



**MOLEKÜLLERİN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN  
KUANTUM MEKANİKSEL METOTLAR İLE İNCELENMESİ**

**Faruk ARSLAN**

**Doktora Tezi**

**Fizik Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Niyazi BULUT**

**EYLÜL-2018**

**T.C.  
FIRAT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MOLEKÜLLERİN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN KUANTUM  
MEKANİKSEL METOTLAR İLE İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Faruk ARSLAN**

**(131114201)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 24.07.2018**

**Tezin Savunulduğu Tarih : 07.09.2018**

**TezDanışmanı: Prof. Dr. Niyazi BULUT**

**Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Sinan AKPINAR**

**Prof. Dr. Sefa KAZANÇ**

**Doç. Dr. Bayram GÜNDÜZ**

**Dr. Öğr. Üyesi Bilgin ZENGİN**

**EYLÜL-2018**

## ÖNSÖZ

Doktora programına giriş yaptığım ilk günden itibaren bilimsel çalışmalarla beraber her konuda katkılarını esirgemeyen tez çalışması boyunca bilgi ve tecrübelerini eksiksiz aktaran değerli danışman hocam Prof. Dr. Niyazi BULUT'a sonsuz sevgi, saygı ve şükranlarımı sunarım.

Uzun soluklu eğitim hayatım boyunca beni motive ederek desteklerini esirgemeyen eşime ve aileme sonsuz teşekkür ederim.

Bu tez çalışması Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (FÜBAP) Koordinasyon Birimi (Proje No: **FF.16.04**) tarafından desteklenmiştir.

**Faruk ARSLAN**  
**ELAZIĞ – 2018**

## İÇİNDEKİLER

|                                                   | <u>Sayfa No</u> |
|---------------------------------------------------|-----------------|
| ÖNSÖZ.....                                        | II              |
| İÇİNDEKİLER .....                                 | III             |
| ÖZET.....                                         | IV              |
| SUMMARY .....                                     | V               |
| ŞEKİLLER LİSTESİ.....                             | VI              |
| SEMBOLLER LİSTESİ.....                            | VII             |
| 1. GİRİŞ .....                                    | 1               |
| 2. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİDE TEORİK METOTLAR ..... | 5               |
| 2.1. Ab-initio Yöntemleri .....                   | 7               |
| 2.1.1. Hartree-Fock Metodu (HF) .....             | 8               |
| 2.1.2. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) .....    | 10              |
| 3. SPEKTROSKOPİ .....                             | 13              |
| 3.1. İnfrared (IR) .....                          | 15              |
| 3.2. Mor Ötesi ve Görünür Bölge.....              | 15              |
| 3.3. Nükleer Manyetik Rezonans .....              | 16              |
| 3.4. Kırılma İndisi .....                         | 16              |
| 4. HESAPLAMALAR.....                              | 20              |
| 5. BULGULAR VE TARTIŞMA .....                     | 22              |
| 6. KAYNAKLAR.....                                 | 33              |
| ÖZGEÇMİŞ.....                                     | 37              |

## ÖZET

Bu tez çalışmasında, 2-tert-Butyl-9,10-di(naphth-2-yl)anthracene (TBADN) kompleks molekülü ele alındı. TBADN molekülü, elektronik, fotonik ve optoelektronik gibi özelliklere sahip olmasından dolayı kırılma indisinin hesaplanmasında önemli bir organik yarıiletkenidir.

Ele aldığımız TBADN kompleks molekölün elektronik yapıları, titreşim frekansları hesaplanarak kızıl ötesi ve raman spektrumları farklı teorik metotlar kullanılarak paralel programlama yardımıyla ve farklı baz setleri kullanılarak hesaplandı. Moleküldeki denge bağ uzunlukları hesaplandıktan sonra optimizasyon işlemleri yapılarak sisteme dair spektroskopik verilerin elde edilmesi ile kimyasal yapılar ve özellikleri hakkında bilgi elde edildi.

Bu çalışmada TBADN organik yarıiletken molekölü için optik bant aralığı, kırılma indisi, infrared spektrumu, mor ötesi ve görünür bölge spektrumu parametreleri teorik olarak hesaplanıp deneysel sonuçlar ve literatür ile karşılaştırıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Ab Initio Hesaplamaları, Kırılma İndisi, Yoğunluk Fonksiyon Teorisi, Spektroskopi, Organik Yarıiletkenler.

## SUMMARY

### **Investigation Of Spectroscopic Properties Of Molecules By Quantum Mechanical Methods**

In this study, the complex molecule of 2-tert-Butyl-9,10-di (naphth-2-yl) anracene (TBADN) was studied. TBADN is an important organic semiconductor in the calculation of refraction index due to its molecular, electronic, photonic and optoelectronic properties.

Electronic structures of TBADN complex molecule, vibration frequencies were calculated and infrared and raman spectra were calculated by using different theoretical methods and by using parallel programming and using different base sets. After calculating the equilibrium bond lengths in the molecule, optimization procedures performed to obtain spectroscopic data of the system and information about chemical structures and properties were obtained.

In this study, optical band gap, refractive index, infrared spectrum, ultraviolet and visible region spectrum parameters for TBADN organic semiconducting molecule were theoretically calculated and compared with experimental results and literature.

