlamına gelir. Bu moleküler orbitallerdeki elektronlar, LUMO enerji seviyesine sahip moleküler orbitallerine elektron transfer eder. Bunun nedeni, bu moleküler orbitallerin zayıf bağlı elektronlar içermesidir. Bu moleküler orbitaller, kovalent kimyasal bağ için en uygun formdur. Bu moleküler orbitallerin varlığı, nükleofilik maddeler için karakteristiktir. HOMO düşük enerjiye sahiptir. Bu nedenle elektronlar bu moleküler orbitallerde tutulma eğilimindedir; çünkü elektronlar önce düşük enerji seviyelerini doldurmaya çalışırlar (Arshad, Asiri, Mahmood, 20012). Ayrıca, moleküle bu enerji aralığında ışık gelirse HOMO enerji düzeyinden bir elektron LUMO enerji seviyesine geçer (Mashiyev ve Yucedag, 2012). LUMO, en düşük enerjili boş moleküler orbital anlamına gelir. Bu moleküler orbitaller, HOMO'dan elektron alabilir. Bu yörüngeler boştur; dolayısıyla elektron içermez. Bunun nedeni, bu orbitallerin enerjisinin çok yüksek olması ve elektronların önce düşük enerji seviyelerinde bulunma eğiliminde olmalarıdır. Bunun dışında, bu moleküler orbitaller elektrofilik maddeler için karakteristiktir (Maksudov ve Dzhabrailov, 1997). HOMO ve LUMO arasındaki temel fark, HOMO'nun elektron verebileceği, LUMO'nun ise elektron alabileceğini söyleyebiliriz. Ayrıca, HOMO'nun varlığı nükleofiller için karakteristiktir, LUMO'nun varlığı ise elektrofiller için karakteristiktir (Diebold, 2003, Nikolskii, 1963). Bu iki enerji düzeyi arasındaki fark ise moleküle ait band gap değerini verir.

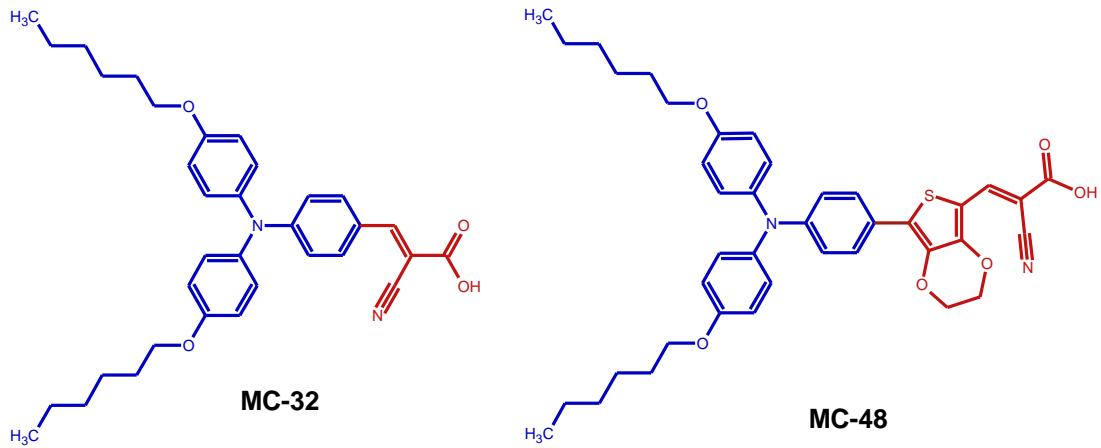
Bölüm 3

Materyal ve Yöntem

Tez çalışması kapsamında sentezlenmiş MC32 ve MC48 organik yarıiletken moleküllerin deneysel ve teorik karakterizasyonu yapıldı. Sentezlenen moleküllerin yapısal karakterizasyonu başarıyla gerçekleştirilmiş olup bu moleküllere ilişkin hem teorik hem de deneysel, optik ve elektrokimyasal özellikler incelenmiştir. Yapılara ilişkin optik ve elektrokimyasal band boşluk değerleri hesaplanarak teorik sonuçlar ile başarı bir şekilde karşılaştırılmıştır. Yapılan bu çalışmalar sonucunda deneysel veriler ile teorik verilerin birbiri ile uyumlu olduğu bulunmuştur.

3.1 MC32 ve MC48 Organik Moleküllerinin Sentezi

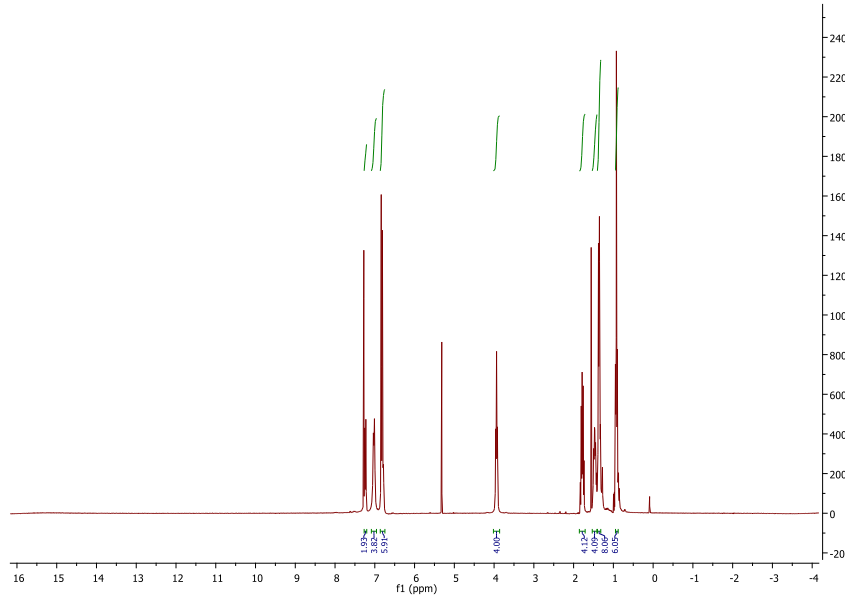
Tezin bu bölümünde MC32 ve MC48 organik yarı iletken moleküllerinin sentezi verilmiştir.



Şekil 3.1: MC32 ve MC48 moleküllerinin şekli

3.1.1 1-{4-[bis[4-(heksiloksi)fenil]amino]benzaldehit sentezi

4-Bromo-N,N-bis[4-(heksiloksi)fenil]anilin (0.2 g; 0.38 mmol) bileşiği susuz THF (10 mL) içinde çözüldü ve -78°C 'ye soğutuldu ve n-BuLi (1.6 M; 0.38 mL; 0.61 mmol) üzerine ilave edildi. Karışım -78°C 'de 1 saat karıştırıldı. Karışım bu sıcaklıkta iken, damla damla kuru DMF (12 mmol) ilave edildi. Karışım gece boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon oda sıcaklığına geldiğinde H_2O ilave edildi ve Et_2O ile ekstrakte edildi. Organik çözücü, vakum altında buharlaştırıldı. Aldehit molekülü, TLC altında floresans olarak gözlemlendi. Doğrudan bir sonraki reaksiyona geçildi. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.28 (d, 2H), 7.01 (d, 4H), 6.84 (d, 6H), 3.94 (t, 4H), 1.79 (m, 4H), 1.35 (m, 12H), 0.92 (t, 6H).

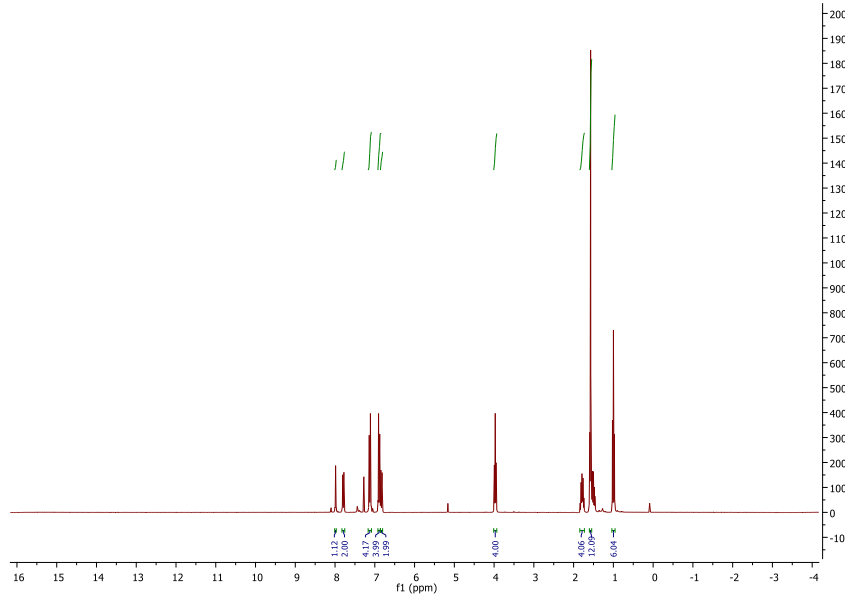


Şekil 3.2: 1-{4-[bis [4-(heksiloksi)fenil]amino] benzaldehitin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

3.1.2 (3-(4-{bis[4-(heksiloksi)fenil]amino}fenil)-2-tionasetik asit) (MC32) sentezi

Susuz CHCl_3 (10 mL) içinde çözülmüş 4-{bis[4-(heksiloksi)fenil]amino}benzaldehit (0.2 g; 0.42 mmol) ve siyanatoasetikasit (0.108 g; 1.2 mmol) bileşiği iki boyunlu balona ilave edildi. Karışım, 50°C 'de 20 dakika karıştırıldı. Karışım bu sıcaklıkta iken, damla damla kuru piperidin (108 mg) ilave edildi. Sıcaklık kademeli olarak arttırıldı ve gece boyunca refluks yapıldı. Reaksiyon oda sıcaklığına geldiğinde H_2O ilave edildi ve CHCl_3 ile ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilerek çözücü uzaklaştırıldı. Kolon kromatografisiyle saflaştırılan ürün (silis jel,

CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ / MeOH 100: 1) vakumda (50°C) kurutuldu. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.99 (s, 1H), 7.78 (d, 2H), 7.11 (d, 4H), 6.91 (d, 4H), 6.85 (d, 2H), 3.97 (t, 4H), 1.80 (m, 4H), 1.57 (m, 12H), 1.00 (t, 6H). FT-IR: 2958.09cm⁻¹-2869.86cm⁻¹ (C-H, alifatik), 2212.20cm⁻¹ (C≡N), 1703.21cm⁻¹ (C=O), 1439cm⁻¹, 1500.96cm⁻¹ (C=C, benzene), 1146.98cm⁻¹ (C-O).



Şekil 3.3: MC32 boyasının ¹H-NMR spektrumu

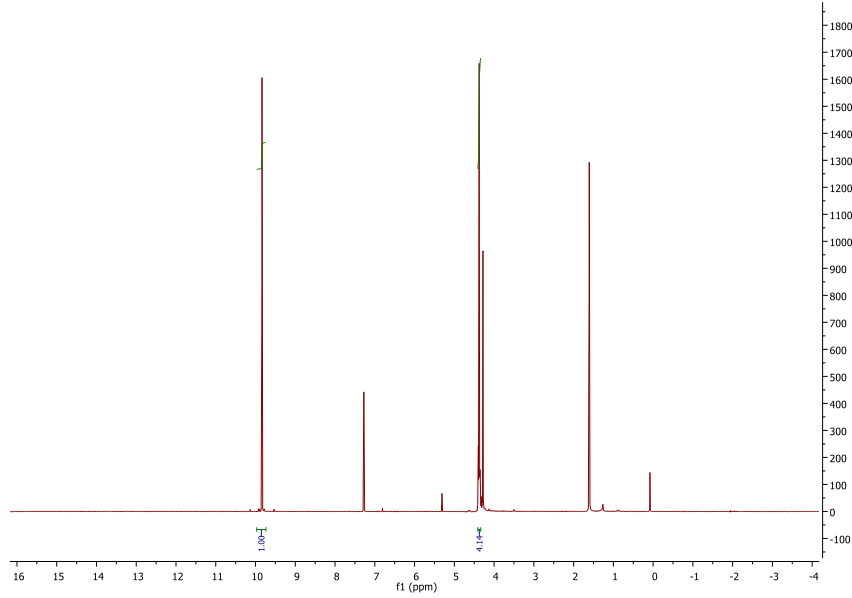
3.1.3 2,3-Dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-karbaldehit sentezi

3,4-Etildietoksitiyofen (2 mL, 18 mmol) kuru DMF içinde çözüldü. Sıcaklık -10°C olduğunda, POCl₃ (argon altında kurutulmuş) (1.76 mL, 18 mmol) yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 6 saat karıştırılmaya bırakıldı. Reaksiyon TLC kontrolü ile sonlandırıldı. Reaksiyon, bazik bir sulu çözelti ile nötralize edildi ve beyaz çökelti oluşumu gözlemlendi. Filtrelenerek elde edilen beyaz katı ürün, direkt bir sonraki basamağa geçildi.

3.1.4 7-bromo-2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-karbaldehit sentezi

İki boyunlu balon içerisine 2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioksin (147 mg; 1 mmol) ve NBS (435 mg; 1.2 mmol) konarak kuru DMF (20 mL) içinde çözüldü. Reaksiyon, oda sıcaklığında 6 saat karışmaya bırakıldı. Reaksiyon TLC kontrolü ile yapılarak sonlandırıldı. Reaksiyon karışımına soğuk su eklenerek çökelek oluşumu gözlemlendi. Çökelti sinterlenmiş huni ile süzülerek,

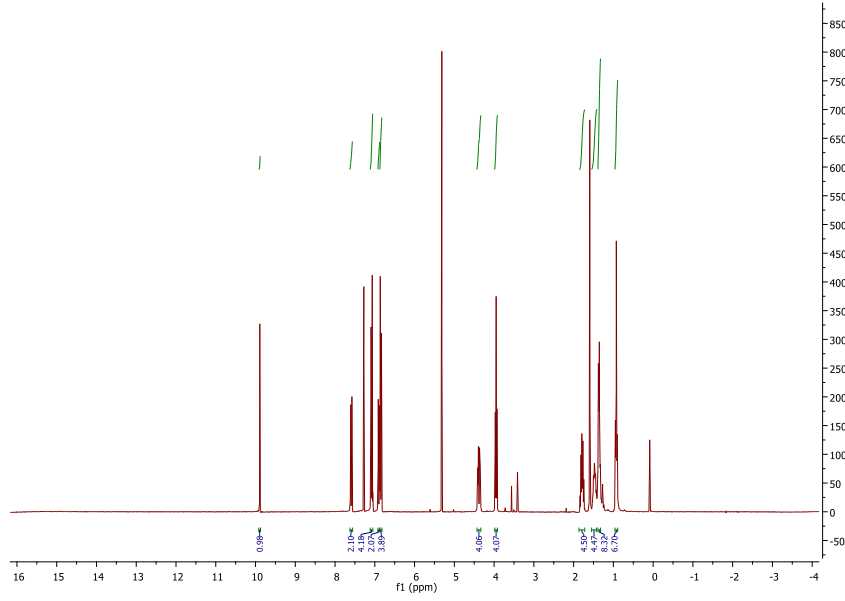
vakum altında kurutuldu. Ürün kolon kromatografisi (silis jel, CH₂Cl₂) ile saflaştırıldı, daha sonra vakum altında (50 °C) kurutuldu. ¹H-NMR (400 MHz CDCl₃) δ: 9.84 (s,1H), 4.35 (m,4H).



