

**FENİL BORAZİN VE DİBORAZİN
MOLEKÜLLERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK VE ÇİZGİSEL OLMAYAN
OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

Rukiye Canan SUNGUR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OCAK 2012
ANKARA**

Rukiye Canan SUNGUR tarafından hazırlanan ‘‘FENİL BORAZİN VE DİBORAZİN MOLEKÜLLERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK VE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ’’ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Mehmet BAHAT

.....

Tez Danışmanı, Fizik Anabilim Dalı

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

Doç. Dr. Celal BAYRAK

Fizik Eğitimi Anabilim Dalı, H.Ü.

.....

Doç. Dr. Mehmet BAHAT

.....

Fizik Anabilim Dalı, G.Ü.

Doç. Dr. Ali DİŞLİ

.....

Kimya Anabilim Dalı, G.Ü.

Tarih:09/01/2012

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

Prof. Dr. Bilal TOKLU

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Rukiye Canan SUNGUR

**FENİL BORAZİN VE DİBORAZİN MOLEKÜLLERİNİN YAPISAL,
ELEKTRONİK VE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN
TEORİK İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Rukiye Canan SUNGUR

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Ocak 2012

ÖZET

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

Bilim Kodu : 202 . 1. 008
Anahtar Kelime : Fenil borazin, Diborazin, Dipol moment, DFT, B3LYP
Sayfa Adedi : 51
Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Mehmet BAHAT

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

(M. Sc. Thesis)

Rukiye Canan SUNGUR

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

January 2012

ABSTRACT

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

Science Code : 202. 1. 008

Key Words : Phenyl Borazine, Diborazine, Dipole Moment, DFT, B3LYP

Page Number : 51

Adviser : Assist. Prof. Dr. Mehmet Bahat

TEŞEKKÜR

Lisans ve Yüksek Lisans eğitimime başladığım günden beri bana her konuda destek olan, iyi niyeti, hoşgörüsü, değerli yardımları, engin bilgi birikimi ve tecrübeleri ile bana yol gösterip, kolaylık sağlayan ve ayrıca bu tezin teorik kısmındaki bilgileri hazırlamamda yardımları olan hocam Sayın Doç. Dr. Mehmet BAHAT 'a teşekkürlerimi sunarım.

Hayatta en çok istediği şeyi gerçekleştirdiğim ve onun kızı olduğum için gurur duyduğum dünyanın en güzel babası Esat SUNGUR'a, maddi, manevi tüm desteğini, sevgisini, emeğini ve özverisini biran olsun esirgemeyen dünyanın en iyi ve fedakar annesi Sonay SUNGUR'a ve tüm aileme en içten sevgilerimle teşekkür ederim.

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

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ ..	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
2. TEMEL BİLGİLER.....	2
2.1. Moleküler Modelleme.....	2
2.1.1. Moleküler mekanik metotlar.....	3
2.1.2. Elektronik yapı metotları.....	5
2.2. Kuantum Mekanik Enerji İfadeleri ve YoğunlukFonksiyonu Teorisi.....	7
2.2.1. Nükleer çekim fonksiyoneli.....	10
2.2.2. Coulomb fonksiyoneli.....	10
2.2.3. Hartree kinetik fonksiyoneli.....	10
2.2.4. Fock değiş tokuş fonksiyoneli.....	11
2.2.5. Thomas-Fermi kinetik fonksiyoneli.....	11
2.2.6. Dirac değiş tokuş fonksiyoneli.....	12
2.2.7. Vosko-Wilk-Nusair fonksiyoneli.....	14
2.2.8. Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyoneli.....	14
2.2.9. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi.....	15

2.3. Temel Setler ve 6-311++G(2d,p) Temel Seti.....	17
2.4. Geometrik Optimizasyon.....	19
2.5. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinde Öz Uyumlu Alan Yöntemi.....	24
2.6. Çizgisel Olmayan Optik Özellikler.....	30
3. FENİL BORAZİN VE DİBORAZİN MOLEKÜLLERİNİN ELEKTRONİK VE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ.....	33
3.1. Materyal.....	33
3.2. Metot.....	36
3.3. Hesaplamalar.....	36
3.3.1. Yapısal ve Elektronik özellikler	37
3.3.2. Moleküler dipol moment.....	38
3.3.3. Çizgisel olmayan optik özellikler.....	41
3.3.4. Moleküler orbital enerji farkları (HOMO-LUMO).....	42
4.SONUÇ.....	46
KAYNAKLAR.....	48
ÖZGEÇMİŞ.....	51

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1 Enerjinin türevlerinden hesaplanabilen moleküler özellikler.....	3
Çizelge 3.1 Benzen ve borazin moleküllerinin B3LYP/6-311++G(d,p) modeline göre hesaplanan yapısal parametreleri ve fiziksel büyüklükleri.....	37
Çizelge 3.2 B,B-Diborazin, B,N-diborazin ve N,N-diborazin moleküllerinin B3LYP/6-311++G(d,p) ve MP ₂ /6-311++G(d,p) modelleriyle hesaplanan yapısal parametreleri.....	43
Çizelge 3.3 B,B-Diborazin, B,N-diborazin ve N,N-diborazin moleküllerinin dipol momentleri, moleküler orbital enerjileri farkları (H-L), polarizebiliteleri anizotropik polarizebiliteleri ve hiperpolarizebiliteleri.....	44
Çizelge 3.4 B-Fenil borazin ve N-Fenil borazin moleküllerinin hesaplanan yapısal parametreleri.....	44
Çizelge 3.5 B-Fenil borazin ve N-fenil borazin moleküllerinin dihedral açıları, moleküler orbital enerjileri farkları (H-L), polarizebiliteleri, anizotropik polarizebiliteleri ve hiperpolarizebiliteleri.....	45

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı.....	21
Şekil 2.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi.....	23
Şekil 2.3. SCF DFT metodu ile enerji hesabı ve geometrik optimizasyon iş akış diyagramı.....	29
Şekil 2.4. SCF yönteminde enerjinin yakınsaması.....	30
Şekil 3.1. Benzen ve borazin moleküllerinin yapıları.....	33
Şekil 3.2. Fenil borazin ve diborazin molekülleri.....	35
Şekil 3.3 B,B-Diborazin molekülünün enerji farkının açığa bağlı grafiği.....	39
Şekil 3.4 B,N-Diborazin molekülünün enerji farkının açığa bağlı grafiği.....	39
Şekil 3.5 N,N-Diborazin molekülünün enerji farkının açığa bağlı grafiği.....	40
Şekil 3.6 B-Fenil borazin molekülünün enerji farkının açığa bağlı grafiği.....	40
Şekil 3.7 N-Fenil borazin molekülünün enerji farkının açığa bağlı grafiği.....	41
Şekil 3.8 Diborazin ve fenil borazin moleküllerinin HOMO-LUMO (H-L) enerji farkının açığa bağlı değişimi.....	45

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılan simgeler açıklamaları ile birlikte aşağıda verildi.

Simgeler	Açıklama
B3LYP	3 parametrelili Becke, Lee, Yang, Parr Fonksiyoneli
C_{μ}	Moleküler orbital açılım katsayısı
DFT	Yoğunluk fonksiyonu teorisi
ε_i	Tek elektron orbital enerjisi
$\vec{E}$	Elektrik alan
E	Molekülün toplam enerjisi
E^C	Korelasyon enerjisi
E_{B3LYP}	B3LYP enerjisi
E_e	Molekülün elektronik enerjisi
E_{B3LYP}^{XC}	B3LYP değiş tokuş ve korelasyon enerjisi
$E_{LYP}^{\sim}$	LYP korelasyon enerjisi
E_{VWN}^C	Vosko, Wilk ve Nussair korelasyon enerjisi
E^J	Coulomb enerjisi
E^T	Kinetik enerji
E_{D30}^X	Dirac değiş tokuş fonksiyoneli
E^X	Değiş tokuş enerjisi
$E_{Becke88}^X$	Becke88 değiş tokuş enerjisi
E_{F30}^X	Fock değiş tokuş enerjisi
E_{H28}^T	Hartree kinetik enerjisi
E_{LDA}^X	Yerel (lokal) değiş tokuş enerjisi

Simgeler**Açıklama**

E_{TF}^T

Thomas-Fermi kinetik enerjisi

E^{xc}

Değiş tokuş ve korelasyon enerjisi

E^v

Nükleer çekim enerjisi

F_{ij}

Kuvvet sabiti

g

Gaussian fonksiyonlar, gradyent vektörü

G

Kuvvet sabiti matrisi, Hessian

GAUSSIAN 03W

Gaussian 03w paket programı

HF

Hartree-Fock metodu

$\hat{H}$

Moleküler hamiltoniyen

V

Potansiyel enerji

ρ

Elektron yoğunluğu

ρ_α

 α spinli elektronların yoğunluğu

ρ_β

 β spinli elektronların yoğunluğu

μ

Dipol moment

ϕ_μ

Atomik orbital

ψ

Moleküler orbital, dalga fonksiyonu

α_{ort}

Ortalama polarizebilite

$\Delta\alpha$

Anizotropik polarizebilite

β

Hiperpolarizebilite

1. GİRİŞ

Son zamanlarda elektronik, ilaç sanayi gibi teknolojinin birçok alanında molekül ve molekül bazlı malzemeler yaygın olarak kullanılmaktadır veya kullanılması hedeflenmektedir.

Borazin ve türevi moleküller, özellikle seramiklerde olmak üzere sanayi ve teknolojiye geniş uygulama alanına sahiptir. Teknolojiye yaygın olarak kullanıldıklarından dolayı bu moleküller son zamanlarda birçok teorik ve deneysel çalışmalara konu olmuştur. [1-5].

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

Fenil borazin ve diborazin moleküllerinin geometrik optimizasyonları yapılarak elektronik enerjileri, dipol momentleri, moleküler orbital enerji farkları (HOMO-LUMO) ve statik polarizebilite, anizotropik polarizebilite ve statik hiperpolarizabiliteleri hesaplanmıştır. İncelenen bu fiziksel büyüklükler moleküler teknolojiye kullanılmaktadır.

Hesaplamaların tamamı GAUSSIAN03W paket programında kodlanmış bulunan Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT)'nin B3LYP fonksiyoneli ve MP₂ metotları ile gerçekleştirilmiştir. Temel set olarak 6-311++G(d,p) kullanılmıştır.

2. TEMEL BİLGİLER

2.1. Moleküler Modelleme ve Moleküler Modellemede Kullanılan Metotlar

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

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

- a) Moleküler Mekanik Yöntemler
- b) Elektronik Yapı Hesabına dayanan yöntemler; ab initio yöntemler ve yarı deneysel (semiempirical) moleküler orbital yöntemleridir.