**Keywords:** Ab Initio Calculations, Refractive Index, Density Functional Theory, Spectroscopy, Organic Semiconductors.

## ŞEKİLLER LİSTESİ

|                                                                                                                                                                                                                                                                     | <b><u>Sayfa No</u></b> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| <b>Şekil 2.1.</b> Helyum atomuna ait molekül yapısı. ....                                                                                                                                                                                                           | 10                     |
| <b>Şekil 3.1.</b> Elektromanyetik Dalga Spektrumu. ....                                                                                                                                                                                                             | 14                     |
| <b>Şekil 3.2.</b> Elektromanyetik dalganın ilerleme yönünün gösterimi. ....                                                                                                                                                                                         | 18                     |
| <b>Şekil 3.3.</b> Elektromanyetik dalganın bir ortamdan farklı bir ortama geçişi. ....                                                                                                                                                                              | 19                     |
| <b>Şekil 5.1. (a)</b> TBADN molekül yapısı. <b>(b)</b> TBADN geometrik yapısı. ....                                                                                                                                                                                 | 22                     |
| <b>Şekil 5.2. (a)</b> TBADN yarı iletkeninin THF, DCM, klorobenzen ve kloroform çözücülerindeki <i>deneysel</i> absorbans optik yoğunluğu spektrumu. <b>(b)</b> TBADN yarı iletkeninin farklı çözücülerdeki <i>teorik</i> absorbans optik yoğunluğu spektrumu. .... | 23                     |
| <b>Şekil 5.3.</b> Yoğunluk fonksiyonu. ....                                                                                                                                                                                                                         | 24                     |
| <b>Şekil 5.4. (a)</b> THF, DCM ve kloroform çözücüler için TBADN organik yarıiletkeninin <i>teorik</i> IR absorbans spektrumu. <b>(b)</b> THF, DCM ve kloroform çözücüler için TBADN organik yarıiletkeninin <i>deneysel</i> IR absorbans spektrumu. ....           | 25                     |
| <b>Şekil 5.5.</b> TBADN organik yarıiletkenine ait moleküler orbitaller. ....                                                                                                                                                                                       | 27                     |
| <b>Şekil 5.6.</b> TBADN organik yarıiletkenine ait potansiyel enerji yüzeyi. ....                                                                                                                                                                                   | 28                     |
| <b>Şekil 5.7.</b> THF, DCM, klorobenzen ve kloroform çözücüler için TBADN yarı iletkeninin dalga boyuna bağlı olarak kırılma indisi. ....                                                                                                                           | 29                     |
| <b>Şekil 5.8.</b> Farklı bağıntılardan elde edilen THF, DCM, klorobenzen ve kloroform çözücüler için TBADN yarı iletkeninin kırılma indisi eğrileri. ....                                                                                                           | 30                     |
| <b>Şekil 5.9.</b> Gaz fazında TBADN yarıiletkeninin teorik olarak hesaplanmış floresan davranışı. ....                                                                                                                                                              | 31                     |

## SEMBOLLER LİSTESİ

|             |                                     |
|-------------|-------------------------------------|
| $\emptyset$ | : Toplam dalga fonksiyonu           |
| $\Psi$      | : Toplam moleküler dalga fonksiyonu |
| $\phi_i$    | : i nolu atomik dalga fonksiyonu    |
| $r_i$       | : i Nolu elektronun konumu          |
| $c_i^a$     | : Sabit                             |
| $\pi$       | : Pi sabiti                         |
| $\rho(r)$   | : Yük yoğunluğu                     |
| $H$         | : Hamiltonyen operatörü             |
| $V$         | : Etkin potansiyel                  |
| $\epsilon$  | : Boşluğun elektrik geçirgenliği    |
| $E$         | : Enerji                            |
| $h$         | : İndirgenmiş Planck sabiti         |
| $R_i$       | : i Nolu Çekirdeğin Konumu          |
| $Z_i$       | : i nolu parçacığın atom numarası   |
| $k_B$       | : Boltzmann sabiti                  |
| $n$         | : Kırılma indisi                    |
| $c$         | : Işık hızı                         |
| $\omega$    | : Frekans                           |
| $\lambda$   | : Dalga Boyu                        |
| $\mu$       | : Birleşik kütle                    |

## 1. GİRİŞ

Son zamanlarda atom ve moleküllerin spektroskopik özelliklerinin kuantum mekaniksel olarak hesaplanabilmesi oldukça önem kazanmıştır. Bu hesaplamalarda, hesaplamaya katılan atom ve moleküllerin sayısına bağlı olarak problemin zorluğu doğru orantılı olarak artmaktadır. Kuantum fizik ya da kimyasında çok parçacıklı sistemlerin çalışmasında amaçlanan ana tema, problemi anlaşılabilir formüllerle ifade edebilme ve hesaplama açısından zor olmayan yöntemlerin geliştirilmesidir.