Şekil 3.4: 7-bromo-2,3-dihidroteno [3,4-b] [1,4] dioksin-5-karbaldehitin ¹H-NMR spektrumu

3.1.5 7-(4-{bis[4-(heksiloksi)fenil]amino}fenil)-2,3-dihidroteno[3,4-b][1,4]dioksin-5-karbaldehit sentezi

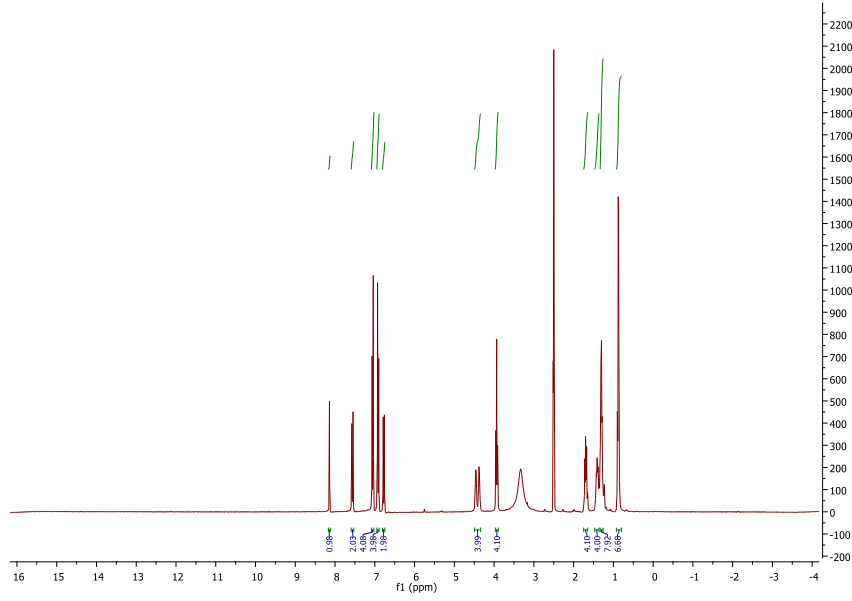
4-{Bis[4(heksiloksi)fenil]amino}fenil)boronikasit (190 mg, 0.38 mmol) kuru DME (12 mL) içinde çözülerek iki boyunlu balona eklendi. Reaksiyon karışımına daha sonra 7-bromo-2,3-dihidroteno[3,4-b][1,4]dioksin-5-karbaldehit (80 mg, 0.32 mmol) ve Pd(pddf)Cl₂ (15 mg, 0.016 mmol) eklendi. Reaksiyon sıcaklığı kademeli olarak arttırıldı ve 50°C'ye geldiğinde 2 mL K₂CO₃ (1M) eklendi ve karışım 90°C'de 20 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı, su (30 mL) ve CH₂Cl₂ (30 mL) eklenerek ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirildi ve organik çözücüler buharlaştırıldı. Kolon kromatografisiyle saflaştırılan ürün (silis jel, CH₂Cl₂: heksan 4:1) vakumda (50°C) altında kurutuldu. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.89 (s, 1H), 7.61 (d, 2H), 7.06 (d, 4H), 6.91 (d, 2H), 6.86 (d, 4H), 4.39-4.37 (m,4H), 3.95 (t, 4H), 1.79 (m, 4H), 1.48-1.35 (m, 12H), 0.93 (t, 6H).



Şekil 3.5: 7-(4-{bis[4-(heksiloksi)fenil]amino}fenil)-2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-karbaldehitin ¹H-NMR spektrumu

3.1.6 (3-[7-(4-{bis[4-(heksiloksi)fenil]amino}fenil)-2,3 dihidrotieno[3,4-b][1,4] dioksin-5-il]-2-siyanoasetik (MC048) sentezi

İki boyunlu balon içerisinde, 7-(4-{bis[4-(heksiloksi)fenil]amino}fenil)-2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioksin-5-karbaldehit (184 mg; 0.3 mmol) susuz CHCl₃ (10 mL) konarak 30 dakika karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon karışımına siyanoasetikasit (77 mg, 0.9 mmol) eklendi. Karışım, 50°C'de 20 dakika boyunca karışmaya bırakıldı. Reaksiyon karışımı bu sıcaklıkta iken, damla damla kuru piperidin (178 mg) ilave edildi. Daha sonra sıcaklık kademeli olarak artırıldı ve bir gece boyunca refluks altında bırakıldı. Reaksiyon oda sıcaklığına geldiğinde H₂O ilave edildi ve CHCl₃ ile ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilerek, çözücü buharlaştırıldı. Ürün (silika jeli, CH₂Cl₂, CH₂Cl₂/MeOH 100:1) kolon kromatografisi ile saflaştırılarak vakum (50°C) altında kurutuldu. ¹H-NMR (400 MHz CDCl₃) δ: 8.14 (s,1H), 7.93 (d,2H), 7.06 (d,4H), 6.93 (d,4H), 6.76 (d,2H), 4.46 (d,4H), 3.93 (t,4H), 1.70 (m,4H), 1.41(m,12H), 0.88 (t,6H). FT-IR: 2926.29cm⁻¹-2857cm⁻¹ (C-H, alifatik), 2209.94cm⁻¹(C≡N), 1700.41cm⁻¹ (C=O), 1502.69cm⁻¹, 1442.78cm⁻¹ (C=C, benzene), 1232.18cm⁻¹ (C-O).

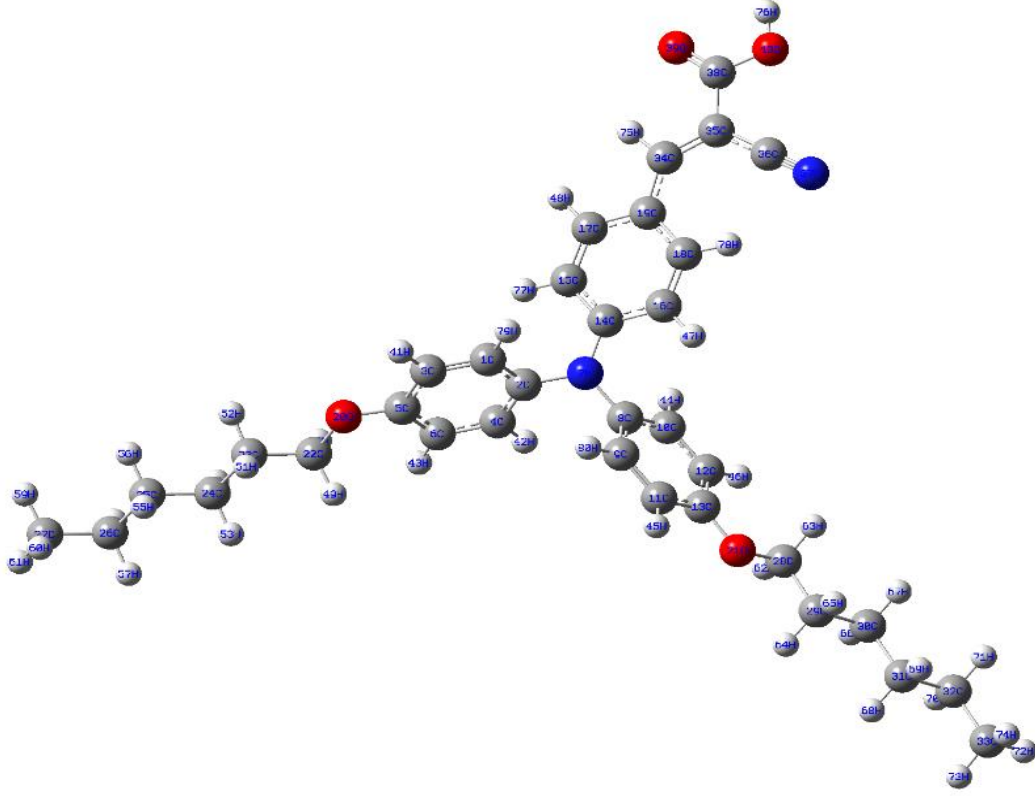


Şekil 3.6: MC48 molekülünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

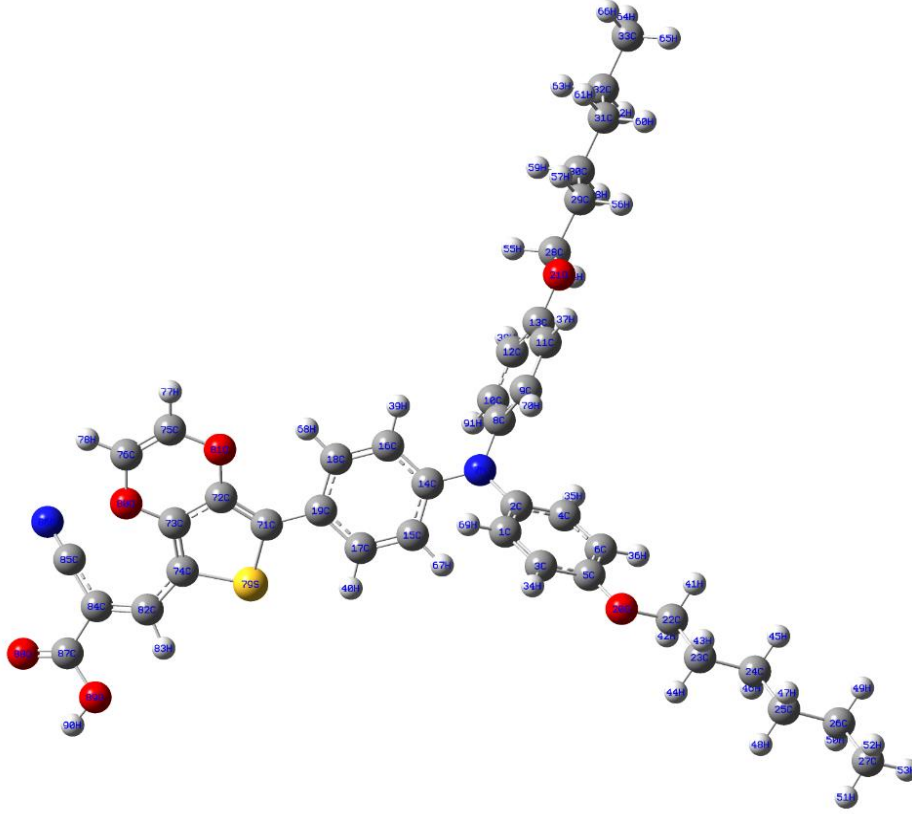
3.2 MC32 ve MC48 Organik Moleküllerinin Teorik Hesaplamaları

3.2.1 MC32 ve MC48 Molekülleri için Konformasyon Analizleri

Sentezlenmiş organik yarı iletken moleküllerden MC32 için konformasyon analizi yapılarak mevcut yapıda moleküler simetri gözetilerek kabullenmeler yapılmış ve konformasyonu etkileyen 3 adet parametre seçilmiştir. Bunlardan birincisi (ve en önemlisi) karboksil grubunda bulunan -OH grubunun siyano grubuna göre cis-trans izomerliğidir.



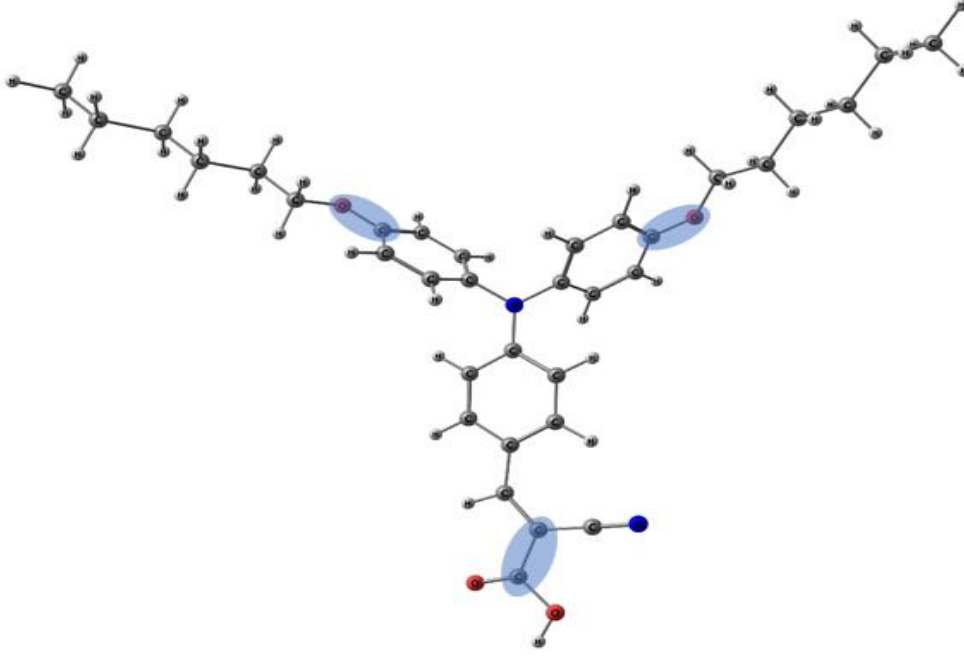
Şekil 3.7: MC32 molekülünün konformasyonu



Şekil 3.8: MC48 molekülünün konformasyonu

MC48 ve MC32 moleküllerinin yapılan konformasyon analizlerine bakıldığında siyaono (CN) grubu karboksil asit (COOH) grubuna göre zıt yönde bulunmuştur. Yani en düşük enerjili konformer yapısının trans yapıda olduğu görülmüştür. Her iki molekülde de CN grubu COOH grubuna zıt yöndedir. Moleküllerin B3LYP’de en düşük enerjili konformasyonlarının yukarıda olduğu gibi bulunmuştur.

Uygun konformer bulunduktan sonra, ikinci ve üçüncü parametrelere bakılarak (yani oksijene bağlı karbonil gruplarının molekül eksenine dik (cis) veya paralel (trans) olmasıyla) oluşan cis-trans izomerliklerine de bakılmıştır. Bağlardaki herbir parametre, diğerleriyle kombinasyon olarak incelendiğinde 8 adet konformasyon ortaya çıkmıştır. Bunun için MC32 molekülü için Hartree-Fock (HF), Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) ve “augmented-correlation consistent-polarized-valance only-double zeta” (aug-cc-pVDZ) yöntemleri kullanılarak, yöntemler arası karşılaştırma yapılmıştır.