Moleküllerin veya moleküler sistemlerin fiziksel büyüklüklerini hesaplamayı hedefleyen hesaplama metotlarının temel amacı; ilgili sistemin enerji ifadesini yazmaktır. Çünkü; bir molekülün veya moleküler sistemin fiziksel büyüklükleri enerjisinin türevlerinden hesaplanabilmektedir. Çizelge 2.1’de enerjinin türevlerinden hesaplanan fiziksel büyüklüklerden bazıları verilmiştir.

Çizelge 2. 1. Enerjinin türevlerinden hesaplanabilen moleküler özellikler [6]

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

Çizelge 2.1. de E_e toplam elektronik enerjiye, R atomik koordinatlara, ε elektrik alan bileşenine karşılık gelir [6-7].

2.1.1. Moleküler mekanik metotlar

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

Atomlar arası elektronik etkileşimler iki kısma ayrılır:

1-Kimyasal bağlarla bağlanmış atomlar arası etkileşmeler

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

2-Kimyasal bağlarla birbirine bağlanmamış atomlar arası etkileşmeler

- a) Van der Waals etkileşmeleri
- b) Elektrostatik etkileşmeler

olarak sınıflandırılabilir.

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

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

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

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

Moleküler mekanik yöntemlerin kodlandığı AMBER ve CHARMM gibi paket programlar vardır. Bu programlar bir kimyasal sistemdeki atomlar arasındaki

etkileşmeleri klasik fizik kuralları ile tanımlar. Bu programlar oldukça hızlıdır ve temel haldeki bir sistemin enerjisini tam olarak hesaplayabilirler [8-9].

2.1.2. Elektronik yapı metotları

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

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

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

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

Ab initio metodlar

Ab initio moleküller orbital yöntemleri; kuantum mekaniksel temellere dayanır ve bu yöntemlerle moleküler yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Ab initio ilgilenilen molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fiziksel sabitler hariç deneysel değerler kullanmaz [9]. Hesaplama süresi moleküler mekanik yöntemlere göre çok daha fazladır. Hesaplama süresi, molekül ya da moleküler sistemin içerdiği elektron sayısına bağlıdır. Ab initio hesaplama yöntemlerinden bazıları: Hartree-Fock (HF) metodu, DFT metodunun bazı varyantları örneğin BLYP, ikinci mertebeden Möller- Plesset pertürbasyon teorisi (MP2) vb.. Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler ile hesaplama yapan GAUSSIAN98W/03W, CADPAC, HONDO, Q-CHEM, HYPERCHEM,

TURBOMOL gibi paket programların tamamında değişik mertebelerden analitik türevler kullanılır.

Yarı deneysel hesaplama metotları

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

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

Bu metodlar MOPAC ve AMPAC gibi çeşitli paket programlarda kodlanmıştır.

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

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

- Sistem için bir hamiltoniyen (H) yazılır,
- Değişken parametreler içeren bir dalga fonksiyonu (Ψ) seçilir,
- Enerji minimumlaştırılır.

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

$$\Psi = \sum_v c_v \phi_v \quad (2.3)$$

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.4)$$

Şekil 2.2'deki Schrödinger denklemi çözülür. Burada H tek elektron işlemcisidir.

Moleküllerin kuvvet alanlarının ve titreşim spektrumlarının kuantum mekaniksel yöntemlerle hesaplanması P. Pulay'ın 1969'daki klasik çalışmasına dayanır. Bu çalışmada Pulay 'kuvvet' veya 'gradyent' metodu denilen metodu önermiştir. Metot çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi bir yaklaşımdır. Pulay'ın temel katkısı enerjinin nükleer koordinatlara göre birinci türevinin (atomlara etki eden kuvvetler, gradyent) ab initio metotlarda analitik olarak elde edilebileceğini göstermesi ve Hartree-Fock metodu için elde edilmiş olmasıdır. İkinci ve daha üst mertebeden analitik türevlerin elde edilmesi kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri için gerçek bir devrim olmuştur. Kuantum mekaniksel metotlardan Hartree-Fock (HF), yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT), için 1970-1980'li yıllarda enerji ifadesinin 1. ve 2. analitik türevleri alınarak spektroskopik büyüklüklerin hesabı için kullanılmışlardır [6,10]. Birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon yapılır. İkinci türevler bize kuvvet sabitini dolayısıyla titreşim frekanslarını verir. Infrared (IR) şiddetleri ise dipol momentlerin türevinden bulunur.

2.2. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

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

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

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.5)$$

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

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

Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak kapalı formda,

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{xc} \quad (2.6)$$

yazılabilir. Burada E^T elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, E^V çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisidir, E^J elektron-elektron itme terimi (elektron yoğunlunun Coulomb öz etkileşimi olarak da tanımlanır), $E^{xc} = E^x + E^c$ ise değiş tokuş (E^x) ve korelasyon (E^c) terimidir ve elektron-elektron etkileşimlerinin geri kalan kısmını kapsar. Daha doğrusu; değiş tokuş enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir. Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrikliğinden dolayı ortaya çıkar.

Korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Bu enerjilerin büyüklükleri hakkında bir fikir edinmek için Ne atomunun enerjilerini verebiliriz. Atomik birimler cinsinden Ne atomunun hesaplanmış enerjileri: $E_e = -129.4$, $E^T = 129$, $E^V = -312$, $E^J = 66$, $E^x = -12$, $E^c = -0.4$ atomik birim (hartree) dir. (1 hartree (H) = -27.192 eV dir) [7,11].

Eğer enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu ψ' ye bağımlı ise bu Hartree-Fock (HF) modeli olarak bilinir. HF modeli korelasyon yani etkileşim

enerjisini dikkate almaz. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu ρ ' ya bağlı ise bu yoğunluk fonksiyonu modeli DFT olarak bilinir.

Yoğunluk fonksiyonu teorisinde sıkça kullanılan üç temel kavramın tanımı aşağıda verilmektedir.

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

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

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

2.2.1. Nükleer çekim fonksiyoneli

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

$$E^V = -\sum_a^N Z_a \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} d\vec{r} \quad (2.7)$$

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

2.2.2. Coulomb fonksiyoneli

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

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.8)$$

ifadesi ile verilir.

2.2.3. Hartree kinetik fonksiyoneli

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

$$E_{H28}^T = -\frac{1}{2} \sum_i^n \int \psi_i(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.9)$$

Tek elektronlu sistemler hariç bu yaklaşım bize tam doğru kinetik enerjiyi vermez. Çünkü gerçekte elektronlar birbirinden bağımsız olarak hareket etmezler.

Bu nedenle $E_{H28}^T < E^T$. Buna rağmen H28 iyi bir yaklaşıklıktır.

2.2.4. Fock değiş tokuş fonksiyoneli

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

$$E_{F30}^X = -\frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n \iint \frac{\psi_i(\vec{r})\psi_j(\vec{r}')\psi_i(\vec{r})\psi_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.10)$$

Burada ψ_i antisimetrik dalga fonksiyonudur ve birim dönüşümünde invaryanttır.

2.2.5. Thomas-Fermi kinetik fonksiyoneli

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

$$E_{TF27}^T = \frac{3}{10} (6\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.11)$$

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

2.2.6. Dirac değiş tokuş fonksiyoneli

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

$$E_{D30}^X = E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\bar{r}) d^3\bar{r} \quad (2.12)$$

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

Yoğunluk fonksiyonu teorisi DFT'nin bugünkü anlamda temelleri 1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından atılmıştır. Hohenberg ve Kohn yoğunluk ve enerjiyi tanımlayan tek bir fonksiyonelin varlığını gösterdiler, fakat bu teorem fonksiyonelin açık ifadesini vermemiştir [7,12,13].

DFT' de toplam enerji yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak verilmektedir.

$$E[\rho] = E^T[\rho] + E^V[\rho] + E^J[\rho] + E^{XC}[\rho] \quad (2.13)$$

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

$$E^{XC}[\rho] = \int f[\rho_\alpha(\bar{r}), \rho_\beta(\bar{r}), \nabla\rho_\alpha(\bar{r}), \nabla\rho_\beta(\bar{r})] d^3\bar{r} \quad (2.14)$$

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

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

$$\begin{aligned} E^{XC}[\rho] &= E^X[\rho] + E^C[\rho] \\ E^X[\rho] &= E_\alpha^X[\rho_\alpha] + E_\beta^X[\rho_\beta] \\ E^C[\rho] &= E_{\alpha\alpha}^C[\rho_\alpha] + E_{\beta\beta}^C[\rho_\beta] + E_{\alpha\beta}^C[\rho_\alpha, \rho_\beta] \end{aligned} \quad (2.15)$$

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

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

$$E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\bar{r}) d^3\bar{r} \quad (2.16)$$

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

$$E_{Becke88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3\bar{r} \quad (2.17)$$

Burada $x = \rho^{-4/3} |\bar{\nabla}\rho|$, γ ise asal gaz atomlarının bilinen değiş tokuş enerjilerine fit edilerek seçilmiş bir parametredir ve Becke tarafından 0.0042 Hartree olarak

bulunmuştur. Becke fonksiyoneli yerel (lokal) LDA değiş tokuş fonksiyoneline bir düzeltmedir ve LDA fonksiyonelinin eksikliklerinin çoğunu düzeltmektedir [14].

2.2.7. Vosko Wilk Nusair fonksiyoneli

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

$$\varepsilon_{VWN}^C(r_s) = A \left\{ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x-x_0)}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \right\} \quad (2.18)$$

İfadesi ile verilmektedir. Bu ifadede kullanılan kısaltmalar ise,

$\frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{\rho_r}$, $x = r_s^{1/2}$, $X(x) = x^2 + bx + c$, $Q = (4c - b^2)$ ifadeleri ile verilmektedir. Bu ifadedeki sabitlerin değerleri ise,

$A = 0.0621814, x_0 = -0.409286, b = 13.0720, c = 42.7198$ olarak verilmektedir. Tüm sistemin VWN korelasyon enerjisi,

$$E_{VWN}^C = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{VWN}^C d\vec{r} \quad (2.19)$$

ifadesi atom ve moleküllerde korelasyon enerjisini yaklaşık iki kat fazla vermektedir [11,16,17].

2.2.8. Lee Yang Parr korelasyon fonksiyoneli

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

$$E_C^{LYP} = -a \int \frac{4}{1+g\rho^{-1/3}} \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{\rho} - ab \int w - \frac{2}{3} \rho^2 |\nabla \rho|^2 + \left(\frac{2}{3} \rho^2 - \rho_\beta^2 \right) |\nabla \rho_\alpha|^2 \left\{ \begin{aligned} &\rho_\alpha \rho_\beta \left[2^{1/3} C_F (\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3}) + \left(\frac{47}{18} - \frac{7}{18} \delta \right) |\nabla \rho|^2 - \left(\frac{5}{2} - \frac{1}{18} \delta \right) (|\nabla \rho_\alpha|^2 + |\nabla \rho_\beta|^2) \right] \\ &\left[-\frac{\delta-11}{9} \left(\frac{\rho_\alpha}{\rho} |\nabla \rho_\alpha|^2 + \frac{\rho_\beta}{\rho} |\nabla \rho_\beta|^2 \right) \right] \end{aligned} \right\} \quad (2.20)$$

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

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

ile verilmektedir. LYP korelasyon enerjisi He atomunun verilerinden türetilen 4 tane parametre içermektedir. Atom ve moleküllere uygulandığında korelasyon enerjisini LYP modeli VWN modelinden çok daha iyi vermektedir ancak hala bu enerji tam değildir [18,19].