Tek elektronlu sistemlerde Schrödinger dalga denklemi çözülerek dalga fonksiyonlarını elde etmek mümkündür. Çok atomlu moleküller de yine atomların birbirlerine elektron alışverişi yaparak bağlanmaları sonucu oluşan elektriksel çekim kuvveti ile oluşmaktadır. Çok atomlu moleküllerin yapısında bulunan fazla sayıda elektronlar bu moleküllere ait denklemlerin çözülmesine olanak bırakmamaktadır. Bu serbest radikaller nedeniyle karmaşık atomlu yapılar için çeşitli yöntem ve yaklaşımlar geliştirilmiştir. Geliştirilen metotlar sayesinde elde edilen Schrödinger dalga denklemi çözümü yaklaşımlarında karmaşık yapıdaki molekülün spektroskopik, magnetik, elektronik ve termodinamik özellikleri incelenebilmektedir.

Spektroskopik özelliklerin bilinmesi ile molekül içerisindeki yapıların etkileşimi hakkında detaylı bilgi edinilebilir. Molekül yapısında elektromanyetik dalga ile etkileşimi inceleyen bilim dalına spektroskopi adı verilmektedir. Etkileşmelerin incelendiği spektroskopinin dalları sayesinde maddeler tarafından soğrulan veya yayımlanan elektromanyetik dalganın frekans bilgisi elde edilmektedir. Böylece incelenen molekülün özellikleri belirlenir. Spektroskopi sayesinde molekülün simetrisi, bağ ve moleküller arası kuvvetleri ve elektron dağılımı gibi özellikleri belirlenmektedir. Farklı dalga boyu ve frekans değerlerine göre radyo dalgaları, mikrodalga, kızıl ötesi, morötesi ve görünür bölge, X-ışınları ve  $\gamma$ -ışınları şeklinde spektrum bölgeleri oluşur.

Çok atomlu moleküllerde elektron sayılarının fazla olması sebebiyle molekül yapısı hakkında yapılacak hesaplamalar karmaşık hal almaktadır. Kuantum mekaniksel yöntemlerle nicel hesaplama sonuçlarına ulaşmak mümkün olabilir. Elektron sayısı fazlalığından dolayı Schrödinger Dalga Denklemi çözülmesinde yaşanan zorluklar

varyasyon yapılarak giderilemeyebilir. Bu durumda teorik çalışmalar sonucu elde edilen metotlar kullanılarak dalga fonksiyonu elde edilebilir.

Uygulanabilecek molekül mekaniği yöntemleri ve yarı ampirik yöntemler dışında karmaşık yapıdaki moleküller için ayrıca *ab-initio* yöntemler mevcuttur. Başlangıçtan itibaren anlamı taşıyan *ab-initio* yöntemler deneysel verilere dayanmadan karmaşık yapıdaki moleküller için yaklaşımlar yapılan metotları içermektedir. Bu metotlar karşımıza Hartree-Fock (HF) metodu ve yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) olarak çıkmaktadır.

Atom ve moleküllerin kuantum teorisi, atom ve moleküllerin yapısını ve özelliklerini incelemek için çeşitli yaklaşım yöntemleri geliştirmiştir. Bu yöntemlerden literatürde en yaygın olarak kullanılanı Hartree-Fock yöntemidir. Bu yöntem, incelenecek sistemin kabuk modeline dayanır. Kabuk modelinde, sistem hidrojen atomuna benzetilerek tanımlanan dalga fonksiyonu kullanılmak üzere kuantum mekaniğinin temel hareket denklemi olan Schrödinger denklemi çözülür. Yapısında birden fazla elektron bulunan sistemlerde ise bu kuantum teorisi Hidrojene benzer atomlar için bulunan sonuçlardan faydalanılarak yaklaşık çözümler ile incelenebilir. HF denklemlerinin geçerliliği ya da kararlılığı kuantum mekaniksel kimyasal problemlerin çözümünde iyi sonuçlar vermesine rağmen elektronlar arasındaki etkileşimi dikkate almadığından dolayı eksiklikleri olan bir yöntemdir. Her ne kadar bu yöntem elektronik dalga fonksiyonu ve molekül sistemlerinin toplam enerjisi için başlangıçta çok iyi bir yaklaşım olsa bile, toplam enerjinin %99'unu ve dalga fonksiyonunun %95'ini doğru şekilde çalışılan sisteme bağlı olarak hesaplayabilmektedir. Enerjinin geriye kalan yüzde birlik kısmı ise HF metodunda hesaplamalarda dikkate alınmayan elektronlar arasındaki etkileşmeden kaynaklı enerji olup değişik metotlar ile bu etkileşmelerin dikkate alınması ile giderilmeye çalışılır. Yapılan hesaplamalar kuantum mekaniksel hesaplamalar olduğu için yüzde birlik enerji kaybı çok önemli bir miktar olmakla birlikte incelenen sistemin atom sayısı arttıkça bu kayıp enerji değeri de artabilmektedir.

Bu tez çalışmasında, HF hesaplamalarında dikkate alınmayan ve sonuçta da bir enerji kaybına neden olan elektronlar arasındaki etkileşmeler dikkate alınıp kayıp enerji minimuma indirilecektir. Bu amaçla literatürde bazı yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin en önemlisi ve güvenilirli dizilimler arası etkileşim (configuration interaction) yöntemidir. Fakat bu yöntem çok büyük moleküllere uygulamada bazı zorlukları beraberinde getirmektedir.