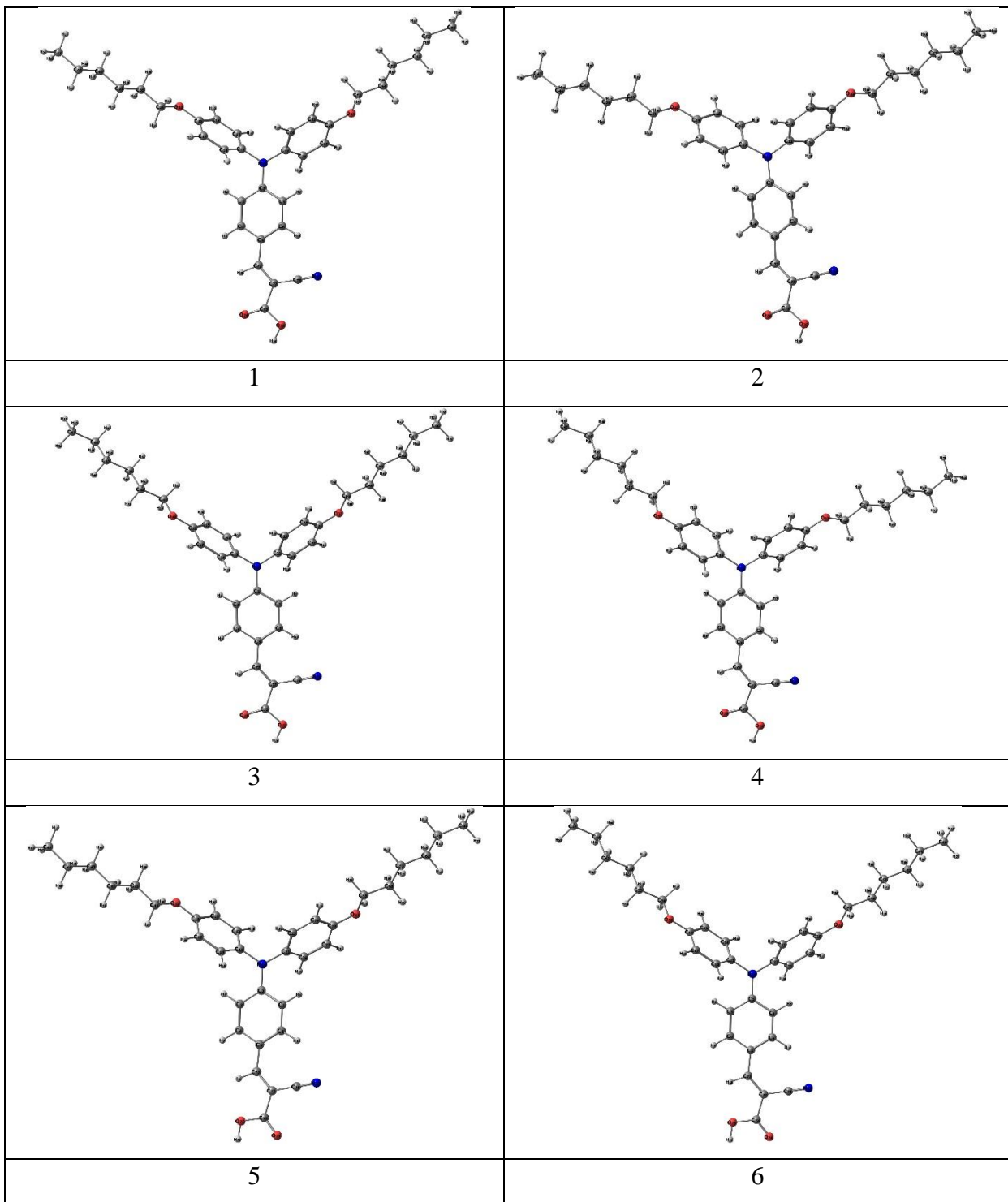


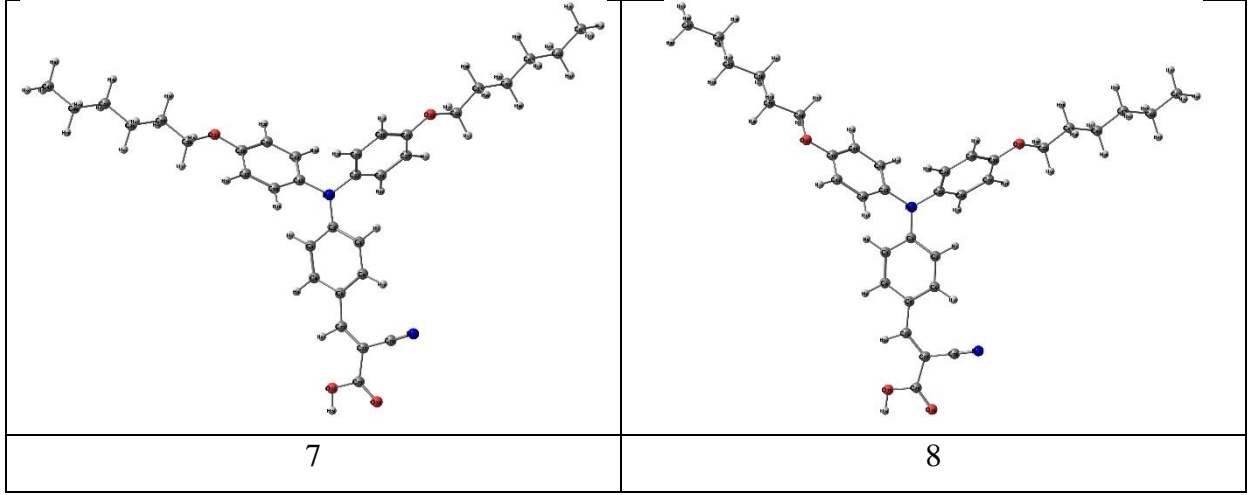
Şekil 3.9: İncelenen parametrelere karşılık gelen bağlar

Her konformasyon, 3 farklı yöntemle optimize edilmiş ve enerjileri karşılaştırılmıştır. Yöntemler Hartree-Fock (HF), Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) ve “augmented-correlation consistent-polarized-valance only-double zeta” (aug-cc-pVDZ) yöntemleri olarak belirlenmiştir.

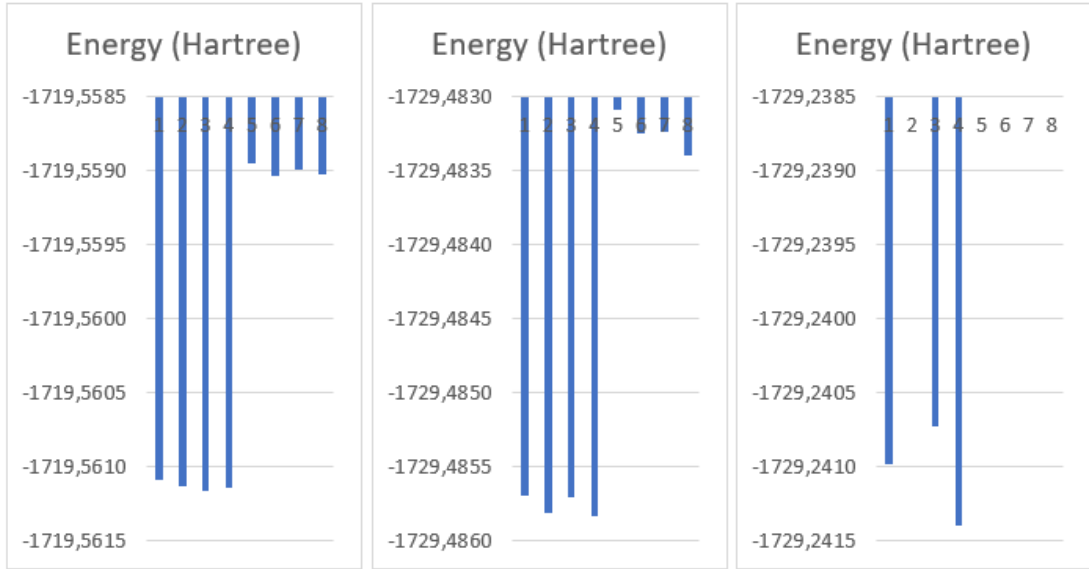
1	CN-OH	cis	5	CN-OH	trans
	Ph1-O-C	cis		Ph1-O-C	cis
	Ph2-O-C	trans		Ph2-O-C	trans
2	CN-OH	cis	6	CN-OH	trans
	Ph1-O-C	cis		Ph1-O-C	trans
	Ph2-O-C	cis		Ph2-O-C	trans
3	CN-OH	cis	7	CN-OH	trans
	Ph1-O-C	trans		Ph1-O-C	cis
	Ph2-O-C	trans		Ph2-O-C	cis
4	CN-OH	cis	8	CN-OH	trans
	Ph1-O-C	trans		Ph1-O-C	trans
	Ph2-O-C	cis		Ph2-O-C	cis

Şekil 3.10: MC32 molekülü için 8 adet konformasyona ait bağların uzaydaki duruşu





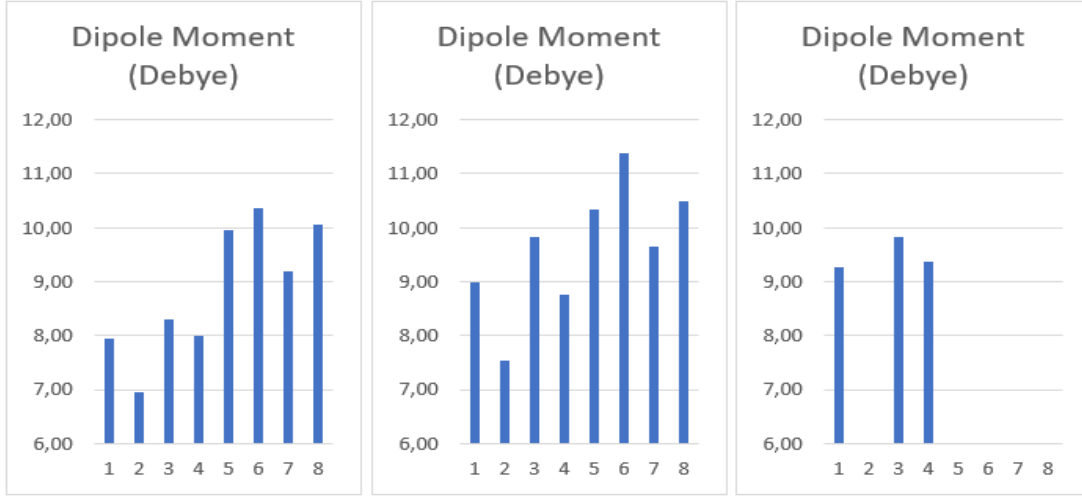
Şekil 3.11: MC32 molekülü için 8 adet konformasyon şekilleri



Şekil 3.12: Sırasıyla HF, B3LYP ve aug-cc-pVDZ yöntemleriyle optimize edilmiş konformerlerin Gibbs serbest enerjileri

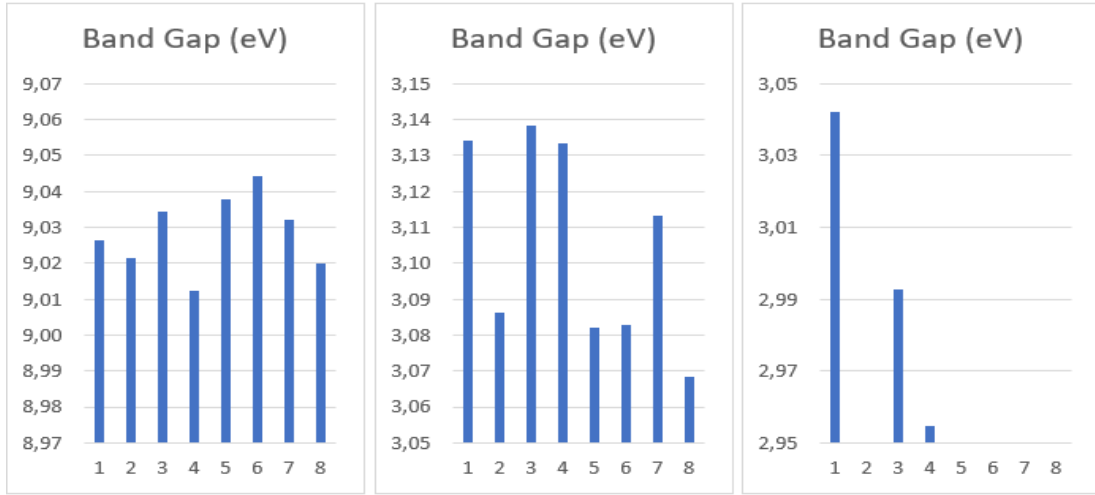
Grafikler incelendiğinde, en düşük enerjili (ve dolayısıyla daha kararlı) yapıların ilk 4 konformerde elde edildiği (siyano grubuyla çift bağlı oksijenin birbirine uzak konumda bulunduğu konformasyonlar, yani trans konum) görülmektedir. Çalışmaların devamında yapılan hesaplamalar bu 4 konformer üzerinden gerçekleştirilmiştir.

3.2.2 Dipol Moment Sonuçları



Şekil 3.13: MC32 molekülüne ait HF, B3LYP ve aug-cc-pVDZ yöntemleriyle hesaplanmış dipol moment değerleri

3.2.3 Bant Aralığı Sonuçları



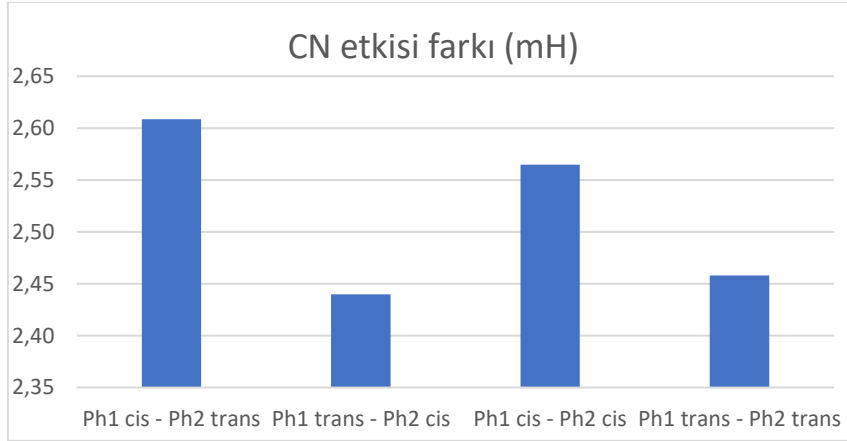
Şekil 3.14: MC32 nin HF, B3LYP ve aug-cc-pVDZ yöntemleriyle hesaplanmış bant aralığı değerleri

3.2.4 Konformerlerin Sistem Enerjilerine Etkileri

Cis-Trans etkisi: Yaklaşık 2.5 mH konformasyonel enerji farkı yaratabilen siyano grubu, sistemin enerjisini yüksek oranda etkileyebilmektedir. Siyano grubunun cis-trans

konformasyonunda iken daha düşük enerjiye sahip olduğu tespit edilmiş, fenil gruplarındaki alkil zincirlerinin konformasyonlarıyla karşılaştırma yapılmış ve sonuçlar aşağıda verilmiştir.

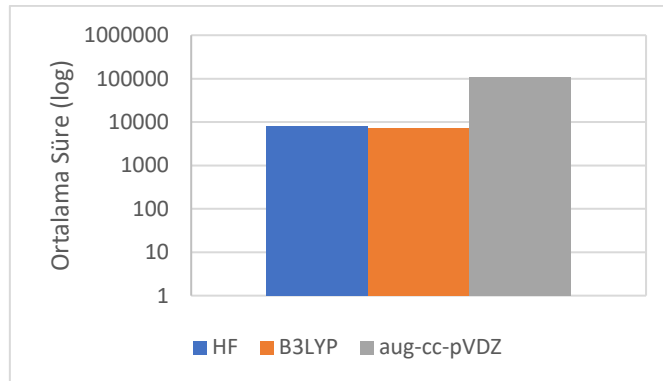
Tablo 3.1: Konformerlerin sistem enerjileri



3.2.5 Hesaplama Süreleri

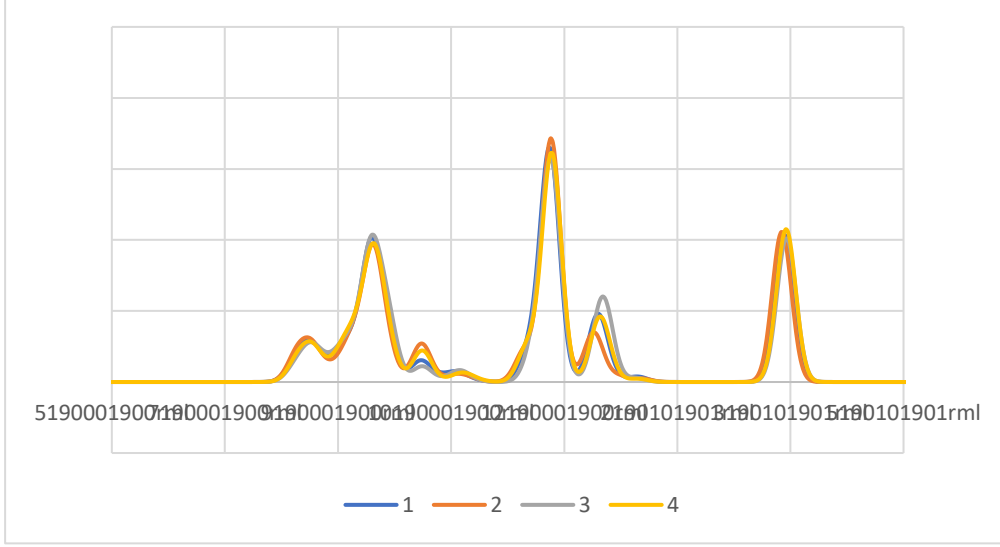
Yöntemlere bağlı hesap süreleri karşılaştırıldığında, B3LYP'nin en kısa sürede hesaba ulaştığı, aug-cc-pVDZ yönteminin ise nispeten 10 kat daha fazla sürdüğü görülmektedir. Bu yüzden yapılan çalışmalarda hızın yüksek olması, doğruluk payının iyi olması gibi nedenlerle B3LYP yöntemi teorik çalışmalarda kullanılması tercih edilebilir olduğu görülmektedir.