2.2.9. B3LYP karma yoğunluk fonksiyoneli teorisi

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

Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri v.b. çoğu büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır.

Literatürde sıkça kullanılan enerji fonksiyonellerinin birçoğu aşağıda verilmiştir.

Kinetik enerji fonksiyonelleri: H28, TF27, ...

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

Korelasyon enerjisi fonksiyonelleri : LYP , VWN,

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

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (2.21)$$

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

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (2.22)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada c_0 , c_1 ve c_2 katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir ve değerleri sırası ile 0.2, 0.7, 0.8 dir. Dolayısı ile B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerjisi ifadesi,

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.23)$$

olarak elde edilir [14].

Değiş tokuş ve korelasyon enerjileri ile ilgili ifadelerin tam olmaması nedeniyle bu enerjiler ile ilgili olarak DFT modelinde atomik ve moleküler sistemlerde daha iyi sonuç verecek fonksiyoneller ile ilgili çalışmalar literatürde yoğun olarak devam etmektedir [7,9,11,16].

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

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

ψ_i moleküler orbital ile ϕ_μ atomik orbitali arasındaki bağıntı;

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_\mu \quad (2.24)$$

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

$$g(\alpha, \vec{r}) = c x^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (2.25)$$

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

$$\begin{aligned} g_s(\alpha, \vec{r}) &= \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha^2} \\ g_y(\alpha, \vec{r}) &= \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} y e^{-\alpha^2} \\ g_{xy}(\alpha, \vec{r}) &= \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3} \right)^{1/4} x y e^{-\alpha^2} \end{aligned} \quad (2.26)$$

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

$$\phi_{\mu} = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (2.27)$$

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

Bütün bunların sonucu olarak bir moleküler orbital;

$$\psi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (2.28)$$

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

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

Örneğin;

$H : 1s$

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

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

Örneğin;

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

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

Burada işaretli ve işaretsiz orbitallerin büyüklükleri farklıdır. $3-21G$, $4-21G$, $6-31G$ temel setleri minimal setlerdir. Split valans temel setleri orbitallerin büyüklüğünü değiştirir ancak şeklini değiştirmez. Polarize temel setler ise bir atomun taban durumunu tanımlamak için gerekenden daha fazla açısal momentumu orbitallere ekleyerek orbitallerin şeklinin değişmesine neden olur.

Örneğin; polarize temel setler karbon atomları için d fonksiyonlarını da (orbitallerini de) göz önüne alır. $4-21G*(4-21G(d))$, $6-31G*(6-31G(d))$ gibi. Hidrojen atomunda (H) p orbitali de göz önüne alınmış ise bu durumda temel setler $6-31G** (6-31G(d, p))$ olarak gösterilir.

Kullandığımız temel setlerde $6-31++G(d,p)$ ifadesinin anlamı;

6' nin anlamı, dolu (core) orbitaller için altı tane Gaussian tipi orbital kullanıldığını;

31 valans orbitallerinin ikiye yarıldığını ve iç kısmı 3 tane Gaussian tipi orbitalden, dış kısmı ise 1 tane Gaussian tipi orbitalden oluştuğunu belirtmektedir.

(d,p) ise, d ve p orbitallerinin dikkate alındığını belirtir.

2.4. Geometrik Optimizasyon

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

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

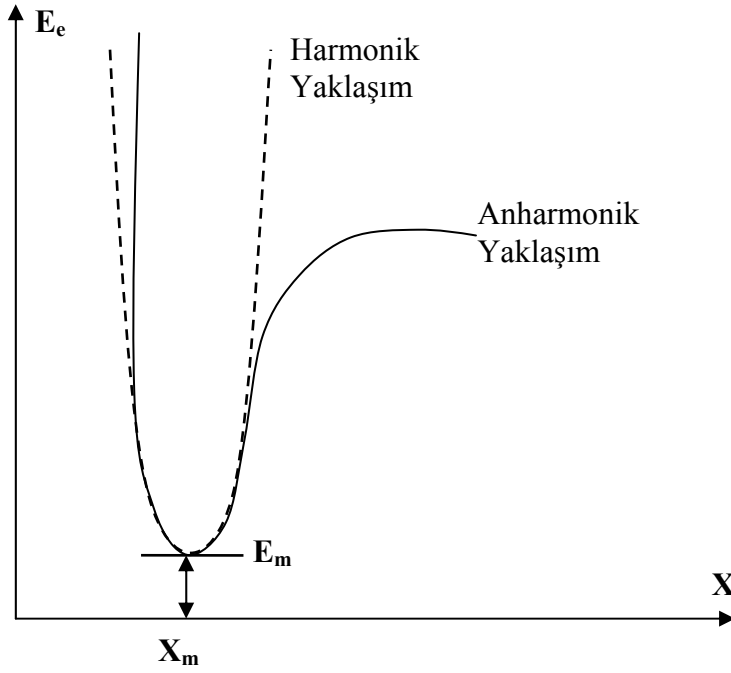
Bir molekül için potansiyel enerji eğrilerini veya yüzeyini bilirse denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilir. İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 2.2' deki gibi verilebilir. Şekilde minimum enerjili nokta E_m ve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

$$E = E_m + \frac{1}{2}G(x - x_m)^2 \quad (2.29)$$

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

$$\frac{d^2E}{dx^2} = G \equiv k \quad (2.30)$$

ifadesi ile verilir.



Şekil 2.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı [19].

Çok boyutlu problemlerde genelleştirilmiş Hooke yasası şöyle yazılabilir,

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

veya

$$E = E_m + \frac{1}{2} \left([x_1 - x_1^m], [x_2 - x_2^m], \dots \right) \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots \\ & G_{22} & \dots \\ & & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 - x_1^m \\ x_2 - x_2^m \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (2.32)$$

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

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial x_2^2} & \dots & \dots \\ \cdot & \dots & \dots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots \\ & G_{22} & \dots \\ & & \dots \end{bmatrix} \quad (2.33)$$

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

$$\langle g | \equiv g = \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right) \quad (2.34)$$

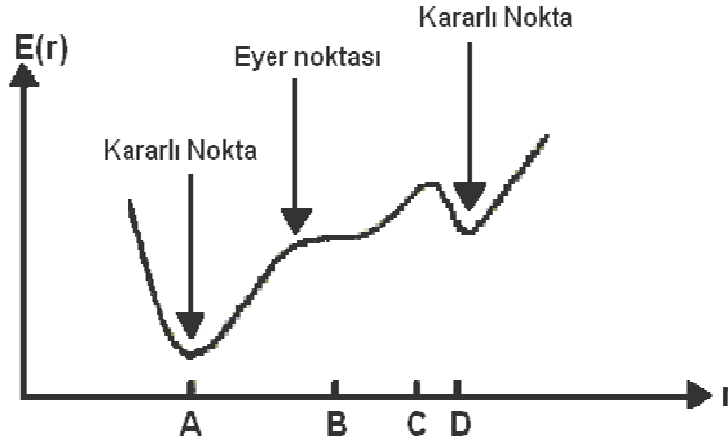
İkinci aşamada ise gradyent vektörünün sıfır olduğu noktaları bulmaktır.

$$\langle g | = (0, 0, \dots) \quad (2.35)$$

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

Bir molekül için potansiyel enerji yüzeyinde bir çok maksimum ve minimumlar görülür (Şekil 2.3). Maksimumların ve minimumların özellikleri ve anlamları oldukça önemlidir.

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



Şekil 2.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi

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

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

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

Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Optimizasyon algoritmalarının çoğu kuvvet sabitleri matrisi olarak bilinen Hessiani da hesaplar veya tahmin eder.

Kuvvet sabitleri bu noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlar ki bir sonraki aşamanın belirlenmesinde ek bilgi verir. Optimizasyon yakınsadığında tamamlanmış olur. Yani hesaplanan geometride g vektörü sıfır ve bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir bir değerde ise optimizasyon tamamlanmış olur. Optimizasyonu yapılan hesaplamalar matris yapısı ile ifade edilirler. Bu sayede hem hesaplamalar kolaylaşır hem de birçok fiziksel özellikler kolaylıkla elde edilebilir [6,9,21].

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

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

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.36)$$

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

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

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (2.37)$$

Toplam elektron yoğunluğu ise aşağıdaki şekilde verilir:

$$\rho = \sum_i^n |\psi_i|^2 \quad (2.38)$$

Eş.2.37 ve Eş.2.38' in kombinasyonundan elektron yoğunluğunun temel setlere bağlı ifadesi,

$$\rho = \sum_{\mu}^N \sum_{\nu}^N \sum_i^N c_{\mu i} c_{\nu i} \phi_{\mu} \phi_{\nu} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_{\mu} \phi_{\nu} \quad (2.39)$$

olarak elde edilir. Burada

$$\rho_{\mu\nu} = \sum_i c_{\mu i} c_{\nu i} \quad (2.40)$$

ile verilmekte olup yoğunluk matrisi olarak bilinir. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi ise Eş.2.41 'in elektron yoğunluğuna ve elektron yoğunluğunun gradyentine bağlı olarak,

$$E^{XC} = \int f(p(\vec{r}), \vec{\nabla} p(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.41)$$

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

$$v^{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E^{XC}(\vec{r})}{\delta p(\vec{r})} \quad (2.42)$$

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

$$v^{XC} = \frac{\partial f}{\partial p} - \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial p^x} - \frac{d}{dy} \frac{\partial f}{\partial p^y} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial p^z} \quad (2.43)$$

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

$$\hat{F}_{KS}\psi_i = \varepsilon_{i,Ks}\psi_i \quad (2.44)$$

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

Burada Kohn-Sham operatörü $\hat{F}_{KS}$ olarak bilinir. Eş.2.35' deki her bir enerji, yerine yazılıp $c_{\mu i}$ bilinmeyen katsayılarına göre minimize edilip düzenlendiğinde aşağıdaki denklem seti elde edilir.

$$\sum_v^N (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0 \quad (2.45)$$

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

$$S_{\mu i} = \int \phi_\mu(\vec{r}) \phi_\nu(r) d\vec{r} \quad (2.46)$$

Kohn-Sham operatörü, Fock tipi bir matris olarak,

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + J_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}^{xc} \quad (2.47)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada,

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(\vec{r}) \left(-1/2 \nabla^2 - \sum_a \frac{Z_a}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} \right) \phi_\nu(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.48)$$

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

$$J = \sum_{\lambda\sigma}^N P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \phi_{\mu}(\vec{r})\phi_{\nu}(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \phi_{\lambda}(\vec{r})\phi_{\sigma}(\vec{r}) d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.49)$$

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

$$F_{\mu\nu}^{XC\alpha} = \int \left[\frac{\partial f}{\partial \rho_{\alpha}} \Phi_{\mu} \Phi_{\nu} + \left(2 \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\alpha}} \cdot \nabla \rho_{\alpha} + \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\beta}} \cdot \nabla \rho_{\beta} \right) \cdot \nabla (\Phi_{\mu} \Phi_{\nu}) \right] d\vec{r} \quad (2.50)$$

ifadesi ile verilir. Benzer şekilde $F_{\mu\nu}^{XC\beta}$ de yazılabilir. Bu matris elemanları ile Eş.2.42'deki ν^{XC} potansiyel ifadesi özdeştir.