Yoğunluk fonksiyon teorisi ise moleküler özelliklerin elektron yoğunluğuna ait hesaplamalara bağlı olduğu yöntem olarak da bilinen bir hesaplama yöntemidir. Bu yaklaşımda moleküle ait özelliklerin belirlenmesinde dalga fonksiyonu yerine elektron olasılık yoğunluğu dikkate alınmaktadır.

Bu tez çalışmasında, 2-tert-Butyl-9,10-di(naphth-2-yl)anthracene (TBADN) kompleks molekülü ele alındı. TBADN molekülü organik bir yarı iletken [1]. Organik yarı iletkenler elektronik, fotonik ve optoelektronik gibi özelliklere sahip olmasından dolayı önemlidir. Bu özellikleri sayesinde organik yarıiletkenler güneş hücreleri, lazer diyotlar, transistörler ve yarı metal diyotlar gibi çeşitli cihazlar için kullanılır. Bundan dolayı organik yarı iletkenler, enerji, tıp ve birçok önemli alanlarda araştırılıp kullanılmaktadır [2].

TBADN molekülü gibi yarı iletkenler fotonik ve optoelektronik özelliklerinden dolayı kırılma indisinin hesaplamasında kullanılır [3].

Organik fotonik, optoelektronik özellikler ve TBADN organik materyal bazlı cihazlar hakkında literatürde bazı çalışmalar yer almaktadır. TBADN materyali mavi floresan malzeme olarak kullanılarak optoelektronik cihazlarda yaygın olarak kullanılan TBADN/LiF/Al bağlantılarının foto kararlılıkları çalışılmıştır [4]. Tao ve ekibi tarafından TBADN bileşiğinin absorpsiyonu ve floresan spektrumları üzerine yaptıkları araştırma ile çok iyi derecede film oluşturma özelliğine sahip TBADN bazlı efektif mavi organik ışık yayan diyot OLED'ler ortaya çıkmıştır [5]. Chen ve ekibi ise TBADN materyaline dayanan floresan beyaz organik ışık yayan diyot WOLED'leri incelemiştir [6]. Xu ve Khan TBADN tabanlı OLED'in elektronik özelliklerini ve performans parametrelerini incelemiştir [7]. Ding ve ekibi TBADN malzemenin mürekkep püskürtme baskılı filmi ile küçük moleküler organik ışık yayan diyot SMOLED'lerin karakteristik ve film oluşturma özellikleri hakkında çalışmalar yapmışlardır [8].

Bu çalışmada ele aldığımız TBADN kompleks molekülün elektronik yapıları, titreşim frekansları hesaplanarak kızıl ötesi ve raman spektrumları farklı teorik metotlar kullanılarak paralel programlama yardımıyla ve farklı baz setleri kullanılarak hesaplandı. Yine molekülün HOMO-LUMO enerjileri hesaplandı.

Teorik olarak hesaplanan enerjiler, titreşimler ve frekanslar gibi kuantum mekaniksel büyüklükler incelenerek sistemin yapısı ve diğer sistemler ile etkileşmesi süresince

gerçekleşen kimyasal süreçler ile ilgili detaylı bilgi elde edildi. Elde edilen tüm teorik sonuçlar deneysel veriler ile karşılaştırıldı.



## 2. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİDE TEORİK METOTLAR

İncelenecek moleküller için kullanılacak yöntemlerin denklemleri türetildikten sonra elektronik paket programı ile sistem minimize edilip uygun ve amaçlanan hedef doğrultusunda girdiler hazırlanacaktır. Kuantum fizik ve kimyasında çok parçacıklı sistemlerin çalışılmasında amaçlanan hedeflerden bir tanesi de problem kolay, anlaşılabilir formüllerle ifade edebilme ve hesaplama açısından zor olmayan yöntemleri geliştirmektir. Bu tezde amaçlanan hedeflerden biri de budur. HF ve DFT gibi yöntemleri ve bunlara bağlı olarak farklı baz setleri kullanarak atom ve moleküllerin geometrik yapıları, moleküler orbitalleri, titreşim modları gibi fiziksel parametreleri hesaplanacaktır. Titreşim modlarından molekülün spektroskopik olarak incelenmesi için kızıl ötesi ve raman spektrumları hesaplanacaktır. Moleküldeki denge bağ uzunlukları, Gibbs serbest enerjileri, entalpi ve entropi parametreleri hesaplandıktan sonra optimizasyon işlemleri yapılacaktır. Sistem ile ilgili spektroskopik verilerin elde edilmesi ile kimyasal yapılar ve özellikleri hakkında bilgi elde edilmiş olunur. Elde edilecek olan kuantum mekaniksel bilgiler mevcut literatürdeki datalar ya da deneysel sonuçlar ile karşılaştırılacaktır. Bu yöntemde incelenen sistem için olası tüm boş yörüngelerdeki elektron dağılımları dikkate alınır ve bu dağılımları temsil eden bir fonksiyon tanımlanır.

Bu düşünce esaslı temel bilgiler dikkate alınarak küçük moleküllerden (3 atomlu) başlayarak büyük moleküllere (yaklaşık 30 atomlu) kompleks moleküllerin yapıları teorik olarak incelenecektir. Hesaplamalarımızda paralel programlama kullanıldı.