Tablo 3.2: Yöntemlere bağlı hesap süreleri

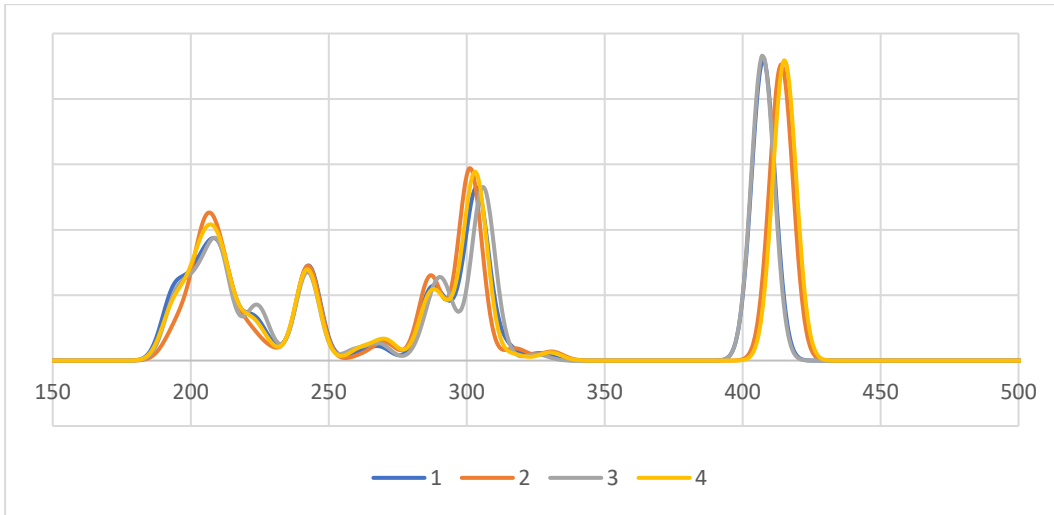


3.2.6 Uyarılmış Durum Hesapları

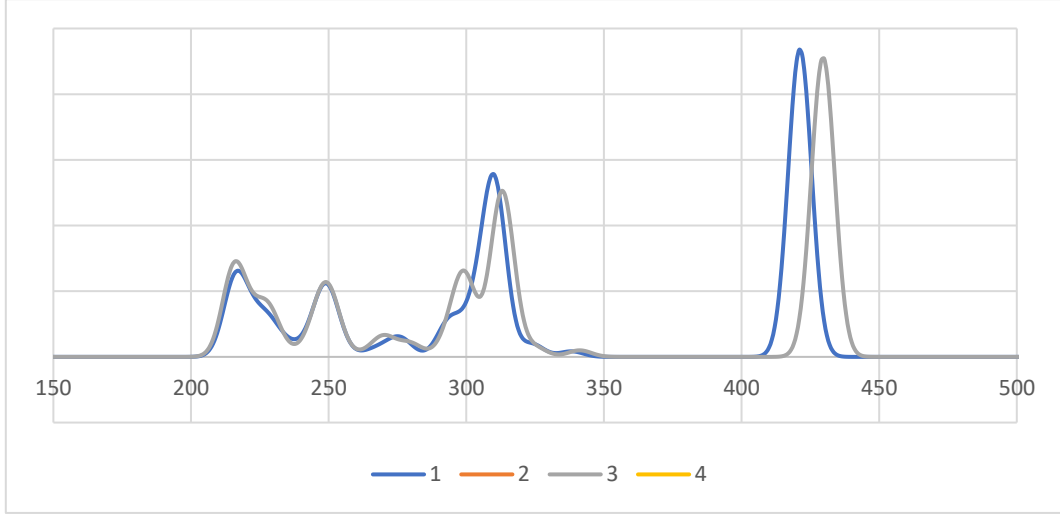
İncelenen konformerlerin TD-DFT (Time Dependent Density Functional Theory; zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi) sonrası absorpsiyon grafikleri ise aşağıda verilmiştir.



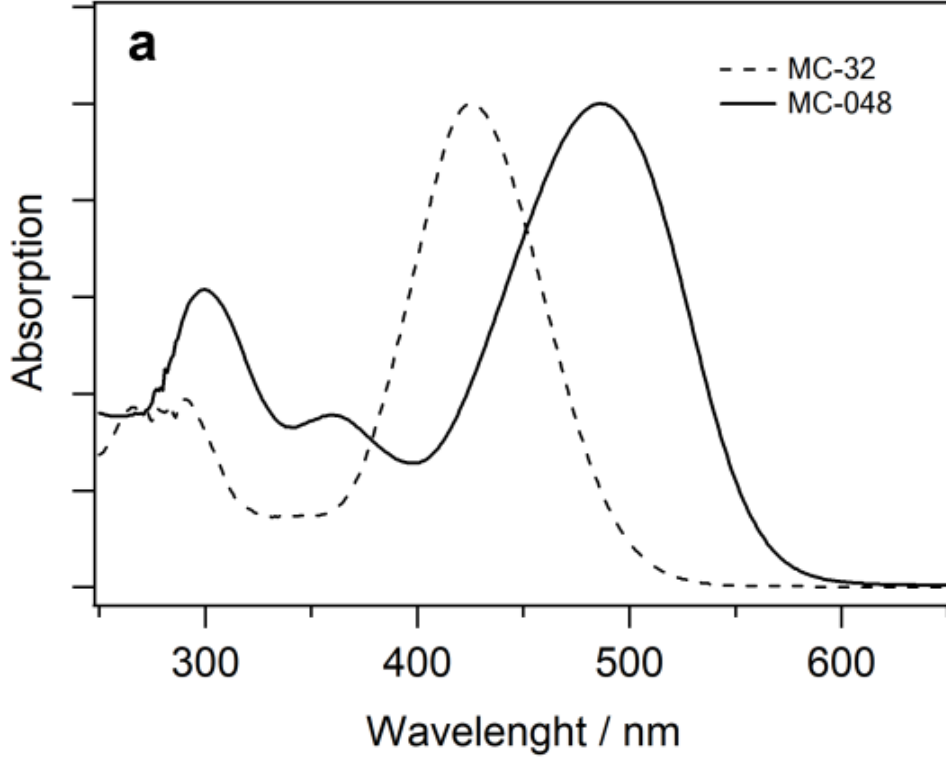
Şekil 3.15: HF yöntemiyle yapılan uyarılmış durum hesapları



Şekil 3.16: B3LYP yöntemi ile yapılan uyarılmış durum hesapları



Şekil 3.17: Aug-cc-pVDZ yöntemi ile yapılan uyarılmış durum hesapları



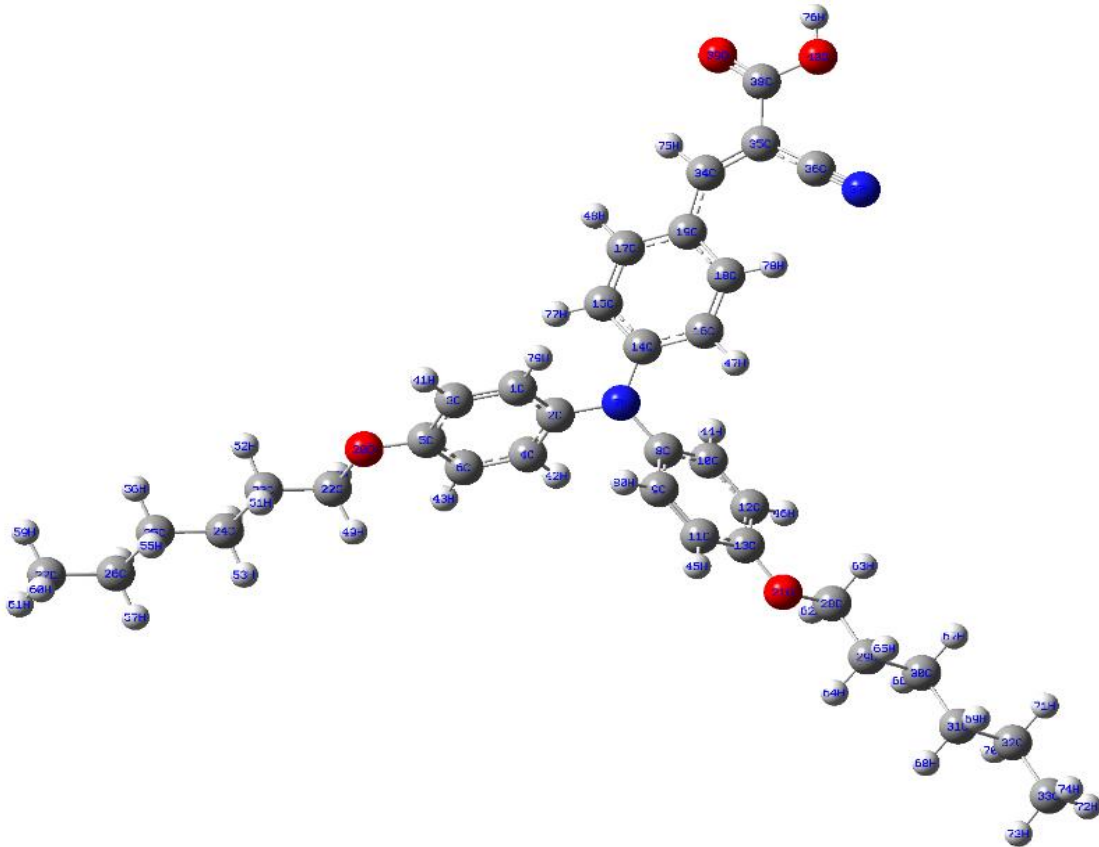
Şekil 3.18: B3LYP yöntemi ile absorpsiyon grafikleri

Optimizasyon sonuçları incelendiğinde moleküle ait en düşük enerjilerin B3LYP yöntemi ile elde edildiği, yine molekülün absorpsiyon grafikleri incelendiğinde ve deneysel sonuçlarla karşılaştırıldığında ise en yakın sonuçların yine B3LYP yöntemi ile tespit edildiği görülmüştür. Deneysel absorpsiyon spektrumuna bakıldığında MC48 için yaklaşık 425nm'de düşük enerjili bir

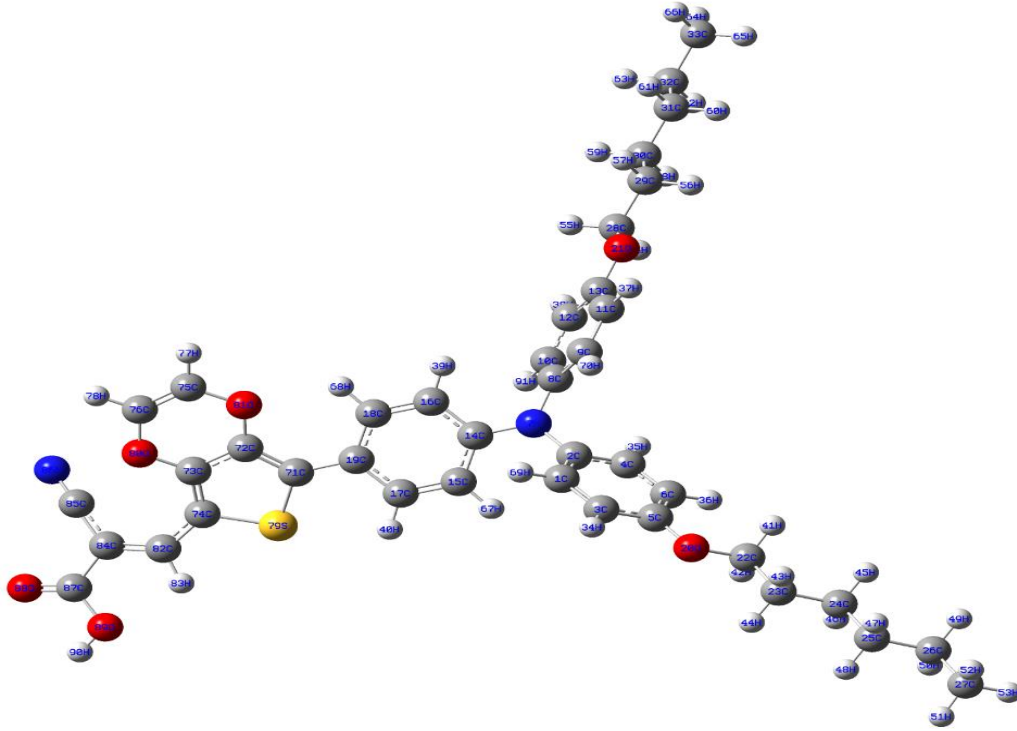
pik gözlenirken, 290nm’de ise yüksek enerjili bir pik görülmektedir. MC32 molekülü için de benzer bir sonuç gözlemlenmiştir. Burada düşük enerji bölgesinde gelen yüksek şiddetli pik, molekül içi elektron transferinden kaynaklanmaktadır. Her iki molekül içinde hem deneysel sonuçlar hem de teorik sonuçlar bir biri ile uyumlu çıkmıştır. Yani bir birlerine yakın dalga boylarında pikler vermiştir. Sonuç olarak deneysel sonuçlar ile teorik sonuçlar bir biri ile uyumlu bulunmuştur.

3.2.7 MC32 ve MC48 Moleküllerinin Geometrik Parametreleri

Moleküllerin üç boyutlu geometrik şekilleri çizilmiş olup, her iki molekül için uzay yerleşimleri belirlenmiştir. B3LYP 6-311G(d,p) baz seti ile hesaplanan geometrik yapıları atomlarının numaralandırılmış şekilleri aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir. Daha sonrasında bu şekiller yardımıyla moleküllerin bağ açıları ve bağ uzunlukları aynı baz seti ile kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.19: MC32 molekülünün üç boyutlu gösterimi



Şekil 3.20: MC48 molekülünün üç boyutlu gösterimi

MC32 molekülünün DFT yönteminde B3LYP 6-311G(d,p) baz seti kullanılarak optimize edilen geometrik parametreleri (bağ uzunluğu ve bağ açıları) aşağıdaki tablolarda ayrı ayrı gösterilmiştir.

Tablo 3.3: MC32 molekülünün bağ uzunlukları

Bağ uzunlukları(Å)	6-311++G(d,p) B3LYP	Bağ uzunlukları(Å)	6-311++G(d,p) B3LYP	Bağ uzunlukları(Å)	6-311++G(d,p) B3LYP
C1-C2	1,4017	C15-H77	1,0815	C27-H61	1,0933
C1-C3	1,3845	C16-C18	1,3785	C28-C29	1,5202
C1-H79	1,0837	C16-H47	1,0816	C28-H62	1,0978
C2-C4	1,3931	C17-C19	1,4130	C28-H63	1,0975
C2-N7	1,4331	C17-H48	1,0851	C29-C30	1,5327
C3-C5	1,4020	C18-C19	1,4144	C29-H64	1,0950
C3-H41	1,0831	C18-H78	1,0810	C29-C31	1,0950
C4-C6	1,3943	C19-C34	1,4372	C30-C31	1,5331
C4-H42	1,0836	O20-C22	1,4301	C30-H66	1,0975
C5-C6	1,3981	O21-C28	1,4302	C30-H67	1,0974
C5-O20	1,3600	C22-C23	1,5201	C31-C32	1,5328
C6-H43	1,0813	C22-H49	1,0977	C31-H68	1,0974
N7-C8	1,4323	C22-H50	1,0977	C31-H69	1,0974
N7-C14	1,3905	C23-C24	1,5327	C32-C33	1,5313
C8-C9	1,4011	C23-H51	1,0950	C32-H70	1,0968
C8-C10	1,3942	C23-H52	1,0950	C32-H71	1,0966
C9-C11	1,3846	C24-C25	1,5329	C33-H72	1,0932
C9-H80	1,0834	C24-H53	1,0975	C33-H73	1,0945
C10-C12	1,3940	C24-H54	1,0975	C33-H74	1,0944
C10-H44	1,0836	C25-C26	1,5328	C34-C35	1,3665
C11-C13	1,4017	C25-H55	1,0974	C34-H75	1,0871
C11-H45	1,0831	C25-H56	1,0974	C35-C36	1,4222
C12-C13	1,3982	C26-C27	1,5312	C35-C38	1,4860
C12-H46	1,0813	C26-H57	1,0968	C36-N37	1,1570
C13-O21	1,3601	C26-H57	1,0968	C38-C39	1,2095
C14-C15	1,4122	C27-H59	1,0945	C38-C40	1,3514
C14-C16	1,4148	C27-H60	1,0944	C40-H76	0,9680
C15-C17	1,3792				