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

Sonuçta Eş.2.36'den Kohn-Sham elektronik enerji ifadesi,

$$E = \sum_{\mu\nu}^N P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{core} + \frac{1}{2} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) + E^{XC} \quad (2.51)$$

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

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

Yaklaşık bir moleküler orbital ifadesi giriş değeri olarak tahmin edilir. Bu tahmin atomik orbitallerin çizgisel kombinasyonuna dayanır (Eş.2.34). Atomik orbital olarak 6-31++G** temel seti kullanılır.

Elektron yoğunluğu bu tahmini moleküler orbitalden hesaplanır ve giriş değeri olarak kabul edilir (Eş.2.38).

Tahmini enerji ifadesi hesaplanır (Eş.2.51).

$S_{\mu\nu}, H_{\mu\nu}^{core}, J_{\mu\nu}, F_{\mu\nu}^{XC}$ hesaplandıktan sonra $F_{\mu\nu}$ hesaplanır (Eş.2.45 ve Eş.2.50).

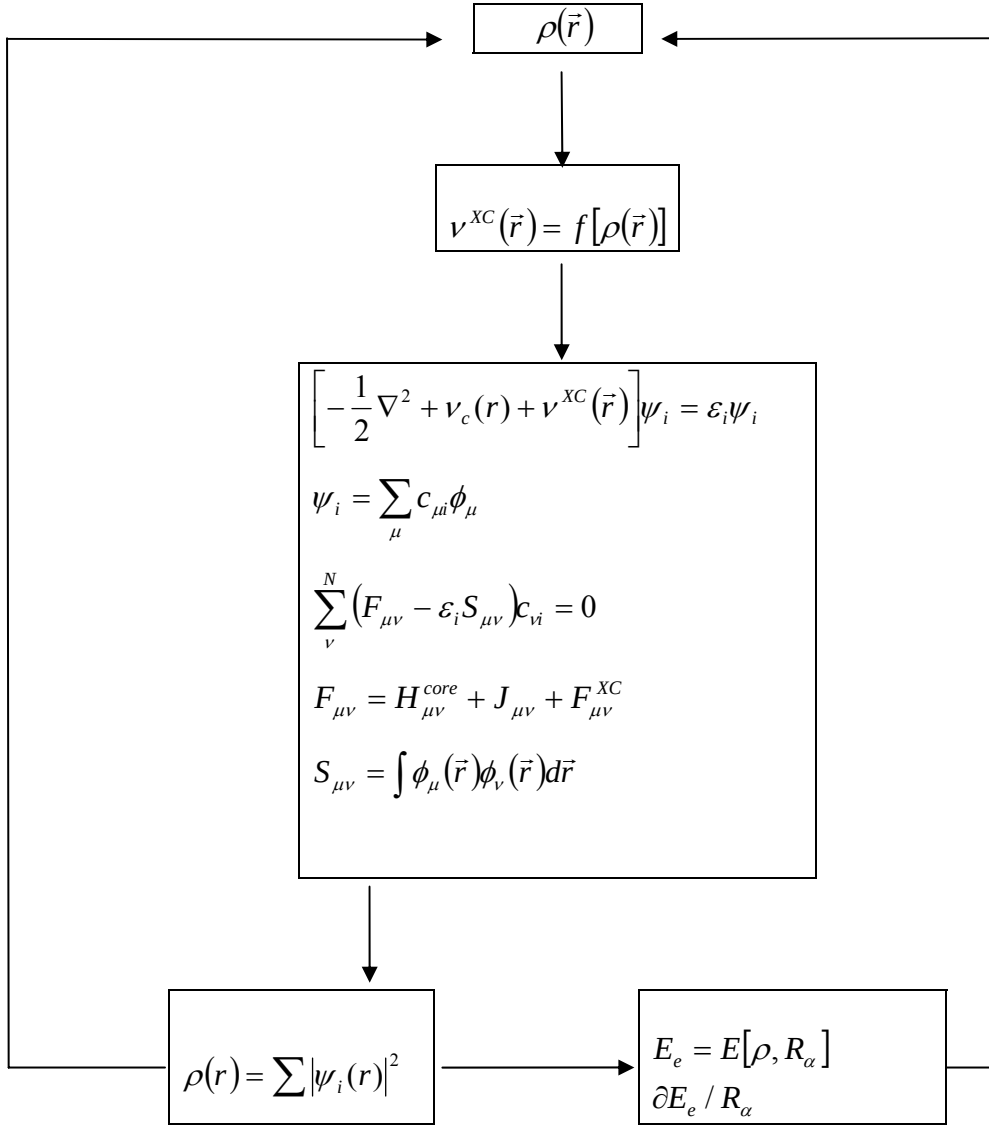
Eş.2.45'deki karakteristik denklemden ε_i ve c_{vi} hesaplanır. Bu hesaplamaların en önemli aşamalardan biri budur.

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

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

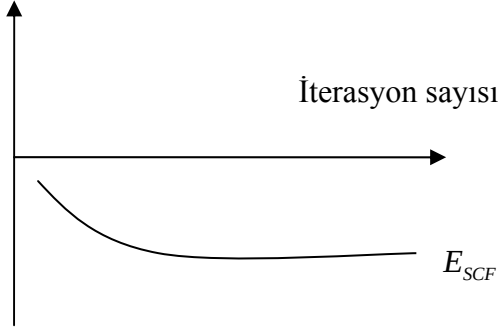
Bu işlemin iş akış diyagramı Şekil 2.3' de ana hatları ile verilmiştir. Örnek olarak enerjinin yakınsamasını göz önüne alalım; hesaplanan enerji değerleri arasındaki fark kabul edilebilir bir toleransta birbirine yakın ise hesaplama işlemi yani SCF iterasyonu durdurulur.

Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki Şekil 2.4' de verilmiştir [21].



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

Hesaplanan enerji



Şekil 2.4. SCF yönteminde enerjinin yakınsaması

2.6. Çizgisel Olmayan Optik Özellikler

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

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

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

$$p_i = \mu_i + \varepsilon_0 (\alpha_{ij}^{(1)} E_j + \beta_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \gamma_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots) \quad i, j, k, l = x, y, z \quad (2.52)$$

Burada, μ molekülün taban durumda dipol moment, α_{ij} polarizebilite tensörü, β_{ijk} ikinci mertebeden polarizebilite ya da birinci mertebeden hiperpolarizebilite tensörü, γ_{ijkl} ikinci hiperpolarizebilite tensörü olarak adlandırılır. Ayrıca β ve γ ikinci ve üçüncü mertebeden doğrusal olmayan optik etkileşmenin moleküler kaynağını meydana getirir [20].

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

Zayıf elektrik alanlar için çizgisel α polarizebilite özelliği moleküler materyalleri karakterize eder. Büyük elektrik alanlar için çizgisel olmayan etkiler önemlidir ve materyaller β çizgisel olmayan optik özellikleri ile karakterize edilirler. β ve γ gibi yüksek terimleri hesaba katan durumlar mikroskopik doğrusal olmayan optik etkileşimleri açıklar ve aynı şekilde molekülün elektronik yapısını hassas ve anlaşılır olarak açıklar. Ayrıca yön değiştiren alanlar için (elektromanyetik radyasyon gibi) bu özellikler frekansa bağlıdır ve dinamik özellikler olarak bilinir [22,23].

Çizgisel olmayan optik özellikler hesaplanırken; ortalama statik polarizebilite için,

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{ii} + \alpha_{jj} + \alpha_{kk}) \quad (2.53)$$

anizotropik polarizebilite için

$$\Delta\alpha = \frac{1}{2}[(\alpha_{ii} - \alpha_{jj})^2 + (\alpha_{ii} - \alpha_{kk})^2 + (\alpha_{jj} - \alpha_{kk})^2]^{1/2} \quad (2.54)$$

ve toplam statik hiperpolarizebilite için ise

$$\beta_{top} = \left[(\beta_{iii} + \beta_{ijj} + \beta_{ikk})^2 + (\beta_{jjj} + \beta_{jkk} + \beta_{jii})^2 + (\beta_{kkk} + \beta_{kii} + \beta_{kjj})^2 \right]^{1/2} \quad (2.55)$$

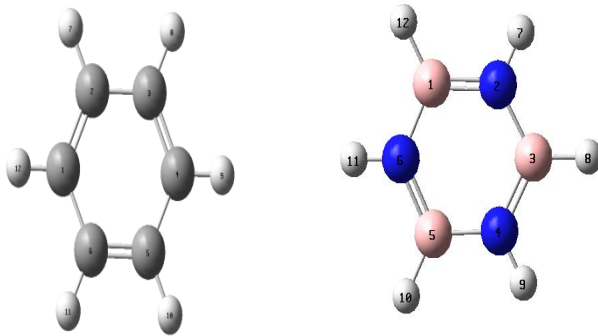
ifadeleri kullanıldı.

3. FENİL BORAZİN VE DİBORAZİN MOLEKÜLLERİNİN ELEKTRONİK VE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ

3.1. Materyal

Bu çalışmada, benzen ve borazin moleküllerinin tek bağ ile birbirine bağlanması ile oluşan fenil borazin ve iki borazin molekülünün birbirine bağlanması ile oluşan diborazin moleküllerinin yapısal, elektronik ve çizgisel olmayan optik özellikleri kuvantum mekaniksel metotlarla incelenmiştir.

Benzen (C_6H_6) molekülü halkalı bir bileşiktir. İlk kez 1825 yılında Faraday tarafından izole edilmiştir. Benzenin yaygın olarak kullanılan yapı formülü 1866 yılında Kekule tarafından önerilmiştir. Bu yapı, altı karbon atomundan oluşmuş bir halka içerisinde, bir birli bağı bir ikili bağı izlediği ve karbonların her birine bir hidrojen atomunun bağlandığı yapıdır. Borazin ($B_3H_6N_3$) molekülü de altı halkalı bir bileşiktir. Benzendeki ardışık iki karbon atomu sırasıyla bor ve azot atomları ile yer değiştirdiğinde oluşan borazin molekülü de altı halkalı bir bileşiktir. ilk olarak Stock ve Pohland tarafından 1926 yılında sentezlenmiştir. Benzen ve borazin moleküllerinin yapısı Şekil 3.1’de verilmiştir.