Dizilimler arası etkileşim (configuration interaction-CI) yaklaşımı, boş yörüngelerdeki elektron dağılımını dikkate aldığından dolayı bu her bir elektron farklı dalga fonksiyonları ile temsil edilerek toplam moleküler dalga fonksiyonu ise

$$|\psi_{FCI}\rangle = |\phi_0\rangle + \sum_{i,a} c_i^a |\phi_i^a\rangle + \sum_{i>j,a>b} c_{ij}^{ab} |\phi_{ij}^{ab}\rangle + \sum_{i>j>k,a>b>c} c_{ijk}^{abc} |\phi_{ijk}^{abc}\rangle + \dots \quad (2.1)$$

olarak verilir [9,10]. Bu yöntem tüm olası dizilimleri dikkate aldığına tam dizilimler arası etkileşim (Full-CI) olarak tanımlanır. Bu yöntemin tamamen güvenilir olması ise sistemin boyut yaygınlığı (size-extensivity) şartını sağlamasından kaynaklanır. Bu şart ise enerji ve

dalga fonksiyonu cinsinden, en basit olacak şekilde, A ve B birer molekül olmak üzere bunların bir araya gelmesi ile oluşan AB büyük molekülünün oluştuğu düşünülürse kuantum mekaniksel olarak oluşan yeni AB ürününün enerjisi, bunu oluşturan her bir (A ve B) molekülün enerjilerinin toplamı cinsinden

$$E(AB) = E(A) + E(B) \quad (2.2)$$

olarak ve dalga toplam dalga fonksiyonu ise

$$\Phi(AB) = \Phi(A)\Phi(B) \quad (2.3)$$

şeklinde yazılması anlamına gelmektedir. Bu durumu Full-CI yönteminde en fazla ikili uyarımları (double-CID) olan bir durum için incelendiğinde, moleküllerin birbirlerinden etkileşmeyecek kadar uzakta oldukları durumda her bir molekülü temsil eden dalga fonksiyonu HF ve ikili uyarımları gösteren dalga fonksiyonu olmak üzere,

$$\Phi_{CID} = \Phi_{HF} + \Phi_D \quad (2.4)$$

şeklinde yazılabilir. Ayrı olan bu iki A ve B sistemlerinin birleşimi olan AB molekülünün dalga fonksiyonu ise

$$\Phi_{CID}(AB) = \Phi_{HF} + \Phi_D + \Phi_D(A) \cdot \Phi_D(B) \quad (2.5)$$

olarak verilir. (2.4) ve (2.5) denklemleri karşılaştırılırsa aradaki fark, ikili-ikili uyarımları (quadruple excitation) olan terimlerdir. Bu da (2.4) ve (2.5) eşitlikleri ile hesaplanan sonuçların farklı olacağı anlamına gelir. Bu farklılık sadece uyarılmış durumların (CID, CISD, CISDT, ...) dikkate alınması ile ortaya çıkar. Full-CI hesaplamalarında böyle bir durum söz konusu değildir.

Bununla birlikte Full-CI hesaplamaları ya da uygulamaları büyük moleküller için çok kullanışlı ve pratik değildir. Bu yüzden kesikli durumdaki CI (CID, CISD, ...) hesaplamalarındaki eksikliği gidermek için literatürde çok iyi bilinen eşleşmiş grup (coupled-cluster- CC) dalga fonksiyonlarından yararlanılır. Bu yöntemde dalga fonksiyonu, kabaca Taylor serisi cinsinden yazılıp seriye açılır ve hesaplamalarda bu seri kullanılır. CC yöntemi CI yönteminin aksine tüm kesikli dalga fonksiyonu durumunda boyut yaygınlığı şartını sağlayan çokça kullanılan ve güvenilir bir yöntemdir [11-13]. Buna rağmen, kesikli durumdaki CC yönteminin (CCD, CCSD, CCSDT, ...) uygulaması ise kesikli CI yöntemine göre biraz daha karışık olup programlama açısından biraz daha fazla çaba gerektirir. Bu

nedenle literatürde boyut yaygınlığı özelliğinden yararlanılarak kesikli seviyedeki CI yöntemi için düzeltmeler yapılır [14,15]. Bunların başlıcası E. Davidson düzeltmesidir. Bu düzeltme tekli referans (single reference-SR) durumunda yapılmıştır. Bu düzeltmeye rağmen deneysel veriler dikkate alındığında hala eksikliklerin olduğu görülmüştür. Bu nedenle çoklu referans CI (MRCI) yöntemi geliştirilmiştir [16]. Bu yöntemin geliştirilmesi ile birlikte ele alınan sistemin enerjisinin hesaplanma hassasiyeti de artmıştır.

Büyük molekül sistemler için, yoğunluk fonksiyonu teorisinin iyi sonuçlar verdiği bilinmektedir [17,18]. Bu yöntemin en büyük dezavantajı ise kaliteli bir dinamik korelasyonu temin edememesidir. Bundan dolayı çoğu zaman bazı sistemler için ek düzeltme terimlerinin ilave edilmesi gerekebilir.