Tablo 3.4: MC32 molekülünün bağ açıları

Bağ açıları (°)		Bağ açıları (°)		Bağ açıları (°)	
C2-C1-C3	120,551	C18-C16-H47	119,321	H60-C27-H61	107,656
C2-C1-H79	119,484	C15-C17-C19	122,316	O21-C28-C29	107,782
C3-C1-H79	119,965	C15-C17-H48	118,879	O21-C28-H62	109,777
C1-C2-C4	118,873	C19-C17-H48	118,800	O21-C28-H63	109,709
C1-C2-N7	120,568	C16-C18-C19	121,410	C29-C28-H62	110,741
C4-C2-N7	120,544	C16-C18-H78	118,379	C29-C28-H63	110,709
C1-C3-C5	120,446	C19-C18-H78	120,206	H62-C28-H63	108,121
C1-C3-H41	121,155	C17-C19-C18	116,781	C28-C29-C30	112,472
C5-C3-H43	118,394	C17-C19-C34	117,535	C28-C29-H64	108,638
C2-C4-C6	120,972	C18-C19-C34	125,684	C28-C29-H65	108,505
C2-C4-H42	119,414	C5-O20-C22	119,192	C30-C29-H64	110,161
C6-C4-H42	119,613	C13-O21-28C	119,113	C30-C29-H65	110,117
C3-C5-C6	119,287	O20-C22-C23	107,701	H64-C29-H65	106,763
C3-C5-O20	115,824	O20-C22-H49	109,764	C29-C30-C31	113,187
C6-C5-O20	124,889	O20-C22-H50	109,730	C29-C30-H66	109,527
C4-C6-C5	119,863	C23-C22-H49	110,759	C29-C30-H67	109,459
C4-C6-H43	119,124	C23-C22-H50	110,764	C31-C30-H66	109,143
C5-C6-H43	121,011	H49-C22-H50	108,121	C31-C30-H67	109,119
C2-N7-C8	117,581	C22-C23-C24	112,595	H66-C30-H67	106,163
C2-N7-C14	120,969	C22-C23-H51	108,546	C30-C31-C32	113,491
C8-N7-C14	121,437	C22-C23-H52	108,534	C30-C31-H68	109,286

N7-C8-C9	120,282	C24-C23-H51	110,131	C30-C31-H69	109,224
N7-C8-C10	120,927	C24-C23-H52	110,111	C32-C31-H68	109,255
C9-C8-C10	118,781	H51-C23-H52	106,731	C32-C31-H69	109,240
C8-C9-C11	120,583	C23-C24-C25	113,131	H68-C31-H69	106,079
C8-C9-H80	119,504	C23-C24-H53	109,523	C31-C32-C33	113,223
C11-C9-H80	119,913	C23-C24-H54	109,506	C31-C32-H70	109,202
C8-C10-C12	121,009	C25-C24-H53	109,138	C31-C32-H71	109,171
C8-C10-H44	119,563	C25-C24-H54	109,148	C33-C32-H70	109,457
C12-C10-H44	119,426	H53-C24-H54	106,155	C33-C32-H71	109,453
C9-C11-C13	120,514	C24-C25-C26	113,535	H70-C32-H71	106,085
C9-C11-H45	121,102	C24-C25-H55	109,238	C32-C33-H72	111,414
C13-C11-H45	118,378	C24-C25-H56	109,253	C32-C33-H73	111,202
C10-C12-C13	119,890	C26-C25-H55	109,243	C33-C32-H74	111,177
C10-C12-H46	119,029	C26-C25-H56	109,243	H72-C33-H73	107,661
C13-C12-H46	121,077	H55-C25-H56	106,058	H72-C33-H74	107,660
C11-C13-C12	119,210	C25-C26-C27	113,232	H73-C33-H74	107,541
C11-C13-O21	115,936	C25-C26-H57	109,183	C19-C34-C35	132,529
C12-C13-O21	124,854	C25-C26-H58	109,195	C19-C34-H75	114,940
N7-C14-C15	121,103	C27-C26-H57	109,450	C35-C34-H75	112,531
N7-C14-C16	121,133	C27-C26-H58	109,461	C34-C35-C36	124,643
C15-C14-C16	117,764	H57-C26-H58	106,069	C34-C35-C38	117,027
C14-C15-C17	120,446	C26-C27-H59	111,213	C36-C35-C38	118,330
C14-C15-H77	119,727	C26-C27-H60	111,191	C35-C38-O39	125,092

C17-C15-H77	119,822	C26-C27-H61	111,409	C35-C38-O40	112,307
C14-C16-C18	121,282	H59-C27-H60	107,535	C39-C38-O40	122,601
C14-C16-H47	119,393	H59-C27-H61	107,648	C38-O40-H76	106,359

Tablo 3.5: MC48 bağ uzunlukları

Bağ uzunlukları(Å)	6-311++G(d,p) B3LYP	Bağ uzunlukları(Å)	6-311++G(d,p) B3LYP	Bağ uzunlukları(Å)	6-311++G(d,p) B3LYP
C1-C2	1,4027	C18-C19	1,4086	C31-C32	1,5328
C1-C3	1,3848	C18-H68	1,0807	C31-H60	1,0975
C1-H69	1,0836	C19-C71	1,4559	C31-H61	1,0975
C2-C4	1,3941	O20-C22	1,4291	C32-C33	1,5313
C2-N7	1,4295	O21-C28	1,4292	C32-H62	1,0967
C3-C5	1,4016	C22-C23	1,5203	C32-H63	1,0967
C3-H34	1,0832	C22-H41	1,0978	C33-H64	1,0933
C4-C6	1,3943	C22-H42	1,0978	C33-H65	1,0945
C4-H35	1,0835	C23-C24	1,5326	C33-H66	1,0944
C5-C6	1,3975	C23-H43	1,0950	H39-H70	3,8078
C5-O20	1,3618	C23-H44	1,0950	H67-H69	2,9300
C6-H36	1,0814	C24-C25	1,5330	C71-C72	1,3781
N7-C8	1,4303	C24-H45	1,0975	C71-S79	1,7561
N7-C14	1,3992	C24-H46	1,0975	C72-C73	1,4162
C8-C9	1,4016	C25-C26	1,5327	C72-O81	1,3782
C8-C10	1,3946	C25-H47	1,0975	C73-C74	1,3820
C9-C11	1,3847	C25-H48	1,0974	C73-O80	1,3562
C9-H70	1,0835	C26-C27	1,5313	C74-O80	1,7681
C10-C12	1,3946	C26-H49	1,0967	C74-C82	1,4245
C10-H91	1,0837	C26-H50	1,0967	C75-C76	1,3268
C11-C13	1,4013	C27-H51	1,0944	C75-H77	1,0782
C11-H37	1,0832	C27-H52	1,0944	C75-O81	1,3846
C12-C13	1,3981	C27-H53	1,0933	C76-H78	1,0776
C12-H38	1,0816	C28-C29	1,5203	C76-O80	1,3861

C13-O21	1,3615	C28-C29	1,0978	C82-H83	1,0851
C14-C15	1,4087	C28-H55	1,0978	C82-C84	1,3681
C14-C16	1,4086	C29-C30	1,5327	C84-C85	1,4244
C15-C17	1,3830	C29-H56	1,0950	C84-C87	1,4850
C15-H67	1,0819	C29-H57	1,0950	C85-N86	1,1554
C16-C18	1,3834	C30-C31	1,5329	C87-O88	1,2057
C16-H39	1,0820	C30-H58	1,0975	C87-O89	1,3606
C17-C19	1,4071	C30-H59	1,0975	O89-H90	0,9675
C17-H40	1,0846				

Tablo 3.6: MC48 molekülünün bağ açıları

Bağ açıları (°)		Bağ açıları (°)		Bağ açıları (°)	
C2-C1-C3	120,6612	C18-C19-C71	121,7854	C31-C30-H59	109,1250
C2-C1-H69	119,5106	C5-O20-C22	119,0114	H58-C30-H59	106,1623
C3-C1-H69	119,8282	C13-O21-C28	119,1729	C30-C31-C32	113,5910
C1-C2-C4	118,5910	O20-C22-C23	107,8308	C30-C31-H61	109,2479
C1-C2-N7	120,9129	O20-C22-H41	109,7691	C30-C31-H61	109,2133
C4-C2-N7	120,4738	O20-C22-H42	109,8027	C32-C31-H60	109,2261
C1-C3-C5	120,5178	C23-C22-H41	110,6494	C32-C31-H61	109,2279
C1-C3-H34	121,0807	C23-C22-H42	110,7288	H60-C31-H61	106,0603
C5-C3-H34	118,3930	H41-C22-H42	108,0600	C31-C32-C33	113,2274
C2-C4-C6	121,1211	C22-C23-C24	112,4628	C31-C32-H62	109,1993
C2-C4-H35	119,3730	C22-C23-H43	108,5069	C31-C32-H63	109,1964
C6-C4-H35	119,5028	C22-C23-H44	108,6423	C33-C32-H62	109,4576
C3-C5-C6	119,1760	C24-C23-H43	110,1291	C33-C32-H63	109,4355
C3-C5-O20	115,9435	C24-C23-H44	110,1679	H62-C32-H63	106,0745
C6-C5-O20	124,8801	H43-C23-H44	106,7474	C32-C33-H64	111,4036
C4-C6-C5	119,9228	C23-C24-C25	113,2270	C32-C33-H65	111,2002
C4-C6-H36	119,0198	C23-C24-H45	109,4522	C32-C33-H66	111,1760
C5-C6-H36	121,0553	C23-C24-H46	109,5209	H64-C33-H65	107,6608
C2-N7-C8	117,8056	C25-C24-H45	109,1088	H64-C33-H66	107,6597
C2-N7-C14	121,2150	C25-C24-H46	109,1398	H65-C33-H66	107,5535

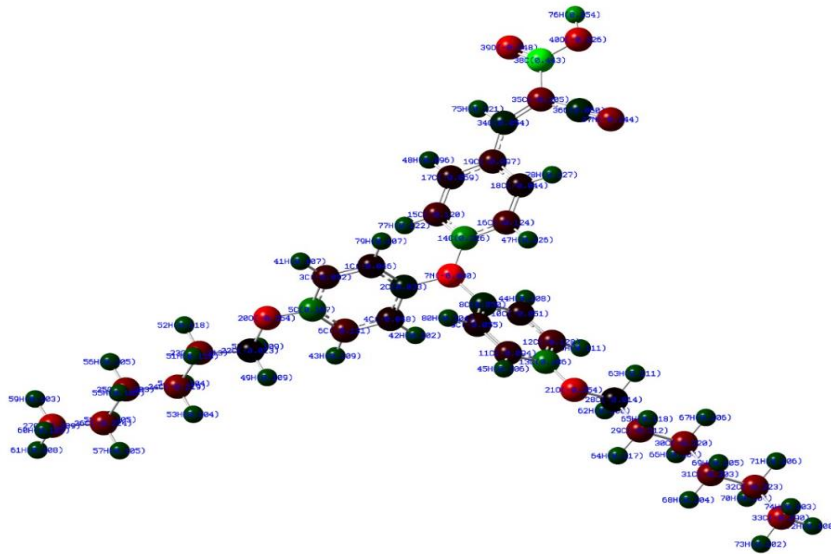
C8-N7-C14	120,9716	H45-C24-H46	106,1462	C16-H39-H70	106,1466
N7-C8-C9	120,2730	C24-C25-C26	113,4873	C15-H67-H69	85,5262
N7-C8-C10	121,0483	C24-C25-H47	109,2282	C2-H69-H67	73,524
C9-C8-C10	118,6685	C24-C25-H48	109,2876	C9-H70-H39	57,8264
C8-C9-C11	120,6657	C26-C25-H47	109,2457	C19-C71-C72	129,7879
C8-C9-H70	119,3859	C26-C25-H48	109,2561	C19-C71-S79	121,0464
C11-C9-H70	119,9475	H47-C25-H48	106,0689	C72-C71-S79	109,1610
C8-C10-C12	121,0568	C25-C26-C27	113,2403	C71-C72-C73	114,6667
C8-C10-H91	119,4428	C25-C26-H49	109,1727	C71-C72-O81	123,7889
C12-C10-H91	119,4994	C25-C26-H50	109,2056	C73-C72-O81	121,5188
C9-C11-C13	120,4900	C27-C26-H49	109,4514	C72-C73-C74	114,2000
C9-C11-H37	121,1395	C27-C26-H50	109,4489	C72-C73-O80	122,2524
C13-C11-H37	118,3676	H49-C26-H50	106,0706	C74-C73-O80	123,3944
C10-C12-C13	119,8776	C26-C27-H51	111,2006	C73-C74-S79	108,8850
C10-C12-H38	119,0870	C26-C27-H52	111,1828	C73-C74-C82	132,5185
C13-C12-H38	121,0297	C26-C27-H53	111,4117	C79-C74-C82	118,5116
C11-C13-C12	119,232	H51-C27-H52	107,5443	C76-C75-H77	123,5593
C11-C13-O21	115,8621	H51-C27-H53	107,6529	C76-C75-O81	123,9221
C12-C13-O21	124,9059	H52-C27-H53	107,6605	H77-C75-O81	112,5183
N7-C14-C15	121,2285	O21-C28-C29	107,6414	C75-C76-H78	124,3215
N7-C14-C16	121,1542	O21-C28-H54	109,7632	C75-C76-O80	123,3493
C15-C14-C16	117,6173	O21-C28-H55	109,8499	H78-C76-O80	112,3273
C14-C15-C17	120,8064	C29-C28-H54	110,7876	C71-S79-C74	93,0771
C14-C15-H67	119,6738	C29-C28-H55	110,7113	C73-O80-C76	114,6383
C17-C15-H67	119,5197	H54-C28-H55	108,0883	C72-O81-C75	114,1124
C14-C16-C18	121,2053	C28-C29-C30	112,7173	C74-C82-H83	114,7780
C14-C16-H39	119,4780	C28-C29-H56	108,5013	C74-C82-C84	130,9569
C18-C16-H39	119,3166	C28-C29-H57	108,4994	H83-C82-C84	114,2510
C15-C17-C19	121,8964	C30-C29-H56	110,0914	C82-C84-C85	124,9367
C15-C17-H40	118,3135	C30-C29-H57	110,1178	C82-C84-C87	120,5435
C19-C17-H40	119,7901	H56-C29-H57	106,7136	C85-C84-C87	114,3920
C16-C18-C19	121,4417	C29-C30-C31	113,0956	C84-C87-O88	124,8147
C16-C18-H68	118,9651	C29-C30-H58	109,5000	C84-C87-O89	112,9640

C19-C18-H68	119,5920	C29-C3H59	109,5431	C88-C87-C89	122,2212
C17-C19-C18	117,0305	C31-C30-H58	109,1783	C87-O89-H90	105,6993
C17-C19-C71	121,1818				

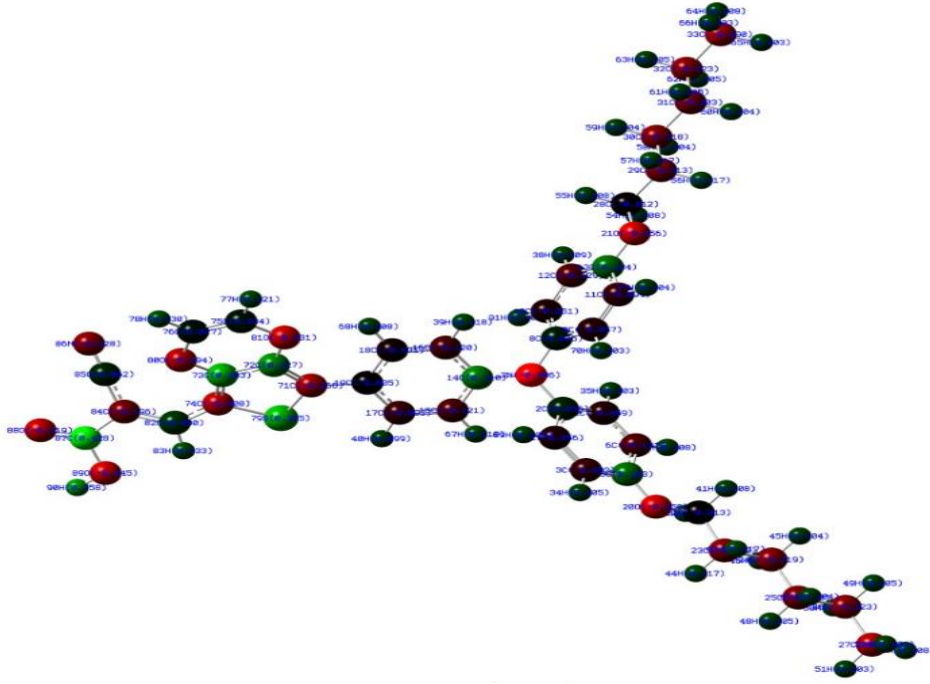
3.2.8 Mulliken Atomik Yük Dağılımı

Mulliken yük dağılım metodu yaygın olarak kullanılan bir metottur. Molekülün polarlığı, elektronik yapısı, atomik yapıların dipol momenti, atomlar üzerindeki yük dağılımı, moleküldeki elektron transferini sağlayan donör ve akseptör çiftleri ve moleküler yapıların farklı özellikleri hakkında bilgi veren bir metot olarak kullanılmaktadır. Kuantum kimyasal hesaplamalar için Mulliken atomik yüklerin hesaplanması oldukça önemlidir.