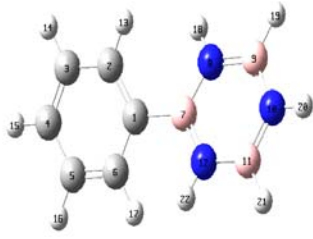


Şekil 3.1. Benzen ve borazin moleküllerinin yapıları

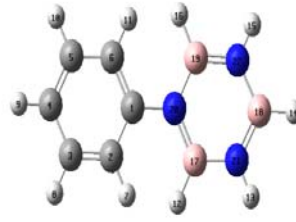
Birçok ders kitabında borazin molekülü “inorganik benzen” olarak adlandırılır. Bağ uzunluklarının eşitliği, halka düzlemselliği gibi özellikleri benzen molekülüne benzemesine rağmen “inorganik benzen” olarak adlandırılması doğru değildir [1-5]. Benzenle karşılaştırıldığında borazin halkasındaki B ve N atomlarının elektronegativiteleri farklı olduğu için, sırasıyla 2.03 ve 3.04, B-N bağları kısmi iyonik karakterdedir yani yüksek polarlığa sahiptir. Bu durum borazin molekülünün fiziksel ve kimyasal davranışını belirler.

Malzeme biliminde borazin seramikte başlangıç malzemesi olarak kullanılmaktadır. Borazin ve türevi malzemeler elektronik cihazlarda ve yarı iletkenlerde yüksek kimyasal ve termal kararlılığa sahiptir. Cote ve arkadaşları B-N polimerlerinin elektronik cihaz uygulamalarında kullanımının uygun olduğunu teorik olarak göstermiştir. Bazı borazin türevlerinin ise yalıtım filmlerinde kısmen kullanıldığı görülmüştür. B-N nanotüpler ve diğer nano yapılarda da kullanılır. Bu tür malzemeler mekanik, optoelektronik ve UV lazerler gibi optik uygulamalarda kullanılır [2,24]. Bu uygulamaları borazinin ve türevlerinin fiziksel özelliklerinin incelenmesini gerekli kılmaktadır. Bu nedenle B-N içeren malzemeler akademik ve teknolojik araştırmaların gözde konularından biridir [1-5,24-27]. Fakat borazin türevi moleküller deneysel ve teorik olarak yeterince incelenmemiştir.

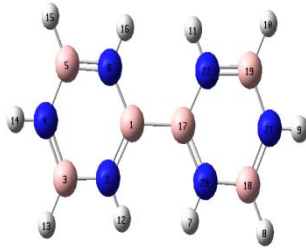
Bir benzen molekülünün C atomunun bir borazin molekülüne B atomu ile bağlanması sonucu B-fenil borazin, N atomu ile bağlanması sonucu da N-fenil borazin molekülü oluşur. İki tane borazin molekülü de tekli bağ yapabilir. İki borazin halkasında iki B atomunun tek bağ ile bağlanması sonucu B,B-diborazin, bir B bir N atomunun tek bağ ile bağlanması sonucu B,N-diborazin, iki tane N atomunun tek bağ ile bağlanması sonucu da N,N-diborazin molekülü elde edilmiştir. Bu moleküllerin yapısı Şekil 3.2’de verilmiştir.



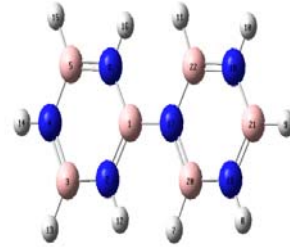
1. B-Fenil borazin



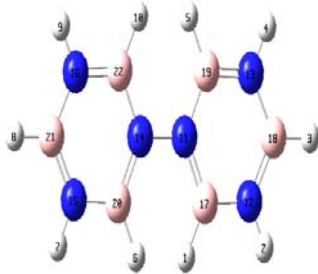
2. N-Fenil borazin



3. B,B-Diborazin



4. B,N-Diborazin



5. N,N-Diborazin

Şekil 3.2. Fenil borazin ve diborazin molekülleri

Bu çalışmada Şekil 3.2’de verilen fenil borazin ve diborazin moleküllerinin yapısal, elektronik ve çizgisel olmayan optik özellikleri kuvantum mekanik metotlar ile teorik olarak incelenmiştir. Hesaplama metodu ve hesaplanan fiziksel büyüklükler ile ilgili olarak detaylı bilgiler sonraki alt bölümlerde verilmiştir.

3.2. Metot

Fenil borazin ve diborazin moleküllerinin öncelikle geometrik optimizasyonu yapılmıştır, sonra çizgisel olmayan optik özellikleri hesaplanmıştır.

Hesaplamalarda Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)'nin B3LYP fonksiyoneli kullanılmıştır. Tüm yapısal parametrelerin ve çizgisel olmayan optik özelliklerin hesaplanması B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) temel seti ile MP₂ metodu ve 6-311++G(d,p) temel seti, GAUSSIAN03W paket programıyla Windows XP işletim sistemiyle çalışan kişisel bir bilgisayarla yapılmıştır [28].

3.3. Hesaplamalar

Fenil borazin ve diborazin moleküllerinin geometri optimizasyonları yapılarak optimize geometride moleküllere ait,

Yapısal ve elektronik büyüklükler:

- Bağ uzunlukları ve bağlar arası açılar
- Elektronik enerji
- Dipol moment
- Moleküler orbital enerjileri farkı (HOMO-LUMO)

Çizgisel olmayan optik özellikler:

- Polarizebilite
- Anizotropik polarizebilite
- Hiperpolarizebilite

hesaplanmıştır. Yukarıda belirtilen hesaplamalar tezin konusu olan fenil borazin ve diborazin moleküllerini oluşturan benzen ve borazin molekülleri için de yapılmıştır ve sonuçları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Benzen ve borazin moleküllerinin B3LYP/6-311++G(d,p) modeline göre hesaplanan yapısal parametreleri ve fiziksel büyüklükleri

Geometrik Parametreler	Benzen	Borazin	Fiziksel Büyüklükler	Benzen B3LYP	Borazin B3LYP
Bağ Uzunlukları					
1-2	1.3947	1.4310	Elektronik Enerji (a.u.)	-232.31130	-242.74857
2-3	1.3946	1.4308	$\mu(D)$	0.0	0.0
3-4	1.3947	1.4308	H-L(eV)	6.59	7.66
4-5	1.3947	1.4310	$\alpha_{ort}(a.u.)$	66.3	59.8
5-6	1.3946	1.4309			
6-1	1.3947	1.4309	$\alpha_{xx}(a.u.)$	41.7	69.1
Üçlü Açılar			$\alpha_{yy}(a.u.)$	78.6	41.1
1-2-3	120.0	122.9	$\alpha_{zz}(a.u.)$	78.6	69.1
2-3-4	120.0	117.1			
3-4-5	120.0	122.9	$\Delta\alpha(a.u.)$	26.1	19.8
4-5-6	120.0	117.1	$\beta_{top}(a.u.)$	0.0	2.5
5-6-1	120.0	122.9			
6-1-2	120.0	117.1			

Çizelge 3.1’de verilen bağ uzunlukları Angstrom ($\text{\AA}$), açılar ise derece ($^{\circ}$) cinsindendir.

Çizelge 3.1’den görüldüğü gibi benzen ve borazin moleküllerinin dipol momentleri yoktur. HOMO-LUMO enerji farkları (H-L) ve polarizebiliteleri birbirine yakındır. Hiperpolarizebiliteleri ise benzen için 0, borazin için ise ihmal edilebilecek bir değerdedir (2.5 au.).

3.3.1. Yapısal ve Elektronik özellikler

Fenil borazin ve diborazin moleküllerinin B3LYP/6-311++G(d,p) ve MP₂/6-311++G(d,p) metodları ile geometrik optimizasyonları yapılmıştır. Geometrik parametreler Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.4’de verilmiştir. En önemli yapısal parametre iki halkayı birleştiren tekli C-C, C-N, C-B ve N-N bağları etrafındaki dihedral açılardır. Buna göre N,N-diborazin molekülündeki borazin halkaları birbirine diktir.

B,N- diborazin molekülü ise B3LYP/6-311++G(d,p) modelinde hemen hemen düzlemsel iken MP₂/6-311++G(d,p) modelinde düzlemsellikten 21.5° sapmıştır. Bu farklılığın nedeni, sterik etki sayesinde atomlar arasında kurulan itme-çekme kuvvetleri arasındaki denge durumudur. Modellerin sonuçları arasında önemli bir fark vardır. B,B-Diborazin, B-Fenil borazin ve N-Fenil borazin molekülleri de düzlemsellikten sapma göstermiştir ve iki model arasındaki dihedral açılar arasındaki fark 1-6° civarındadır. Bu durum literatürdeki değerler ile uyumludur [29]. Halkalar arası dihedral açı değiştikçe moleküllerin hesaplanan fiziksel büyüklükleri değişmektedir. Halkalar arasında bulunan hidrojen atomlarının sterik etkisi, tekli bağlar arasında moleküllerin dönme hareketi dihedral açıyı belirleyen faktörlerden biridir. Molekülün denge durum geometrisinde, konjugatif etkilerin maksimum olduğu 0° ile minimum olduğu 90°'deki konformasyonlar önemlidir. Bu çalışmada dihedral açı moleküllerdeki simetriden dolayı 0-90° arasında 15°'lik artışlarla hesaplanarak moleküllerin fiziksel özellikleri hesaplanmıştır. Molekülün denge durum elektronik enerjisinden dihedral açıdaki enerjisi çıkarıldığında elde edilen enerji farkının açığa bağımlılıkları Şekil 3.4 – Şekil 3.8'de verilmiştir. En yüksek potansiyel engeli N,N-diborazin molekülünde 0° de 20 kcal/mol olarak bulunmuştur. Diğer moleküllerde potansiyel engelleri 1-7 kcal/mol arasında değişmektedir.