Kuantum mekaniksel analiz yöntemlerinden yarı deneysel, *ab-initio* ve molekül mekaniği analiz yöntemleri moleküllerin yapıları hakkında bilgi edinmemizi sağlayan yöntemlerdir. Çok atomlu karmaşık yapıda olan molekülleri incelerken kullanılan *ab-initio* yöntemlerinde farklı metotlar mevcuttur.

## 2.1. Ab-initio Yöntemleri

Diğer kuantum mekaniksel analiz yöntemlerinden farklı olarak teorik ifadelerle analiz yapılabilen *ab-initio* yöntemleri molekül yapısındaki atomların bağları hakkında hesaplama yapmaktadır. *Ab-initio* yöntemleri, molekülün yapısındaki bağ uzunlukları ve bağlar arasındaki açılar hakkında bilgi almamızı sağlayan yöntemleridir. Slater determinantı ve Gaussian dalga fonksiyonlarını kullanan bu hesaplama yönteminde kullanılan bilgisayar yazılım programları, Gaussian ve Cache gibi programlardır.

*Ab-initio* hesaplama yöntemlerinde mevcut olan iki metot, Hartree-Fock metodu ve yoğunluk fonksiyonu teorisi yaklaşımıdır.

### 2.1.1. Hartree-Fock Metodu (HF)

Karmaşık yapıdaki atomları içeren moleküllerin zamandan bağımsız Schrödinger dalga denkleminin çözümü için 1928 yılında Hartree tarafından uygulanan yaklaşıma göre elektronlar, çekirdeğin çekim kuvveti ile diğer elektronlardan gelen itme kuvvetlerinin ortalama etkisi ile hareket eder. Dolayısıyla bu merkezi alan yaklaşımında çok elektronlu karmaşık yapılardaki her bir elektronun kendine ait dalga fonksiyonu bulunmaktadır. Hartree tarafından her elektron için ayrı ayrı elektron dalga fonksiyonları denklemleri yazılmıştır. Hartree tarafından gerçekleştirilen yaklaşım 1930 yılında Fock ve Slater tarafından Pauli dışarlama ilkesine göre elektron koordinatlarının anti simetrik özelliğe sahip olduğu hesaba katılarak geliştirilmiştir. Bu genelleme ile Hartree-Fock metodu meydana gelmiştir. Bu metotta zamandan bağımsız dalga denklemi ve Pauli dışarlama ilkesine uygun olarak, N elektronlu dalga fonksiyonunun  $\Phi$  Slater determinantı olduğu varsayılmaktadır. Böylece her elektron spin yörüngesinin anti simetrik bir çarpımı olduğu dikkate alınmış olur. Slater determinantının en iyi biçimini elde etmek için varyasyonel yöntem kullanılarak en iyi elektron spin yörüngesi bulunur. Bu varyasyon ile Hartree-Fock yaklaşımıyla çözülen Schrödinger dalga denkleminde belirlenen enerji öz değerlerinden sonra Hartree-Fock öz uyumlu alan ile sistemin en düşük enerjisi belirlenmektedir [19].

Hartree-Fock teorisinde parçacıklar arası etkileşimler, bütün etkileşimlerin ortalama formda hesaba katılarak elektronlar arasındaki korelasyonun ihmal edilmesi yaklaşımında bulunmaktadır [20]. Ancak Hartree-Fock metodunda elektronların birbirlerini itme kuvvetlerinin ortalama etkisi dikkate alınmaktadır. Elektronlar arasındaki korelasyon enerji ve geometrik verilerin doğruluğunun geliştirilmesi için önemli olmasına rağmen niceliksel sonuçlar için gerekli değildir.

O halde Hartree-Fock metodu kullanılarak çok atomlu moleküllerde bulunan fazla sayıda elektronu olan sistemin Schrödinger dalga denklemindeki dalga fonksiyonunu tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde yazabiliriz.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_i^N \psi_i(\vec{r}_i) \quad (2.6)$$

Helyum atomuna ait molekül yapısı Şekil 2.1’de görülmektedir. Yapısında iki elektron bulunan Helyum için Hartree-Fock metoduna göre denklem (2.6)’daki gibi dalga fonksiyonunu yazacak olursak;

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi(\vec{r}_1)\Psi(\vec{r}_2) \quad (2.7)$$

bu denklemde yer alan 2. elektrona ait yük yoğunluğu;

$$\rho(\vec{r}) = \int \Psi^*(\vec{r}_2)\Psi(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \quad (2.8)$$

olarak belirlenir. Ayrıca  $r_1$  noktasında yer alan 1. elektronun diğer elektron üzerinde oluşturduğu etkin potansiyel;

$$V_1^{etkin}(\vec{r}_1) = \int d\vec{r}_2 \Psi^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \Psi(\vec{r}_2) \quad (2.9)$$

şeklindedir. Elde edilen yük yoğunluğunun integrali ve etkin potansiyel denklemleri ile etkin Hamiltoniyen operatörünü belirlemek için aşağıdaki eşitlik dikkate alınacaktır.

$$H_1^{etkin}(\vec{r}_1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z_1}{r_1} + V_1^{etkin}(\vec{r}_1) \quad (2.10)$$

Bu etkin Hamiltoniyen denklemine göre yazılacak olan Schrödinger dalga denklemi;