Her iki molekülde incelendiğinde molekülün merkezinde bulunan azot (N) atomunun en düşük negatif değere sahip olduğu görülmektedir. Bu değer MC32 molekülünde -1.23 iken MC48 molekülünde daha düşük bir değer olan -1.41 olarak hesaplanmıştır. Elektronegatif özelliklerinin yüksek olduğu bilinen oksijen (O) atomlarının (O20 ve O21) iki molekül içinde azottan sonra en yüksek değeri verdikleri görülmektedir. Moleküldeki en yüksek pozitif değer ise karboksil grubunda bulunan karbon atomundadır. MC32 ve MC48 için bu değer sırasıyla 1.75 ve 1.69 olarak hesaplanmıştır. Mulliken yük dağılımına baktığımızda MC48 molekülünün yük dağılımı açısından daha aktif olduğu söylenebilir. Moleküllerdeki diğer atomlar (N, O, C, H) bu pozitif ve negatif atomlara yakın ve uzak olmalarına göre pozitif ve negatif değerler almışlardır.



Şekil 3.21: MC32 molekülünün Mulliken atomik yükleri üç boyutlu gösterimi



Şekil 3.22: MC48 molekülünün Mulliken atomik yükleri üç boyutlu gösterimi

B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanan bileşiğin diğer mulliken atomik yük değerleri MC32 ve MC48 molekülleri için aşağıdaki tablolarda gösterilmiştir (Saraç, 2017).

Tablo 3.7: MC32 için Mulliken atomik yükleri

Atom	B3LYP/ 6-311G(d,p)	Atom	B3LYP/ 6-311G(d,p)	Atom	B3LYP/ 6-311G(d,p)
C1	-0,02380	C28	0,64736	H55	-0,04650
C2	0,32164	C29	0,07596	H56	-0,04560
C3	-0,16490	C30	0,08993	H57	-0,05020
C4	0,03022	C31	0,10761	H58	-0,05050
C5	0,81725	C32	0,11729	H59	-0,02490
C6	-0,20610	C33	0,07754	H60	-0,02560
N7	-1,23360	C34	1,01314	H61	-0,04360
C8	0,28665	C35	-0,91210	H62	-0,06360
C9	0,02716	C36	0,18360	H63	-0,05560
C10	-0,02160	N37	-0,35030	H64	-0,02580

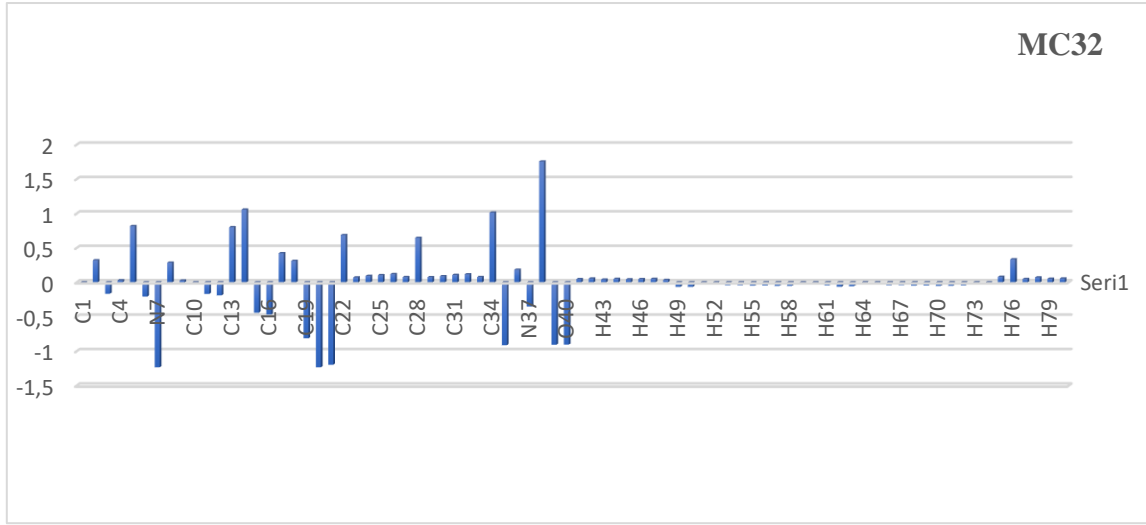
C11	-0,16790	C38	1,75569	H65	-0,02450
C12	-0,18790	O39	-0,90500	H66	-0,04260
C13	0,80120	O40	-0,9049	H67	-0,03980
C14	1,057770	H41	0,04671	H68	-0,04670
C15	-0,44050	H42	0,05610	H69	-0,04620
C16	-0,46730	H43	0,04089	H70	-0,05080
C17	0,42331	H44	0,05009	H71	-0,04870
C18	0,312550	H45	0,04408	H72	-0,04290
C19	-0,81110	H46	0,04794	H73	-0,02590
O20	-1,23360	H47	0,05061	H74	-0,02560
O21	-1,19620	H48	0,03494	H75	0,07976
C22	0,68727	H49	-0,06480	H76	0,33533
C23	0,07159	H50	-0,06520	H77	0,04920
C24	0,09469	H51	-0,02490	H78	0,07089
C25	0,10455	H52	-0,02380	H79	0,05212
C26	0,11968	H53	-0,04170	H80	0,05637
C27	0,07641	H54	-0,04230		

Tablo 3.8: MC48 için Mulliken atomik yükleri

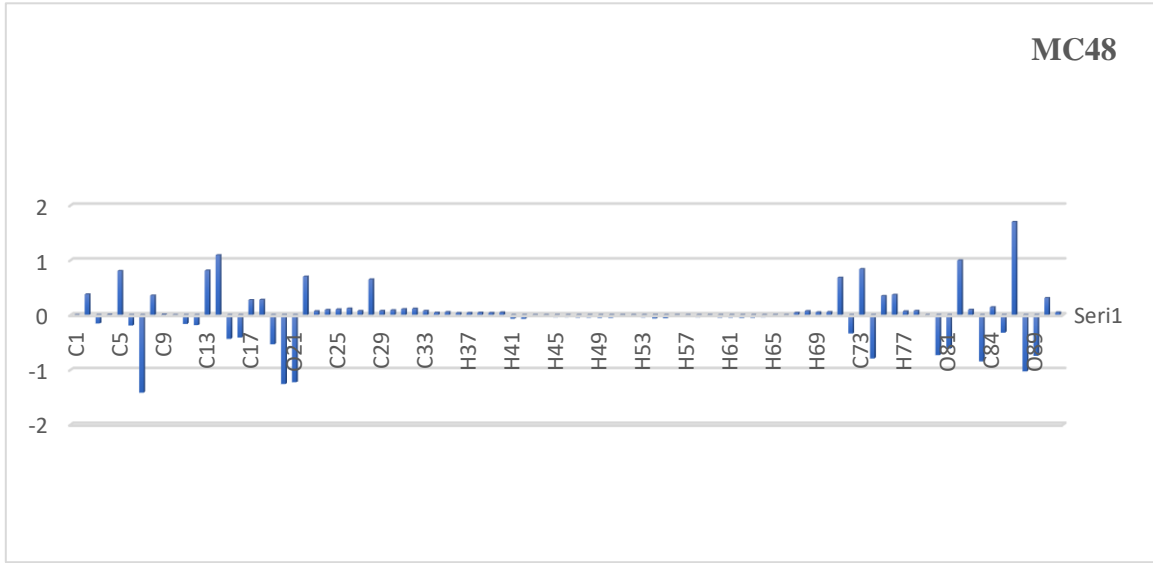
Atom	B3LYP/ 6-311G(d,p)	Atom	B3LYP/ 6-311G(d,p)	Atom	B3LYP/ 6-311G(d,p)
C1	-0,03470	C32	0,11642	H62	-0,0505
C2	0,37812	C33	0,07786	H63	-0,0492
C3	-0,15280	H34	0,04505	H64	-0,0433
C4	0,00706	H35	0,05504	H65	-0,0258
C5	0,80462	H36	0,03877	H66	-0,0258
C6	-0,18950	H37	0,04107	H67	0,04298
N7	-1,41560	H38	0,04564	H68	0,07344
C8	0,35690	H39	0,04090	H69	0,05214
C9	0,00955	H40	0,04830	H70	0,05651

C10	-0,03340	H41	-0,06580	C71	0,68247
C11	-0,16060	H42	-0,06770	C72	-0,33500
C12	-0,18380	H43	-0,02500	C73	0,84009
C13	0,81284	H44	-0,02450	C74	-0,7907
C14	1,09356	H45	-0,04140	C75	0,34885
C15	-0,43280	H46	-0,04240	C76	0,36963
C16	-0,40830	H47	-0,04670	H77	0,06864
C17	0,27398	H48	-0,04570	H78	0,07811
C18	0,27930	H49	-0,05010	S79	0,00105
C19	-0,53300	H50	-0,05060	O80	-0,73020
O20	-1,25720	H51	-0,02470	O81	-0,61240
O21	-1,22520	H52	-0,02560	C82	0,99835
C22	0,70170	H53	-0,04470	H83	0,09748
C23	0,07078	H54	-0,06240	C84	-0,84490
C24	0,09491	H55	-0,05800	C85	0,14423
C25	0,10392	H56	-0,02530	N86	-0,32040
C26	0,12005	H57	-0,02570	C87	1,69852
C27	0,07583	H58	-0,04240	O88	-1,02770
C28	0,65044	H59	-0,04070	O89	-0,74420
C29	0,07725	H60	-0,04650	H90	0,31066
C30	0,08849	H61	-0,04660	H91	0,04970
C31	0,10856				

MC32 ve MC48 molekülleri için Mulliken atomik yük analizleri daha iyi anlaşılması için hesaplanan değerlerin grafik şekilleri aşağıda gösterilmiştir.



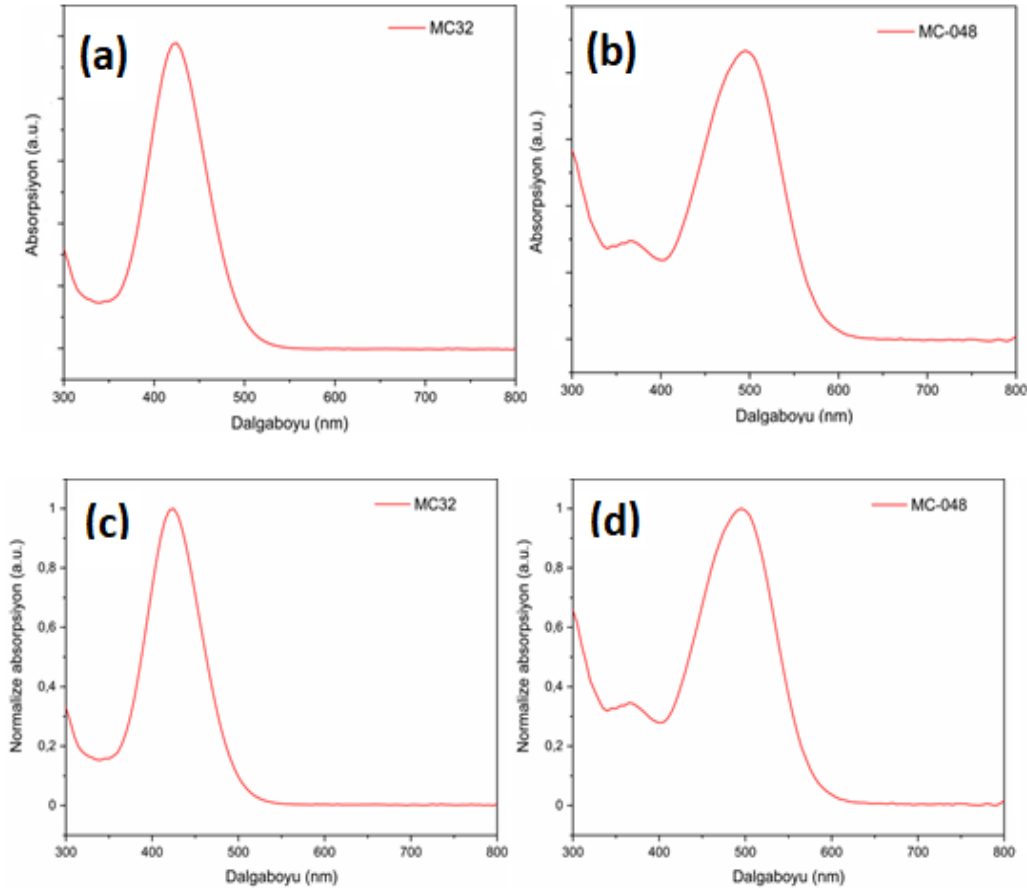
Şekil 3.23: MC32 molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış Mulliken yük analizi histogramı



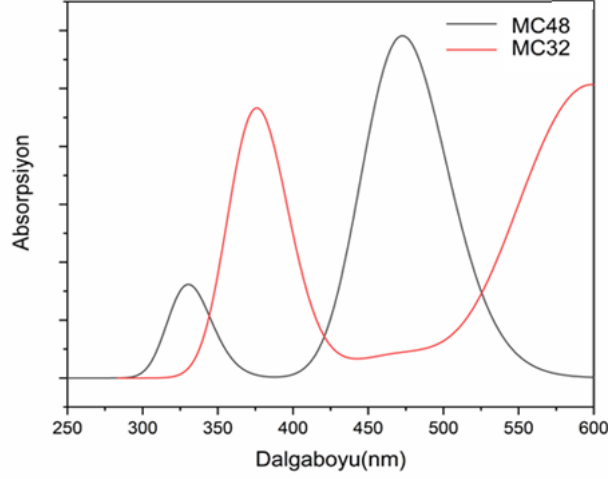
Şekil 3.24: MC48 molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış Mulliken yük analizi histogramı

3.2.9 Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Ölçümleri

Sentezlenen bileşiklerin fotofiziksel özelliklerinin belirlenmesinde UV spektrofotometre kullanılmıştır. Bu bileşikler donör-akseptör türünde oldukları için iki ana pikin gözlenmesi beklenmektedir. Birincisi, moleküldeki donör kısma ait iken ikinci pikin ise molekül içi elektron transferine ait olduğu bilinmektedir. Donör kısım (trifenilamin) boşluk iletim malzemesi (HTM) olarak bilinmektedir. Akseptör kısım (siyanoasetik asit) ise elektron taşıma malzemesi olan (ETM) olarak bilinmektedir. Şekil-3.25'deki absorpsiyon grafiklerine bakıldığında sentezlenen bileşiklerin maksimum absorpsiyonları ile teorik absorpsiyonları gözlenmektedir.