3.3.2. Moleküler dipol moment

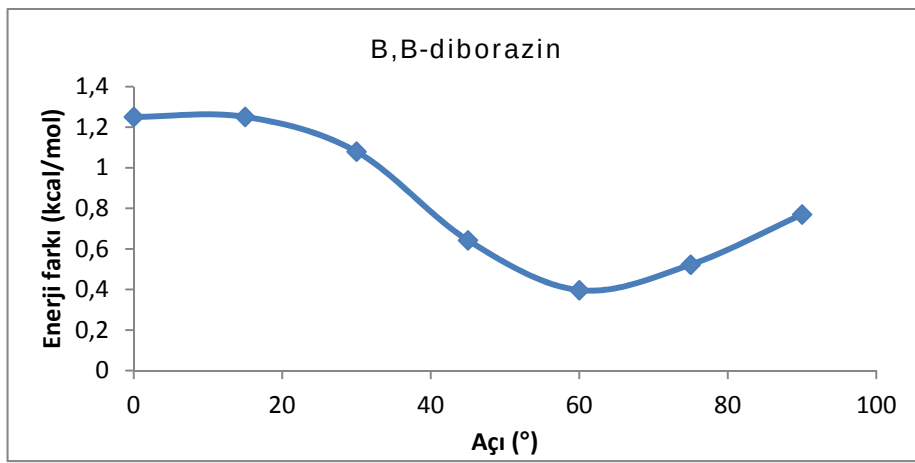
Dipol moment, $e \times d$ olarak ifade edilir; burada e , elektrostatik birim olarak yük, d ise yükler arası uzaklıktır ($\text{\AA}$). Bağ momenti Debye birimi (D) cinsinden verilir. Bağ momentleri, H-H gibi polar olmayan bağ için sıfırdır. Belirli bir bağın bağ momenti, bileşikten bileşiğe bağl olarak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

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

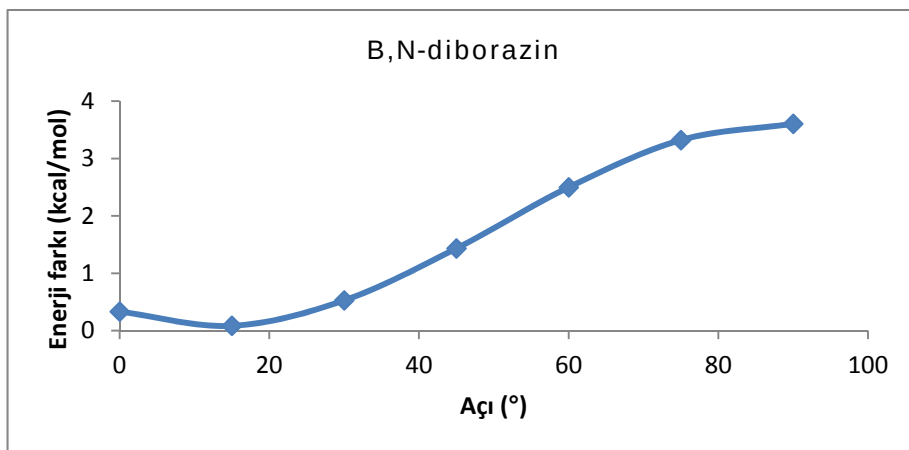
Polar bir bağ, bir elektriksel alanla temas ettirilirse, bağ belli bir ölçüde bir 'döndürme kuvveti' etkisinde kalır. Polarlığı çok olan bağa, polarlığı az olana göre

daha çok kuvvet etki eder. Bağın polarlığının bir ölçüsü olan, dipol moment, bağa etkiyen kuvvetin değerinden hesaplanabilir.

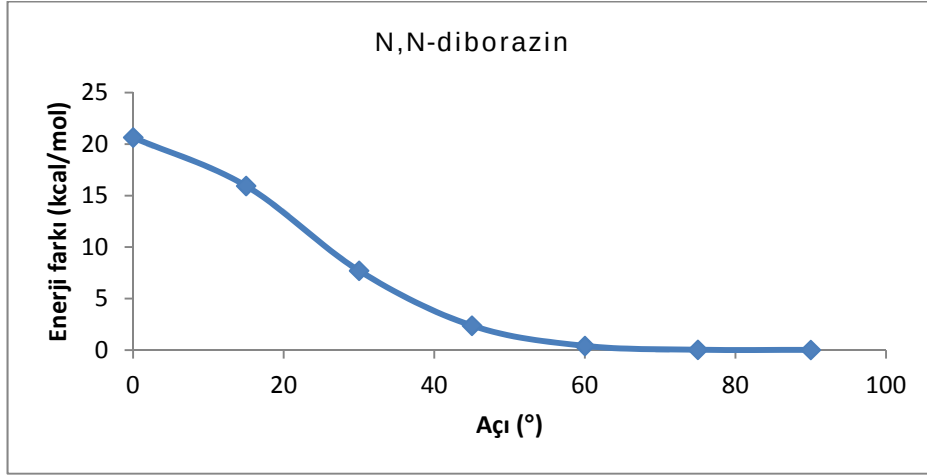
Diborazin moleküllerinin dipol momentleri Çizelge 3.3'te fenil borazin moleküllerinin dipol momentleri ise çizelge 3.5'te verilmiştir. Çizelgelerden görüldüğü gibi B,B-diborazin ve N,N-diborazin moleküllerinin dipol momentleri yoktur. Diğer moleküller ise oldukça küçük dipol moment değerlerine sahiptir.



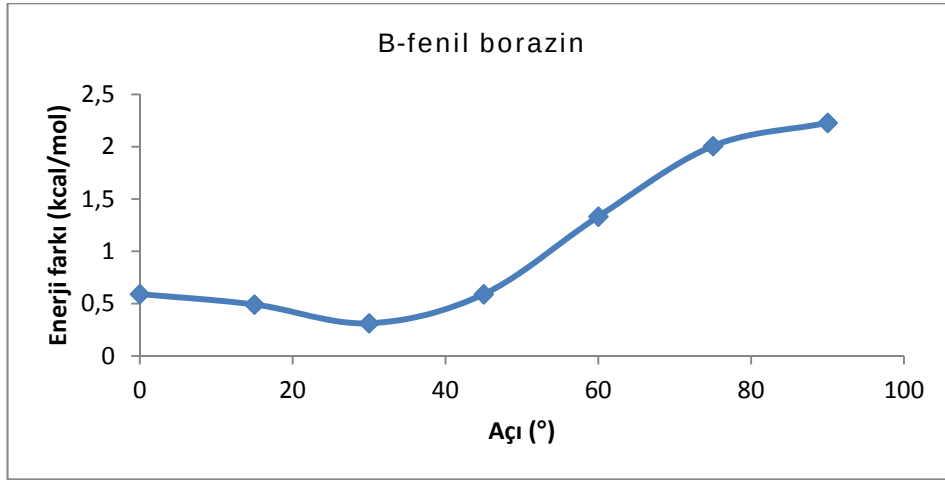
Şekil 3.3 B,B-Diborazin molekülünün enerji farkının açığa bağlı grafiği



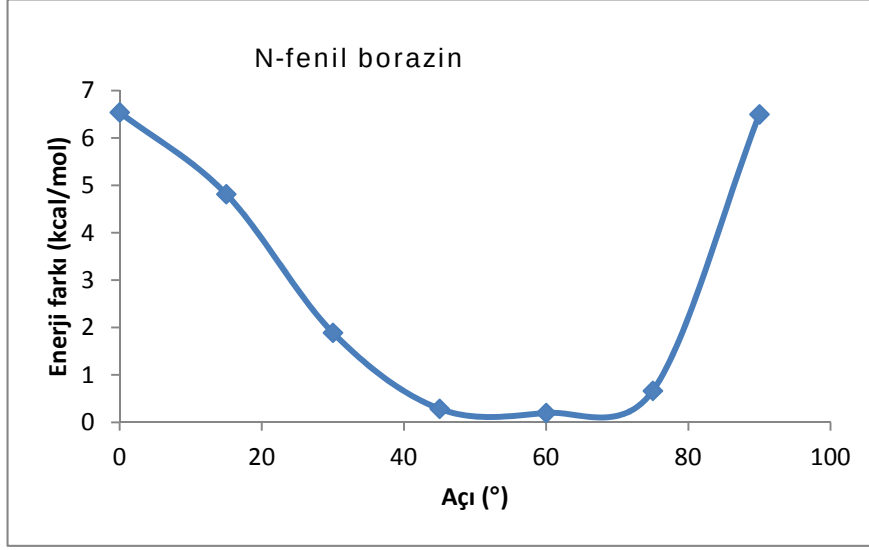
Şekil 3.4 B,N-Diborazin molekülünün enerji farkının açığa bağlı grafiği



Şekil 3.5 N,N-Diborazin molekülünün enerji farkının açığa bağlı grafiği



Şekil 3.6 B-Fenil borazin molekülünün enerji farkının açığa bağlı grafiği



Şekil 3.7 N-Fenil borazin molekülünün enerji farkının açığa bağlı grafiği

3.3.3. Çizgisel olmayan optik özellikler

Optik özellik ve elektro-optik özellik gösteren moleküller son yıllarda bilgi teknolojisinde, yani data kaydetme, telekomünikasyon, optik hesaplamada ve çeşitli fotonik teknolojideki potansiyel uygulamalarında büyük bir ilgiyle kullanılmaktadır. Bu ilginin büyük bir kısmı hiperpolarizebilitiye sahip organik moleküller üzerine yoğunlaşmıştır. Karbon atomunun elektron yük yoğunluğunun delokalizasyonu göz önüne alındığında iki tür bağ yapabildiği görülmüştür. Karbon atomu ile diğer atomlar arasındaki bağlar σ ve π -bağı olmak üzere iki çeşittir. Delokalizasyon nedeni ile π bağlarının elektron yoğunluğu bir σ bağının yoğunluğundan daha hareketlidir. Uygulanan bir dış alan etkisinde molekülün yük dağılımı ile ilgili bilgileri bize polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri verir [20,21]. Polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri moleküllerin teknolojik kullanım alanlarını belirleyen fiziksel büyüklüklerdendir. Diborazin moleküllerinin çizgisel olmayan optik özellikleri Çizelge 3.3'te fenil borazin moleküllerinin çizgisel olmayan optik özellikleri ise Çizelge 3.5'te verilmiştir. Çizelge 3.3 ve Çizelge 3.5'te görüldüğü gibi diborazin moleküllerinde polarizebilite değerleri ~ 120 au. fenil

borazinlerde ise ~ 130 au. olarak hesaplanmıştır. Polarizebilite değerleri sabit olmakla birlikte anizotropik polarizebilite değerleri için,

N,N-Diborazin(40.9 au.) < B,B-diborazin(43.9 au.) < B,N-diborazin(53.2 au.) < N-fenil borazin (56.8 au.) < B-fenil borazin (60.7 au.)

sıralaması vardır.

Hiperpolarizebilite değerleri N,N-diborazin ve B,B-diborazin için yaklaşık sıfırdır.

Diğer moleküller için;

N-Fenil borazin (103.7 au.) < B-fenil borazin (138.5 au.) < B,N-diborazin(199.2 au.)

sıralaması vardır.

Görüldüğü gibi fenil borazin ve diborazin molekülleri zayıf polarizebilite ve hiperpolarizibilite değerlerine sahiptir.