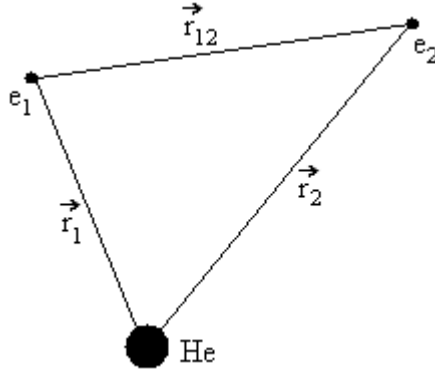
$$H_1^{etkin}(\vec{r}_1)\Psi(\vec{r}_1) = \varepsilon_1\Psi(\vec{r}_1) \quad (2.11)$$

şeklinde elde edilir. Etkin Hamiltoniyen ifadesi ile yazılan Schrödinger dalga denklemi Hartree-Fock metoduna göre elde edilen helyum atomuna ait denklemdir. Bu denkleme Hartree-Fock yaklaşımında bahsedilen varyasyon metodu uygulanması durumunda helyum atomuna ait enerji ifadesi elde edilmiş olacaktır [21].

Denklem (2.6)’da yer alan dalga fonksiyonunun kullanılması ile helyum atomuna ait elde edilecek olan enerji ifadesi;

$$E = \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \Psi^*(\vec{r}_1)\Psi^*(\vec{r}_2) H\Psi(\vec{r}_1)\Psi(\vec{r}_2) \quad (2.12)$$

şeklindedir.



Şekil 2.1. Helyum atomuna ait molekül yapısı.

### 2.1.2. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)

Çok elektronlu moleküllere ait Schrödinger dalga denklemi çözümündeki karmaşıklığın üstesinden gelmek adına yapılan teorik çalışmalar sonucu ortaya çıkan metot olan *ab-initio* yöntemlerinden bir diğeri de yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT), 1964 yılında Kohn ve Hohenberg tarafından gerçekleştirilmiş bir yaklaşım olarak bilinmektedir. Kuantum fiziksel hesaplamalar içerisinde yaygın olarak kullanılmakta olan yoğunluk fonksiyon teorisi elde edilecek enerji ifadesini molekül yapısında bulunan elektron yoğunluğu ile ilişkili olarak ifade etmektedir. Taban durum elektron yoğunluk fonksiyonu ile moleküle ait taban durum özelliklerin belirlenmesi mümkündür. Elektron yoğunluğu ile mevcut olan bu ilişki de geliştirilen diğer yaklaşımlara göre daha kesin sonuçlar ortaya koymaktadır.

Yoğunluk fonksiyonu teorisi, çok elektronlu bir moleküle ait enerji, dalga fonksiyonu ve elektron olasılık yoğunluğu ile elde edilen ifadenin sonucunda ortaya konmuştur [22].

DFT yaklaşımında, HF yöntemindeki gibi tam Hamiltoniyen ile başlayan hesaplamada dalga fonksiyonu her bir elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde ifade edilmez. DFT’ de ise dalga fonksiyonu çok elektronlu molekül için belirlenen Hamiltoniyen eşitliği ile başlayan bir optimizasyon ile elde edilir.

DFT’de  $E$  enerji ifadesi HF yönteminde olduğu gibi çekirdek ile bir elektron arasındaki iç enerjisi  $E^{ic}$ , çekirdekler arası itici enerji  $E^{çekirdek}$ , elektronların birbirleri

arasındaki itici enerji  $E^{Coulomb}$  parametrelerini kapsamaktadır. Enerji ifadesinde HF yönteminden farklı olarak spin korelasyonunu hesaba katan değiş tokuş enerjisi  $E^{değiş-tokuş}$  yerine elektron olasılık yoğunluğu  $\rho$ ’nun enerji fonksiyonu olarak bilinen korelasyon enerjisi  $E_{xc}(\rho)$  yer almaktadır.

$$E^{DFT} = E^{iç} + E^{çekirdek} + E^{Coulomb} + E_{xc}(\rho) \quad (2.13)$$

Denklem (2.13)’de aşağıdaki eşitliklerde yer alan düzenlemeleri yazarsak denklem (2.17) elde edilmiş olur.

$$E^{iç} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \Psi_i^*(\vec{r}_1) \nabla_1^2 \Psi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (2.14)$$

$$E^{çekirdek} = - \sum_{i=1}^N \frac{Z_i}{r_1} \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (2.15)$$

$$E^{coulomb} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.16)$$

eşitlikleri ile;

$$E(\rho) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \Psi_i^*(\vec{r}_1) \nabla_1^2 \Psi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 - \sum_{i=1}^N \frac{Z_i}{r_1} \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}(\rho) \quad (2.17)$$

halini alır. Yerel yoğunluk fonksiyonu teorisi olarak da adlandırılan DFT’de korelasyon enerjisi elektron olasılık yoğunluğu  $\rho(r)$ ’nin integrali alınarak elde edilir.

$$E_{xc} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.18)$$

Denklem (2.18)’de yer alan  $\rho(r)$  elektron olasılık yoğunluğu ifadesi Kohn-Sham yörüngelerinden elde edilerek N elektronlu bir molekül için aşağıdaki denklem (2.19)’da gösterilmiştir.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i|^2 \quad (2.19)$$

Denklem (2.19)'da korelasyon enerjisi eşitliğinde yer alan  $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$  ifadesi her bir elektrona ait değiş tokuş korelasyon enerjisidir.