Şekil 3.25: MC32 ve MC48 organik moleküllerine ait deneysel UV ve normalize UV spektrumları



Şekil 3.26: MC32 ve MC48 organik moleküllerine ait teorik UV spektrumları

Moleküllerin teorik ve deneysel UV grafikleri incelendiğinde, MC32 molekülünün maksimum absorpsiyon pik değerleri 375 ve 415nm olarak gözlenmiştir. MC48 molekülü için maksimum absorpsiyon pikleri 445 ve 500nm olarak bulunmuştur. Teorik ve deneysel sonuçlar arasındaki yaklaşık 45nm'lik bu fark teorik hesaplamaların gaz fazında yapılması ve moleküler etkileşimin minimum düzeyde olmasından kaynaklanmaktadır. Moleküllerimiz donör-akseptör yapısında olması nedeniyle molekül içi elektron transferleri gözlenmektedir. Bu molekül içi elektron transferi MC48 de daha belirgin bir şekilde gözlenmektedir. Hem teorik modellemede hem de deneysel çalışmalarda bu iki molekül (MC32 ve MC48) için iki tane pik gözükmesi beklenmektedir. Bu piklerden bir tanesi trifenilamin grubu yani donör kısımdan kaynaklanmakta iken diğeri ise molekül içi elektron transferinden kaynaklanmaktadır. UV-Vis absorpsiyon piklerine bakıldığında hem teorik hem de deneysel çalışmalarda iki ana pikin varlığı tespit edilmiştir. MC32 ve MC48 moleküllerine ait optik band gap değerleri hesaplanarak sırasıyla 2.36 ve 2.05 eV olarak bulunmuştur. Optik band gapler aşağıdaki formüle göre hesaplanır (J.C.S. Costa et al., 2016)

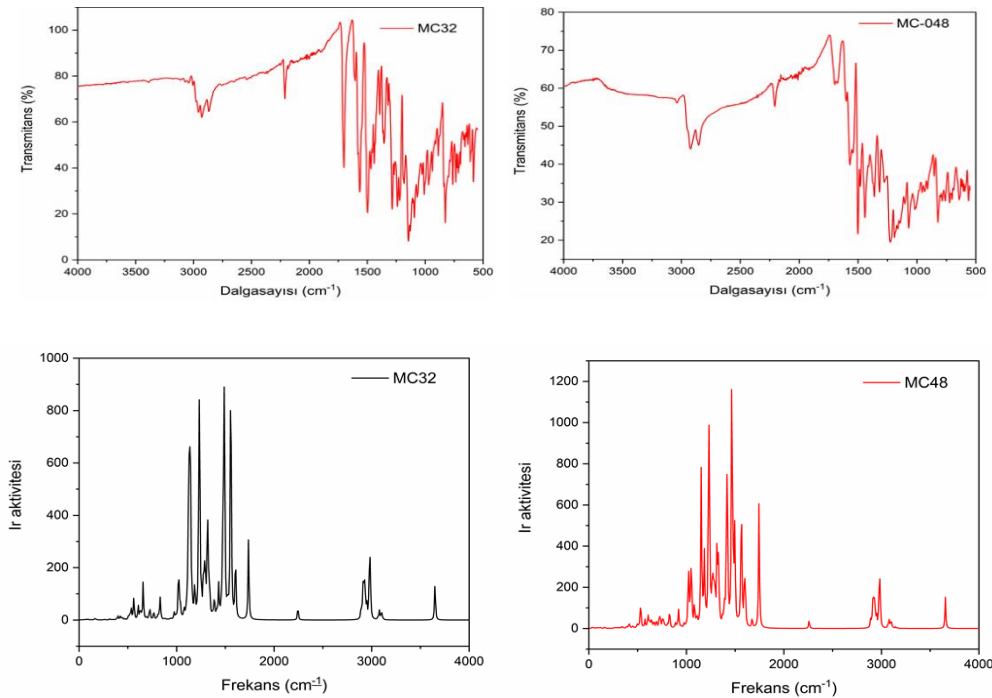
$$\text{Optik Band Gap: } 1240/\lambda(\text{nm})$$

Tablo 3.9: UV spektrumlarının band gap, deneysel ve teorik sonuçları karşılaştırılması

Molekül	Teorik	Deneysel	Optik Band Gap
MC32	375 nm	415 nm	2.36 eV
MC48	445 nm	500 nm	2.05 eV

3.2.10 Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR ve Raman Ölçümleri

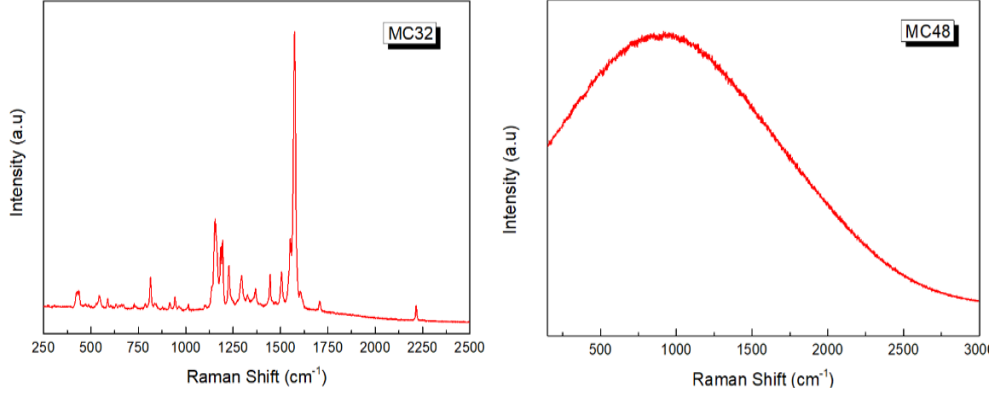
Sentezlenen bileşiklerin yapısal özelliklerinin belirlenmesinde FT-IR ve Raman spektrofotometreleri de kullanılmıştır. Bu bileşiklerin yapısında CN, COOH ve C=O gibi fonksiyonel grupların olması hem FT-IR hem de Raman gibi cihazlarda çalışma ve karşılaştırma yapmamıza büyük olanak sağlamıştır. Şekil-3.27'deki FT-IR spektrumlarına bakıldığında sentezlenen bileşiklerin deneysel absorpsiyonları ile teorik absorpsiyonları gözlenmektedir.



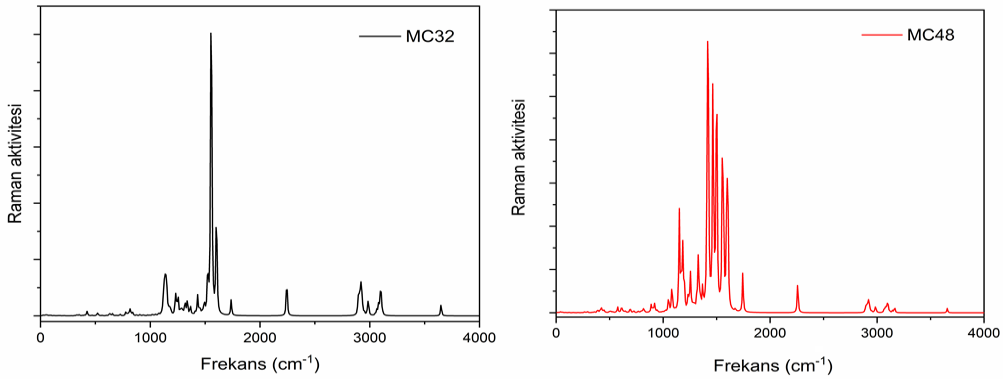
Şekil 3.27: MC32 ve MC48 moleküllerine ait deneysel (üst) ve teorik (alt) FT-IR spektrumları

Sentezlenen moleküllerin yapılarına baktığımızda karakteristik üç fonksiyonel grup bulunmaktadır. Bunlar CN, COOH ve C=O gibi fonksiyonel gruplardır. FT-IR spektrumlarına incelendiğinde, deneysel 2220/2225 cm^{-1} 'lerde siyano piki görülmektedir. Deneysel FT-IR da

gelen siyano piki teorikte de benzer ($2220/2225\text{ cm}^{-1}$) yerde pik vermiştir. Yine benzer şekilde deneysel $3150-3050\text{ cm}^{-1}$ aralığında gelen aromatik yapılarıdaki Hidrojenlere ait piklerin, benzer bir şekilde teorik çalışmada da $3100/3000\text{ cm}^{-1}$ aralığında pikler verdiği görülmektedir. Deneysel ve teorik FT-IR spektrumlarını karşılaştırdığımızda MC32 ve MC48 molekülleri için elde edilen spektrumların birbirine yakın çıktığı tespit edilmiştir.



Şekil 3.28: MC32 ve MC48 organik moleküllerine ait deneysel raman spektrumları



Şekil 3.29: MC32 ve MC48 organik moleküllerine ait teorik raman spektrumları

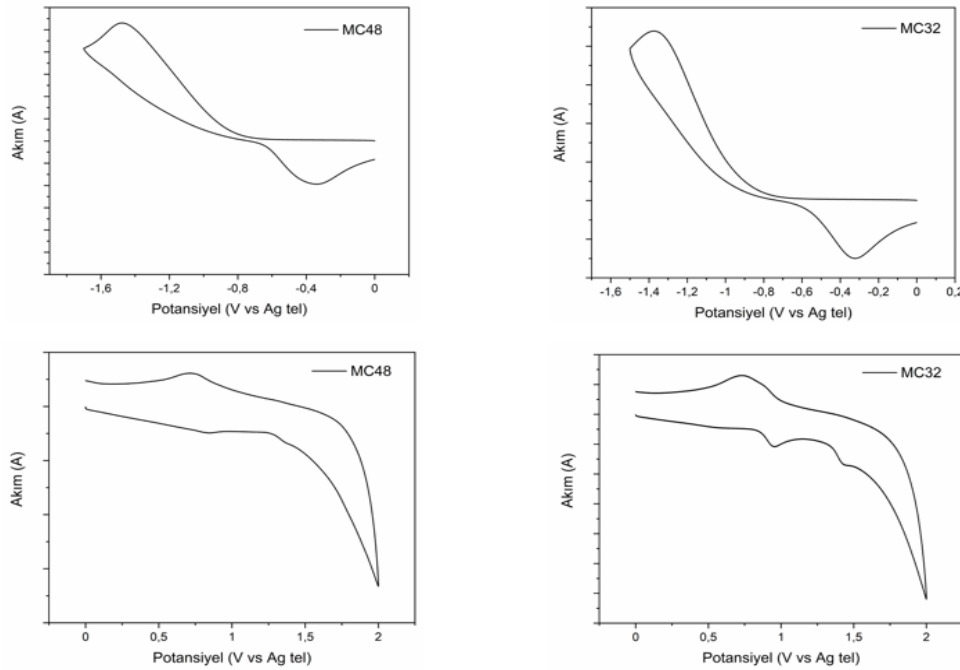
Sentezlenen moleküllerin Raman ölçümleri de yapılmıştır. Raman ölçümü, FT-IR spektroskopisinin tamamlayıcısıdır. FT-IR ölçümlerinde gözlenmeyen zayıf titreşimler Raman çalışmalarında gözlenebilmektedir. Yapılan Raman ölçümlerinde gözlemlenen ana enerji geçişleri ya pi-pi ya da molekül içi elektron transferinden kaynaklanmaktadır. Deneysel ve teorik Raman spektrumlarını karşılaştırdığımızda MC32 ve MC48 molekülleri için elde edilen spektrumların birbiri ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

3.2.11 Sentezlenen Bileşiklerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Elektrokimyasal çalışmalar CH Instruments CHI660B model döngüsel voltammetri aygıtı kullanılarak yapılmıştır. Çalışma için üç elektrotlu hücre kullanıldı. Çalışma elektrotu olarak camsı karbon, yardımcı elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak Ag tel ve destek elektrolit olarak asetonitril çözeltisi içerisindeki 0,1 M TBAPF₆ kullanıldı. Elektrokimyasal çalışmalarda, asetonitrilde çözünürlük sorunu bulunan polimerler, kloroformda çözeltileri hazırlandıktan sonra, camsı karbon yüzeyine damlatıldı ve daha sonra analizler gerçekleştirildi. Her tarama öncesinde zeminin (*background*) çalışılacak potansiyel aralığında hiçbir pik vermediği görüldükten sonra ölçüme başlandı. Ayrıca yine her ölçüm öncesi, ortamdaki oksijeni uzaklaştırmak için örnekten 10 dakika süre ile Ar gazı geçirildi. Tarama işlemi 0,1 V/s tarama hızında yapıldı. Sentezlenen polimerlerin, aşağıda yer alan CV voltammogramlarından, piklerin büküm noktaları esas alınarak E_{HOMO} ve E_{LUMO} değerleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı. Değerler bulunurken, grafiklerdeki ilk yükseltgenme ile ilk indirgenme pikleri alındı (Can, 2012).

$$E_{HOMO} = -e(E_{1/2(yük.)} + 4,4)V$$

$$E_{LUMO} = -e(E_{1/2(ind.)} + 4,4)V$$



Şekil 3.30: MC32 VE MC48 moleküllerine ait negatif ve pozitif bölgelerin CV spektrumları

Moleküllerin döngüsel voltammetreleri tetrabütülamonyumhegzaflorofosfat destek elektrolitinin asetonitril çözeltisi kullanılarak elde edilmiştir. Çalışma elektrotu olarak karbon elektrot, karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak gümüş tel kullanılmıştır (Can 2012).

Döngüsel voltammetri spektrumlarına baktığımızda MC32 molekülüne ait trifenilamin bölgesinden kaynaklı tersinir bir yükseltgenme piki gözlenirken, siyanoasetik asit bölgesinden ise tersinmez bir indirgenme piki gözlemlenmiştir. Yine aynı şekilde MC48 molekülüne baktığımızda trifenilamin bölgesinden tersinir bir yükseltgenme piki gözlenirken siyanoasetik asit bölgesinden tersinmez bir indirgenme gözlemlenmiştir. Her iki organik yarıiletken için de donör kısım trifenilamin iken akseptör kısım ise siyanoasetik asit kısmıdır. MC48 molekülünde EDOT eklenmesi yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerini kısmen değiştirmiştir. Moleküllere ait yükseltgenme potansiyelleri MC32 için 0,86 ve MC48 için 0,76 V tespit edilirken, indirgenme potansiyelleri MC32 için -1,38 ve MC48 için -1,33 V olarak bulunmuştur. Moleküllere ait HOMO/LUMO enerjileri MC32 için -5,26/-3,02eV ve MC48 -5,16/-3,07 eV olarak hesaplanmıştır. Döngüsel voltammetri ile elde edilen band gap değerleri sırasıyla 2,24 ve 2,09 olarak bulunmuştur.

Tablo 3.10: Deneysel ve teorik çalışmaların karşılaştırılması

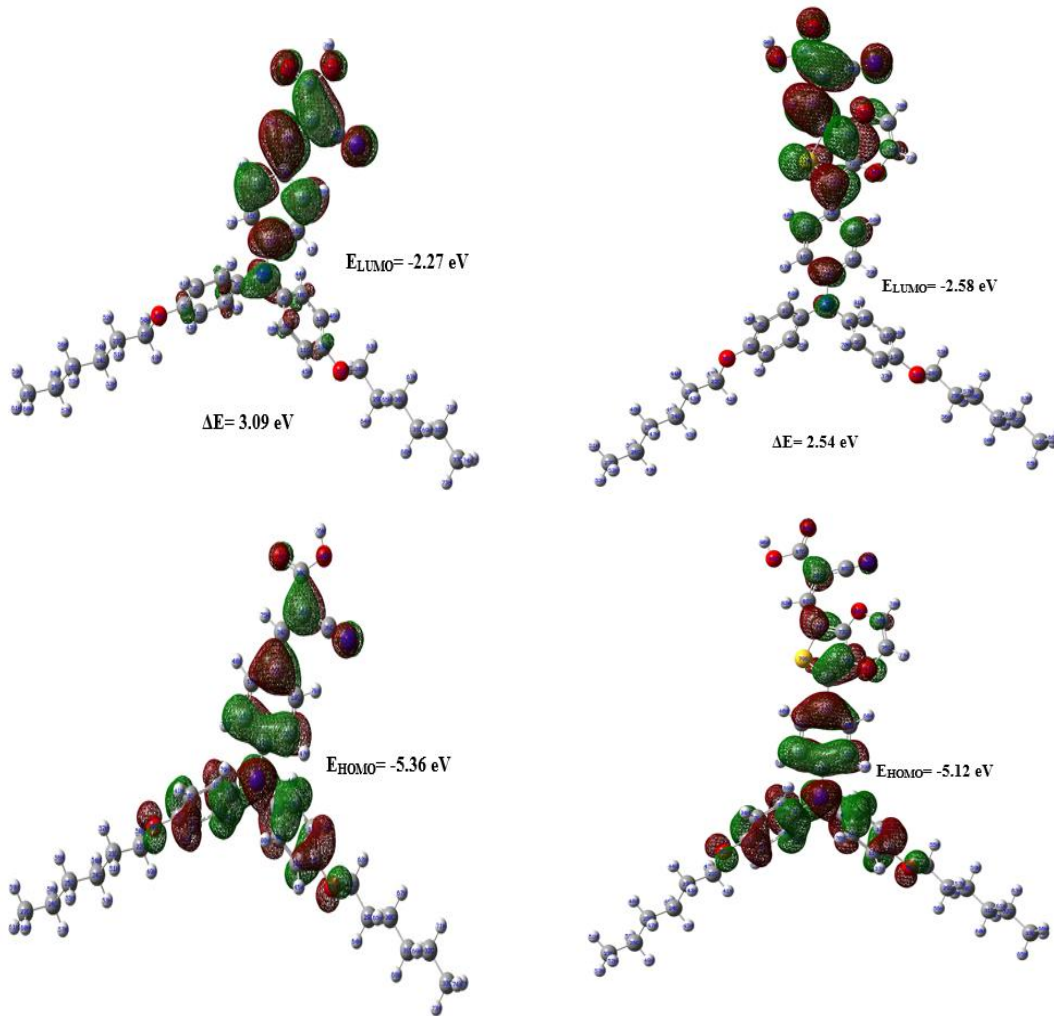
	DENEYSEL			TEORİK		
	HOMO	LUMO	BAND GAP	HOMO	LUMO	BAND GAP
MC32	-5,26 eV	-3,02 eV	2,24 eV	-5.36 eV	-2.27 eV	3.09 eV
MC48	-5,16 eV	-3,07 eV	2,09 eV	-5.12 eV	-2.58 eV	2.54 eV

Moleküllere ait teorik hesaplamalar sonucunda elde edilen HOMO ve LUMO görsellerinde, HOMO'nun donör kısmını trifenilamin üzerinde konumlandığı, LUMO'nun ise molekülün akseptör olan karboksilik asit kısımlarında yer aldığı görülmektedir (Kaya 2021). Hesaplamalar sonucu elde edilen HOMO/LUMO değerleri -5.36/-2.27 eV ve -5.12/-2.58 eV olarak bulunmuştur. Elde edilen band boşluğu değerleri sırasıyla 3.09 ve 2.54 eV'dir. Döngüsel

voltammetri ile elde edilen hesapsal veriler kıyaslandığında birbirine yakın değerler elde edilmiştir.