3.3.4. Moleküler orbital enerji farkları (HOMO-LUMO)

Atomlarda ve moleküllerde en yüksek son dolu orbital HOMO ve en düşük ilk boş moleküler orbital LUMO olarak adlandırılır. Moleküllerin teknolojik kullanımında örneğin elektriksel iletkenliğinde, kutuplanabilirliğinde önemli fiziksel büyüklüklerden biri de HOMO-LUMO enerji farkıdır. Diborazin moleküllerinin moleküler orbital enerji farkları Çizelge 3.3'te fenil borazin moleküllerinin moleküler orbital enerji farkları ise Çizelge 3.5'te verilmiştir.

Moleküller için hesaplanan moleküler orbital enerji farkları arasında,

N-Fenil borazin < B-fenil borazin < B,N-diborazin < N,N-diborazin < B,B-diborazin ilişkisi vardır ve değerler 7.04 -5.91 eV değerleri arasında değişmektedir.

Fenil borazin ve diborazin moleküllerinin moleküler orbital enerji farklarının açığa bağlılığı Şekil 3.9'da verilmiştir. Moleküller düzlemsel iken HOMO-LUMO enerji farkı en az açı arttıkça fark artmakta ve 90° de maksimum değere ulaşmaktadır. Minimum ve maksimum değerler arasında 1 eV luk fark olmaktadır.

Çizelge 3.2 B,B-Diborazin, B,N-diborazin ve N,N-diborazin moleküllerinin B3LYP/6-311++G(d,p) ve MP₂/6-311++G(d,p) modelleriyle hesaplanan yapısal parametreleri

Geometrik parametre	B,B-diborazin		B,N-diborazin		N,N-diborazin	
	B3LYP	MP ₂	B3LYP	MP ₂	B3LYP	MP ₂
Bağ uzunlukları						
1-2	1.4428	1.4437	1.4380	1.4386	1.4345	1.4377
2-3	1.4304	1.4343	1.4277	1.4316	1.4295	1.4325
3-4	1.4301	1.4333	1.4302	1.4337	1.4294	1.4331
4-5	1.4301	1.4333	1.4302	1.4337	1.4294	1.4331
5-6	1.4304	1.4333	1.4277	1.4316	1.4295	1.4325
17-20	1.4428	1.4437	1.4456	1.4474	1.4345	1.4377
20-19	1.4304	1.4343	1.4275	1.4308	1.4295	1.4325
19-21	1.4301	1.4333	1.4284	1.4325	1.4294	1.4331
21-18	1.4301	1.4333	1.4284	1.4325	1.4294	1.4331
18-22	1.4304	1.4343	1.4275	1.4308	1.4295	1.4325
22-17	1.4428	1.4437	1.4456	1.4474	1.4345	1.4377
Üçlü Açılar						
1-2-3	124.1	124.0	123.6	123.4	117.2	116.7
2-3-4	117.2	117.1	117.6	117.4	123.4	123.4
3-4-5	122.5	122.7	122.1	122.3	116.6	116.6
4-5-6	117.2	117.1	117.6	117.4	123.4	123.4
5-6-1	124.1	124.0	123.6	123.4	117.2	117.0
6-1-2	114.8	115.1	115.5	116.0	122.3	122.3
17-19-20	124.1	124.0	120.0	119.5	117.2	117.0
20-19-21	117.2	117.1	123.2	123.1	123.4	123.4
19-21-18	122.5	122.7	115.9	116.1	116.6	116.6
21-18-22	117.2	117.1	123.2	123.1	123.4	123.4
18-22-17	124.1	124.0	120.0	119.5	117.2	117.0
22-17-20	114.9	115.1	117.9	118.6	122.3	122.8
Dihedral Açısı						
2-1-17-20	44.5	43.0	2.6	21.5	90.0	90.1

Çizelge 3.2’de verilen bağ uzunlukları Angstrom (Å), açılar ise derece (°) cinsindendir.

Çizelge 3.3 B,B-Diborazin, B,N-diborazin ve N,N-diborazin moleküllerinin dipol momentleri, moleküler orbital enerjileri farkları (H-L), polarizebiliteleri, anizotropik polarizebiliteleri ve hiperpolarizebiliteleri

Fiziksel Büyüklükler	B,B-diborazin		B,N-diborazin		N,N-diborazin	
	B3LYP	MP ₂	B3LYP	MP ₂	B3LYP	MP ₂
Elektronik Enerji (a.u.)	-484.29253	-481.27223	-484.32454	-481.3090137	-484.23680	-482.77053
$\mu(D)$	0.0	0.0	1.4118	1.1513	0.0	0.0
H-L(eV)	7.04	-	6.77	-	6.97	-
$\alpha_{\text{ort}}(\text{a.u.})$	120.8	-	119.3	-	120.1	-
$\alpha_{xx}(\text{a.u.})$	155.9	-	160.1	-	158.7	-
$\alpha_{yy}(\text{a.u.})$	122.1	-	124.3	-	100.8	-
$\alpha_{zz}(\text{a.u.})$	84.3	-	73.6	-	100.8	-
$\Delta\alpha(\text{a.u.})$	43.9	-	53.2	-	40.9	-
$\beta_{\text{top}}(\text{a.u.})$	1.5	-	199.2	-	0.6	-

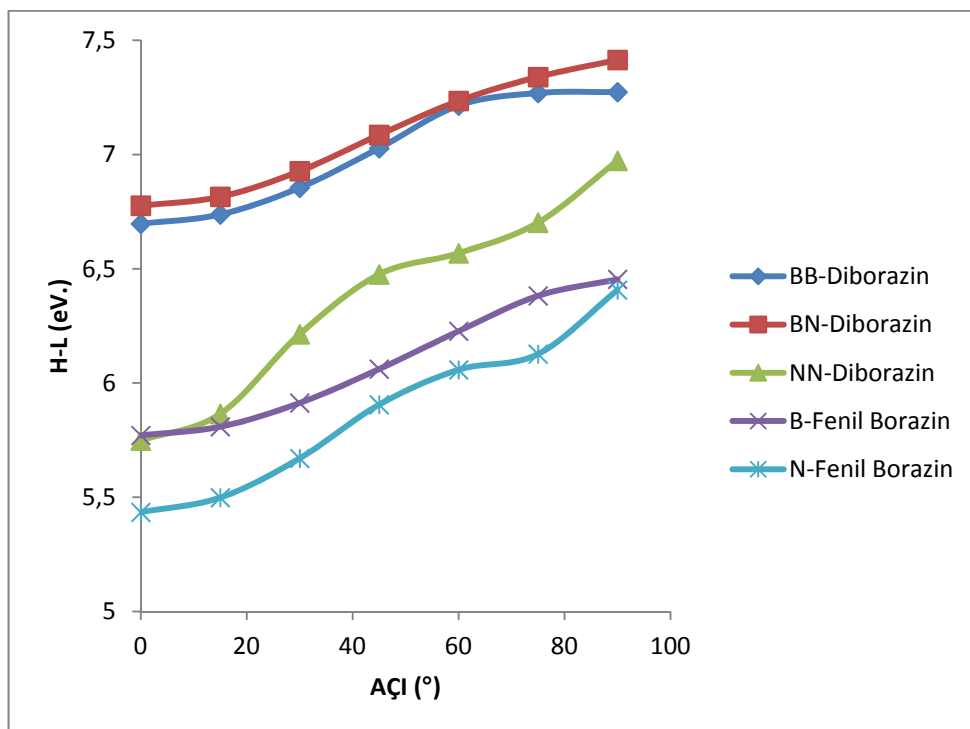
Çizelge 3.4 B-Fenil borazin ve N-fenil borazin moleküllerinin hesaplanan yapısal parametreleri

Geometrik Parametre	B-fenil borazin		N-fenil borazin	
	B3LYP	MP ₂	B3LYP	MP ₂
Bağ uzunlukları				
1-2	1.4056	1.4101	1.3981	1.4022
2-3	1.3932	1.3996	1.3929	1.3993
3-4	1.3941	1.4004	1.3937	1.4001
4-5	1.3941	1.4004	1.3937	1.4001
5-6	1.3932	1.3996	1.3929	1.3993
7-8	1.4374	1.4374	1.4423	1.4438
8-9	1.4294	1.4335	1.4283	1.4316
9-10	1.4306	1.4340	1.4288	1.4329
10-11	1.4306	1.4340	1.4288	1.4329
11-12	1.4294	1.4335	1.4283	1.4316
Üçlü Açılar				
1-2-3	121.6	121.4	120.4	120.2
2-3-4	120.0	120.0	120.4	120.2
3-4-5	120.0	119.8	119.4	119.6
4-5-6	120.0	120.0	120.4	120.2
1-6-5	121.7	121.4	120.4	120.2
7-8-9	123.6	123.3	118.4	118.0
8-9-10	117.2	117.1	123.4	123.3
9-10-11	122.6	122.9	116.2	116.4
10-11-12	117.2	117.1	123.4	123.3
Dihedral Açısı				
2-1-7-8	29.2	35.3	51.8	55.2

Çizelge 3.4’de verilen bağ uzunlukları Angstrom (Å), açılar ise derece (°) cinsindendir.

Çizelge 3.5 B-Fenil borazin ve N-fenil borazin moleküllerinin dihedral açıları, moleküler orbital enerjileri farkları, polarizebiliteleri, anizotropik polarizebiliteleri ve hiperpolarizebiliteleri

Fiziksel Büyüklükler	B-Fenil borazin		N-Fenil borazin	
	B3LYP	MP ₂	B3LYP	MP ₂
Elektronik Enerji (a.u.)	-473.84479	-470.82648	-473.87065	-470.79909
μ (D)	0.5660	0.4284	0.5618	0.6803
H-L(eV)	6.02	-	5.91	-
α_{ort} (a.u.)	130.0	-	129.3	-
α_{xx} (a.u.)	178.6	-	178.5	-
α_{yy} (a.u.)	122.8	-	132.1	-
α_{zz} (a.u.)	86.5	-	79.5	-
$\Delta\alpha$ (a.u.)	60.7	-	56.8	-
β_{top} (a.u.)	138.5	-	103.7	-



Şekil 3.8 Diborazin ve fenil borazin moleküllerinin HOMO-LUMO (H-L) enerji farkının açığa bağlı grafiği

4. SONUÇ

Son zamanlarda tek moleküle veya küçük moleküler sistemlere dayalı teknolojik uygulamalar ve bu konudaki bilimsel araştırmalar hızla artmaktadır. Moleküllerin fiziksel büyüklüklerinin hesaplanması moleküllerin teknolojik kullanımları için önemlidir. Bu nedenle yaygın kullanıma sahip benzen ve borazin moleküllerinin tek bağ ile bağlanmaları sonucu oluşan 2 tane fenil borazin ve 3 tane diborazin molekülünün yapısal elektronik ve çizgisel olmayan optik özellikleri hesaplanmıştır. Fenil borazin ve diborazin moleküllerinin yapısal parametreleri B3LYP/6-311++G(d,p) ve MP₂/6-311++G(d,p) metotları, elektronik ve çizgisel olmayan optik özellikleri ise B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak moleküllerin bağ uzunlukları ve bağ açıları, elektronik enerji, dipol moment, moleküler orbital enerji farkı (HOMO-LUMO), polarizebilite, anizotropik polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri literatürde ilk defa hesaplanmıştır.