3.2.12 HOMO-LUMO enerji seviyelerinin teorik hesaplanması

Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin elektronik yapıları ve HOMO-LUMO enerji düzeyi değerlerine bakılarak optoelektronik sistemlerde (OLED, LEC, OSC, DSSC, OFET) nerede kullanılacağına dair önceden karar verilebilmektedir. Sentezlenen organik moleküllerin teorik HOMO-LUMO hesaplamaları için “Gaussian 09” programı kullanılmıştır. Bu program ile sentezlenmiş bileşiklerin teorik enerji değerleri 6-311G(d) seti kullanılarak hesaplanmıştır. Sentezlenen bileşikler ile ilgili hem teorik (HOMO ve LUMO) hem de deneysel (HOMO-LUMO) değerleri hesaplanmış olup elektronik yük yoğunlukları görsel olarak aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.31: MC32 ve MC48 moleküllerine ait HOMO ve LUMO görselleri

DFT ile moleküllerin temel haldeki elektron yoğunlukları ile uyarılmış haldeki elektron yoğunlukları görülmektedir. Teorik çalışma sonucunda beklediğimiz gibi MC32 molekülümüzde temel halde elektron yoğunluğu trifenilamin bölgesindeyken yani donör bölgesindeyken uyarılmış halde akseptör bölge olan siyanoasetikasit bölgesine doğru kaydığı gözlenmiştir. Aynı durum MC48 molekülü için de söz konusudur. Temel haldeki elektron yoğunluğu trifenilamin bölgesindedir. Uyarıldığında ise yine aksöptör kısım olan siyanoasetik asit kısmına doğru kaydığı gözlenmiştir.

Bu sonuçlarda bizim bu molekülleri sentezleme amacımız (boya duyarlı güneş hücrelerinde) organik yarı iletken boya olarak kullanmaktır. Boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılan organik yarı iletken boyanın özelliği donör-akseptör ya da donör-pi-akseptör sisteminde olmalıdır. Bu şekilde tasarlanan molekül, güneşten gelen ışığı absorplayarak HOMO enerji düzeyinden LUMO enerji düzeyine elektron aktarımına uygun olmalıdır. Yani boya duyarlı güneş hücrelerinde, donör-akseptör tarzında sentezlenen moleküllerin ışık ile uyarıldığında, yük ayrımının mükemmel bir şekilde gerçekleşebileceğini daha sentez yapmadan teorik olarak görebilmekteyiz. Teorik olarak, elektron geçişlerinin donörden akseptöre doğru iyi bir geçiş sağlayacağı tespit edilebilmektedir. DFT yöntemiyle bu moleküllerin temel halden uyarılmış hale geçişlerinde elektron yoğunluklarını beklediğimiz gibi HOMO enerji düzeyinden LUMO enerji düzeyine doğru geçtiği görülmüştür. Sonuç olarak, sentez aşamasına geçilmeden, moleküllerin bu yük ayrımı, band gap, HOMO-LUMO ve UV-Vis gibi değerleri tespit edilebilmektedir. Bu sayede tasarlanan moleküllerin sentez aşamasına geçmeden uygun alan için enerji düzeyi, yük ayrımları, band gap gibi moleküle ait enerji değerlerinin değiştirilebilmesine olanak sağlanmış olacaktır.

Bölüm 4

4.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1.Sonuçlar

Tez kapsamında önceden sentezi gerçekleştirilmiş donör-akseptör tipi MC32 ve MC48 molekülleri yeniden sentezlenmiş ve hem deneysel hem de teorik çalışmaları yapılmıştır. Yapılan teorik çalışmada DFT/B3LYP metodu 6-311G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplamalar gerçekleştirildi. Moleküllerimize ait yine aynı temel set ile HOMO/LUMO enerji düzeyleri, bağ uzunlukları ve bağ enerjileri hesaplanmıştır.

Donör-akseptör tipi MC32 ve MC48 moleküllerinin yapıları FT-IR ve ¹H-NMR analiz teknikleriyle aydınlatılmıştır. MC32 ve MC48 molekülleri için teorik ve deneysel FT-IR ve Raman spektrumları incelendiğinde, elde edilen spektrumların birbiri ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri döngüsel voltammetri yöntemi ile belirlenmiştir. Döngüsel voltammetri ile moleküllere ait yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri bulunup, HOMO ve LUMO enerji düzeyleri ve band gap değerleri hesaplanmıştır. Moleküllere ait yükseltgenme potansiyelleri MC32 için 0,86 ve MC48 için 0,76V; indirgenme potansiyelleri MC32 için -1,38 ve MC48 için -1,33V olarak bulunmuştur. Moleküllere ait HOMO/LUMO enerjileri MC32 için -5,26/-3,02 eV ve MC48 için -5,16/-3,07 eV olarak hesaplanmıştır. Döngüsel voltammetri ile elde edilen band gap değerleri sırasıyla MC32 için 2,24 ve MC48 için 2,09 olarak bulunmuştur. Bunun yanında moleküllere ait optik band gap değerleri MC32 için 2,36 ve MC48 için 2,05 eV olarak hesaplanmıştır. Teorik olarak elde edilen band gap değerleri ise MC32 için 3,09 ve MC48 için 2,54 eV olarak hesaplanmıştır. Deneysel (döngüsel voltammetri ve UV-Vis kullanılarak elde edilen) sonuçlar ile teorik sonuçların bir biri ile uyumlu değerler verdiği tespit edilmiştir.

Moleküllerin absorpsiyon özellikleri UV-Vis spektrofotometresi ile incelenmiştir. Absorpsiyon ölçümleri sonucunda MC32 molekülü için pik değerleri 375 ve 415nm olarak, MC48 molekülü

için absorpsiyon pik değerleri 445 ve 500nm bulunmuştur. UV-Vis spektrofotometresi ile elde ettiğimiz sonuçlar ile teorik sonuçlarımız karşılaştırdığımızda iki ana pik gözlenmiştir. Bunlardan ilki trifenilamin bölgesinden kaynaklanan yüksek enerjili pik iken, ikincisi moleküllerin donör-akseptör yapısında olması nedeniyle molekül içi elektron transferinden kaynaklanan düşük enerjili piktir.

Sentezlenen moleküllerin teorik HOMO-LUMO hesaplamaları için “Gaussian 09” programı kullanılmıştır. Moleküllere ait teorik hesaplamalar sonucunda HOMO ve LUMO değerleri ve elektron yoğunlukları bulunmuştur. Temel halde (HOMO) moleküllerin elektron yoğunluğunun trifenilaminler (donör) üzerinde iken, uyarılmış halde (LUMO) ise moleküllerin karboksilik asit (akseptör) kısımlarında yer aldığı görülmüştür. DFT yöntemiyle yapılan teorik hesaplamalar sonucunda her iki molekül için elektron yoğunluğu, moleküller uyarıldığında beklendiği gibi HOMO bölgesinden LUMO bölgesine doğru geçtiği tespit edilmiştir. Yani moleküllerin donör kısmından akseptör kısmına doğru çok iyi bir yük geçişinin olacağı DFT yöntemiyle görülmüştür. Hesaplamalar sonucunda elde edilen HOMO/LUMO değerleri MC32 için -5.36/-2.27 eV ve MC48 için -5.12/-2.58 eV olarak bulunmuştur. Elde edilen band gap değerleri sırasıyla -3.09 ve -2.54eV’dir. Deneysel (döngüsel voltametri ve UV-Vis kullanılarak elde edilen) sonuçlar ile teorik sonuçların bir birine uyumlu değerler verdiği tespit edilmiştir.

MC32 ve MC48 moleküllerinin DFT yönteminde B3LYP 6-311G(d,p) baz seti kullanılarak moleküllerin bağ açıları bağ uzunlukları hesaplanmıştır. Ayrıca aynı baz seti ile mulliken atomik yükleri hesaplanmıştır.

Sonuç olarak, sentez aşamasına geçilmeden, moleküllerin bu yük ayrımı, band gap, HOMO-LUMO ve UV-Vis gibi değerleri tespit edilebilmektedir. Bu sayede tasarlanan moleküllerin sentez aşamasına geçmeden uygun alan için değiştirilebilmesine olanak sağlanmış olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology; 5th ed. Canada, John Wiley & Sons, Inc., 2007, 25, 9.
- [2] Diebold, U. Surf Sci Reports 2003, 48, 53.
- [3] Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; 7th ed., New York, Wiley Interscience; 2005, 20, 271.
- [4] Subramoney, S., Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier, 2001 p. 941.
- [5] Sobolev S.L., Some Applications of Functional Analysis in Mathematical Physics: Third Edition, American Mathematical Society, 1991, 2001, p. 286.
- [6] Nikolskii S.M., Functions with dominant mixed derivative, satisfying a multiple Hölder condition, Sibirsk. Mat. Zh. 1963, 4, 1342-1364.
- [7] Besov O.V., Ilyin V.P., Nikolskii S.M., Integral Representations of Functions and Embedding Theorems Nauka, Moscow.1996.
- [8] Burenkov V.I., Fayn B.L., Extension of functions from anisotropic spaces with preservation of class. Steklov Mathematical Institute, 1979,150, 52-66.
- [9] Besov O.V., Dzhabrailov A.D. Classes of functions with generalized mixed Hölder condition, Steklov Mathematical Institute, FTMN. 1969, 105, 15-20
- [10] Amanov T.I., Representation and imbedding theorems for the function spaces $S(r)_{p,\theta}$ $B(\mathbb{R}^n)$ and $S(r)_{p,\theta} B$, ($0 \leq x_j \leq 2\pi$, $j = 1, \dots, n$), Trudy Mat. Inst. Steklov. 1965, 77, 5-34.
- [11] Dzhabrailov A.D., Kerimova G.T., On a new integral representation by multiple differential-difference characteristic. Proceedings news of the Academy of Sciences of Azerbaijan, SSR, FTMN.1998, 4, 23-27.

- [12] Maksudov F.T., Dzhabrailov A.D., The method of integral representations in the theory of spaces, V.1 Baku "Elm", p.2000, 200.
- [13] Kerimova G.T., Properties of differential functions with repeated difference- differential characteristic depending on multi-package variables. PhD Thesis , Baku, p. 1997, 127.
- [14] Kerimova G.T., Dzhabrailov A.D., Alisoy H.Z., Doğuşan Ş., Dahilolma (Gömmə) teoremləri biçimindəki eşitsizliklər, CBÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Dergisi, Fen Bil. Seri (Matematik). 1998, 4, 31-37,.
- [15] Alisoy G.T., Alisoy H.Z., On integral representations of multi package variable functions, International Journal of Applied Mathematics, 2002, 11, 371-386.
- [16] Alisoy G.T, Dzhabrailov A.D., Alisoy H.Z., Properties of functions in some weighted spaces, Applicable Analysis. 2005, 84, 405-417.
- [17] Kudryavtsev S.N., Extension of functions from nonisotropic Nikol'skii-Besov spaces and the approximation of their derivatives, arXiv preprint arXiv. 2017,1703.09734.
- [18] Mashiyev R.A., Cekic B., Avci M. Yucedag Z., Existence and multiplicity of weak solutions for nonuniformly elliptic equations with nonstandard growth condition, Complex Variables and Elliptic Equations. 2012, 57, 5, 579-595.
- [19] Rabil M., Zehra Y., Sezgin O., Existence and multiplicity of solutions for a Dirichlet problem involving the discrete $p(x)$ -Laplacian operator Electronic Journal of Qualitative Theory of Differential Equations. 2011, 67, 1-10.
- [20] Akhmet, M. U., On the general problem of stability for impulsive differential equations, J. Math. Anal. Appl., 2003, 288, 182–196.
- [21] Akhmet M.U., Principles of Discontinuous Dynamical Dystems, Springer, NewYork 2010.
- [22] Akhmet, M. U., Aruğaslan, D., Beklioğlu, M., Impulsive control of the population dynamics, Differential and Difference Equations and Applications, Hindawi Publ. Corp., New York, 2006, 21-29.

- [23] Prasad B. B., Rai G. Study on monomer suitability toward the template in molecularly imprinted polymer: an ab initio approach. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2012, 88, 82-89.
- [24] Can M., *Organik Işık Yayan Diyotlar ve Boyar Maddeli Fotovoltaik Hücreler için Organik Malzeme Sentezi ve Uygulamaları, (Doktora Tezi)*. 2012.
- [25] José C.S.Costa, Ricardo J.S.Taveira, Carlos F.R.A.C.Lima, Adélio Mendes, Luís M.N.B.F.Santos, Optical band gaps of organic semiconductor materials, *Optical Materials* 58 (2016) 51-60.
- [26] Arshad, M. N., Asiri, A.M., K.A., Mahmood, T., Gilani, M.A., Aub, K. and Birinji, A.S., Synthesis, crystal structure, spectroscopic and density functional theory (DFT) study of N-[3-anthracen-9-yl-1-(4-bromo-phenyl)-allylidene]-Nbenzenesulfonohydrazine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 142, 364-374.
- [27] Saraç K. 4-Klorometil-6-Etoksikumarın Bileşiğinin Deneysel ve Kuantum Kimyasal Hesaplamaları, *Anadolu Üniversitesi*, 2017, 5 (2), 120-128.
- [28] Akhmet M.U., Shadowing and Dynamical Synthesis, *International Journal of Bifurcation and Chaos*, 2009, 19 (10), 3339-3346.
- [29] Jayaprakash A., Arjunan V., Jose S.P., Mohan S., Vibrational and Electronic Investigations, Thermodynamic Parameters, HOMO and LUMO Analysis on Crotonaldehyde by Ab Initio and DFT Methods, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2011, 83 (1), 411-419.

Özgeçmiş

Adı Soyadı: Dilara ALTUNKUM

E-mail (1) dilaraaltunkum@hotmail.com

Eğitim:

2017–2022 İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi
Nanobilim Nanoteknoloji Yüksek Lisans

2010–2013 Celal Bayar Üniversitesi Kimya Bölümü

İş Deneyimi:

2017 –devam Aliğa Genç Atölye Kimya Öğretmeni

2015-2017 Rota Eğitim Kurumları Kimya Öğretmeni

2014-2015 Aliğa Belediyesi Kimya Öğretmeni