Benzen ve borazin molekülleri B-C ve B-N bağı ile birbirine bağlanarak 2 tane fenil borazin molekülü oluşturmaktadır. Borazin molekülleri ise B-B, B-N, N-N bağları ile birbirine bağlanarak 3 tane diborazin molekülü oluşturmaktadır. Fenil ve borazin molekülleri tek bağ etrafında birbirine göre düzlemsel, dik veya bir açıyla durabilmektedir. Geometri optimizasyonu sonucunda; B,N-Diborazin molekülü B3LYP/6-311++G(d,p) metodunda hemen hemen düzlemsel iken MP₂/6-311++G(d,p) metodunda borazin halkaları 21.5° açıyla durmaktadır. N,N-Diborazin molekülünde borazin halkaları N-N bağı etrafında birbirine dik, B,B-diborazin, B-fenil borazin ve N-fenil borazin molekülerindeki benzen ve borazin halkaları belli bir açıyla durmaktadır. Fenil ve borazin molekülleri tekli bağ etrafında dönebilmektedir. Dönme açısına bağlı olarak, moleküllerin fiziksel büyüklükleri değişim gösterebilmektedir. Bu nedenle öncelikle moleküllerin elektronik enerjilerinin açıya bağımlılığı başka bir ifadeyle, konformasyon analizi çalışılmıştır. Açının 90° ve 0° olduğu durumlar özellikle önemlidir. 0°'deki enerji engeli en düşük 0.5 kcal/mol ile B-fenil borazin molekülünde, en yüksek 20 kcal/mol ile N,N-diborazin molekülünde hesaplanmıştır. 90°'deki enerji engeli en düşük 0.8 kcal/mol ile B,B-diborazin molekülünde, en yüksek 6.5 kcal/mol ile N-fenil

borazin molekülünde hesaplanmıştır. Moleküllerin elektrik alan altındaki davranışı polarizebilite ve hiperpolarizebilite ile karakterize edilir. Bu fiziksel büyüklükler moleküllerin teknolojik kullanımını belirleyen özelliklerindendir. İlgili moleküllerin polarizebilite ve hiperpolarizebiliteleri B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile hesaplanmıştır. Fenil borazin ve diborazin molekülleri zayıf polarizebilite ve hiperpolarizibilite değerlerine sahip olup diborazin molekülü için ~ 120 au., fenil borazin molekülü için ~ 130 au. olarak hesaplanmıştır. Polarizebilite değerleri sabit olmakla birlikte anizotropik polarizebilite değerleri ise değişiklik göstermekte olup

N,N-Diborazin(40.9 au.) < B,B-diborazin(43.9 au.) < B,N-diborazin(53.2 au.) < N-fenil borazin (56.8 au.) < B-fenil borazin (60.7 au.) sıralaması vardır.

Hiperpolarizebilite değerleri N,N-diborazin ve B,B-diborazin için yaklaşık sıfırdır. Diğer moleküller için hiperpolarizebilite değerleri oldukça küçük olup ;

N-Fenil borazin (103.7 au.) < B-fenil borazin (138.5 au.) < B,N-diborazin(199.2 au.) sıralaması vardır. Moleküllerin teknolojik kullanımını belirleyen özelliklerinden diğeri, HOMO-LUMO enerji farkıdır. B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile yapılan hesaplama sonuçlarına göre HOMO-LUMO enerji farkı 5.91-7.04 eV aralığındadır. HOMO-LUMO enerji farkının açıya bağlı değişimi de çalışılmış olup, 0° de en düşük, 90° de ise en büyük değere sahip oldukları ve iki açı arasındaki değer farkının yaklaşık 1 eV olduğu görülmüştür.

Fenil borazin ve diborazin moleküllerinin diğer fiziksel özelliklerinin deneysel ve teorik olarak araştırılması bu moleküllerin teknolojik kullanım alanlarının belirlenmesine katkıda bulunacaktır.

KAYNAKLAR

1. Gervais, C., Maquet, J., Babonneau, F., Duriez, C., Framery, E., Vaultier, M., Florian, P., Massiot, D., "Chemically Derived BN Creamics: Extensive ^{11}B and ^{15}N Solid-State NMR Study of a Preceramic Polyborazilene" *Am. Chem. Soc.*, 13:1700-1707 (2001).
2. Cote, M., Haynes, P. D., Molteni, C., "Material design from first principles the case of boron nitride polymers" *J. Phys.-Cond. Matter*, 14: 9997-10009 (2002).
3. Firouzi, R., Hashjin, S.S., Zahedi, M., "Ab initio studies of BN-acenes and cyclo BN-acenes electronic properties and their dependence on the molecular size and the number of electrons" *J. Mol. Str.: THEOCHEM*, 905:1-7 (2009).
4. Sneddon, L.G., Mirabelli, M.G.L., Lynch, A.T., Fazen, P.J., Su, K., Beck, J.S., "Polymeric precursors to boron based ceramics" *Pure&Appl. Chem.*, 63(3):407-410 (1991).
5. Janning, J.D., Ball, D.W., "Nitroborazines as potential high energy materials: density functional theoretical calculations" *J. Mol. Model.*, 16:857-862 (2010).
6. Pulay, P. , "Analytical derivative methods in quantum chemistry, Ab initio Methods in Quantum Chemistry-11", Ed. By K. P. Lawley, *John Wiley & Sons Ltd.* , New York, 43-78 (1987).
7. Bahat, M., "Kinazolin molekülünün kuvvet alanının DFT B3LYP/6-31G* tabanlı SQM metodu ile hesabı ve bazı Hoffman-tipi komplekslerin titreşimsel spektroskopisi ile incelenmesi", Doktora tezi. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 20-50 (2000).
8. Höltje H. D., Rognan D., Folkers G., "Molecular Modelling" *Wiley*, 18-78 (2003).
9. Jensen, F., "Introduction to computational chemistry" *John Wiley & Sons Ltd.*, 26-38 (1999).
10. Pople, J. A. , Krishman, R. , Schlegel, H. B. , Binkley J. S. , "Derivative studies in Hartree-Fock and Möller-Plesset theories" *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, 13:225-233 (1979).
11. Gill, P. M. ,W., "DFT, HF and self consistent field", Enc. of Comp. Chemistry, *Wiley & Sons Ltd.* , 65-87, (1996).

12. Hohenberg, P. , Kohn W., “Inhomogeneous electron gas”, ***Phys.Rev.*** , 136(3b): 864-875 (1964).
13. Kohn, W., Sham, L. J. , “Self consistent equations including Exchange and correlation effects”, ***Phys. Rev. A***, 140: 1133-1138 (1965).
14. Becke, A. D., “Density functional Exchange energy approximation with correct asymptotic behaviour”, ***Phys. Rev. A***, 38: 3098-3112 (1988).
15. W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer. “J. A. Pople, Ab initio Molecular Orbital Theory”, ***John Wiley & Sons, Inc.*** , New York, 52 (1986).
16. Parr, R. G., Yang, W. , “Density Functional Theory”, ***Oxford University Press***, England, 18 (1989).
17. Vosko, S. H. , Wilk, L., Nusair, M. , “Accurate spin dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis”, ***Can. J. Phys.*** , 58: 1200-1211 (1980).
18. Lee, C., Yang, W. , Parr, R. G. , “Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density”, ***Phys. Rev. B.*** , 37: 785-794 (1988).
19. Miehlich, B., Savin, A. , Stoll, H., Presuss, H., “Results obtained with the correlation energy density functional of Becke and Lee, Yang and Parr”, ***Chem. Phys.Lett.*** , 157(3): 200-207 (1989).
20. Becke, A. D. , “Density functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange”, ***J. Chem. Phys.*** , 98: 5648-5660 (1993).
21. Csizmadia, G. L., “Computational Adv. In Organic Chem. , Molecular Str. and Reactivity”, Ed. By Öğretir C. , Csizmadia G. L., NATO ASI series, ***Kluwer Academic Publishers.*** , 125 (1990).
22. Basshard, Ch. , Shuttur, K. , Pretre, Ph., Flörsheimer, M., Kaatz, P., and Günter, P., “Organic Nonlinear Optical Materials”, ***Institute of Quantum Electronics ETH-Hönggerberg HPF, Gordon and Breach Publishers***, Switzerland, 1-18.
23. Prasad, P.N., Williams D. S. “ Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers ” ***John Wiley & Soons New York***, 66-77 (1991).
24. Sham, H. T., Kwok, C. C., Che, C. M., Zhu, N., “ Borazine materials for organic optoelectronic applications” ***Chem. Com.***, 3547-3549 (2005).

25. Caetano, R., Miranda and Gerbrand Ceder, "Ab initio investigation of ammonia-borane complexes for hydrogen storage" *The J. Chem. Phys.*, 126-184703:1-10 (2007).
26. Fazen, P.J., Burke, L.A., "Theoretical studies of borazynes and azaborines" *Inorg. Chem.*, 45:2494-2500 (2006).
27. Shuhong, X., Chunlei, W., Yiping, C., "Contrast of bonding and characters for C_6 , B_3N_3 , C_6H_6 and $B_3N_3H_6$ molecules" *Chin. J. Chem.*, 28:734-740 (2010).
28. Frisch M. J. , Trucks G. W. , Schlegel H. B. , Scuseria G. E. , Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery J. A., Jr., Vreven T., Kudin K. N., Burant J. N., Millam J. M., Iyengar S. S. , Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J, Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J. E., Hratchian H. P., Cross J. B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P. Y., Morokuma K., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Zakrzewski V. G., Dapprich S., Daniels A. D., Strain M. C., Farkas O., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Gonzalez C., and Pople J. A., "Gaussian 03, Revision C.02 " *Gaussian, Inc., Pittsburgh PA* (2003)

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : SUNGUR, Rukiye Canan

Uyruğu : T.C.

Doğum tarihi ve Yeri : 11.03.1985 Erzincan

e-mail : cancan_d_c@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü	2012
Lisans	Gazi Üniversitesi/Fizik Bölümü	2008
Lise	Halide Edip Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi	2003

Yabancı Dil

İngilizce

Poster Sunumu

Mehmet BAHAT, R. Canan SUNGUR, “Structural, Vibrational and Electronic Properties of Phenylborazine and Diborazine Molecules”, **Bozok Science Workshop on Boron Studies**, Bozok Üniversitesi, (2010).

Hobiler

Müzik dinlemek, yüzmek, voleybol oynamak, seyahat etmek.