DFT'de moleküle ait dalga fonksiyonları Kohn-Sham denklemlerinden elde edilir. N elektronlu bir moleküle ait Schrödinger dalga denklemi;

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A^{çekirdek} \frac{Z_A}{r_{A,1}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}(r_1) \right\} \psi_1(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}_1) \quad (2.20)$$

şeklinde bir Hamiltoniyenden elde edilir. Bu denklemde Kohn-Sham yörünge fonksiyonu  $\psi_i$  ile yörünge enerjisini temsil eden  $\varepsilon_i$  çarpımı değiş tokuş korelasyon potansiyeli  $V_{xc}$ 'yi vermektedir. Bu potansiyel ifadesi değiş tokuş korelasyon enerjisi  $E_{xc}[\rho]$ 'nin bir türevidir.

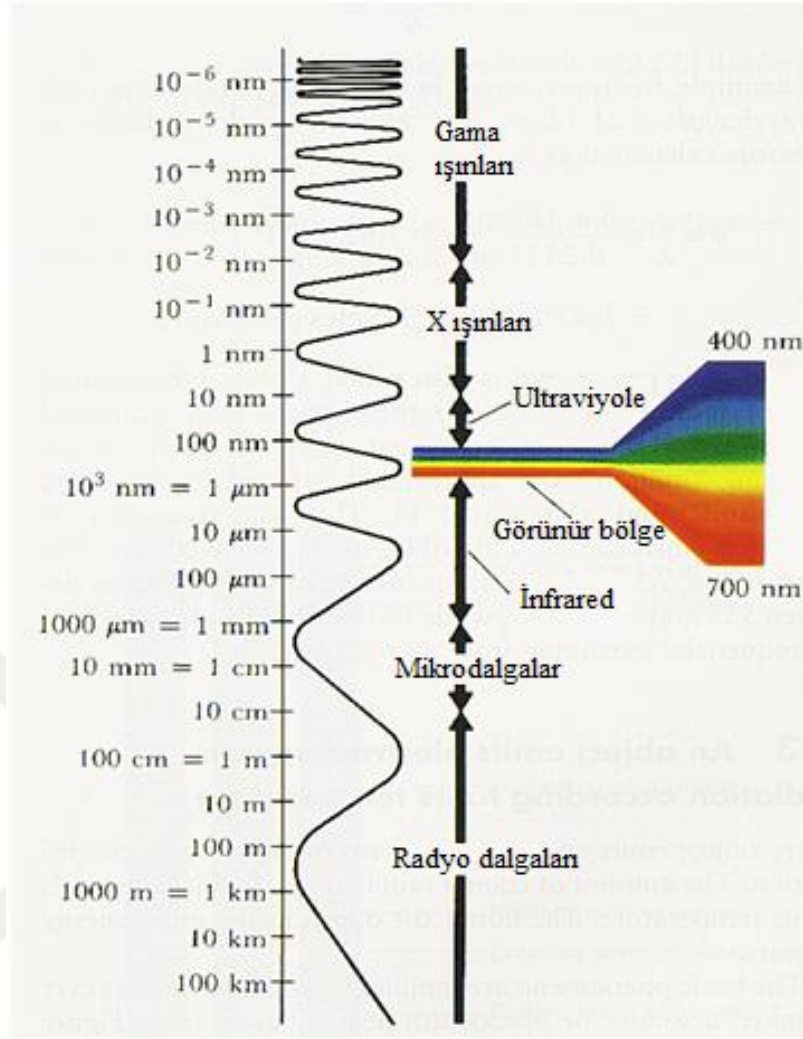
$$V_{xc}(\rho) = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho} \quad (2.21)$$

### 3. SPEKTROSKOPİ

Elektromanyetik ışımaların bir madde ile etkileşmesi sonucu, moleküllerin titreşiminde değişim olur. Bu etkileşmenin incelenmesi spektroskopi ile gerçekleştirilir. Elektromanyetik ışımının etkileştiği moleküllerin yapısındaki değişimler spektroskopi ile incelenerek bilgi edinilir. Etkileşim sonrası molekülde meydana gelen değişimler molekülün geometrik yapısı, elektronik yapısı, enerji miktarı gibi parametrelerdir. Spektroskopide incelenen bu değişimler ile molekülün bağ uzunlukları, bağ kuvveti gibi özellikleri hakkında bilgi sahibi olunmaktadır.

Elektromanyetik dalga spektrumu Şekil 3.1’de görülmektedir. Elektromanyetik dalga spektrumunda artan dalga boyuyla ters orantılı olarak enerjinin azaldığını söyleyebiliriz. Benzer şekilde frekans değeri de dalga boyu arttıkça azalmaktadır.

Spektrumda  $3 \times 10^6$  -  $3 \times 10^{10}$  Hz en düşük frekans değerine sahip olan radyo dalgalarının enerji ve dalga boyu değerleri en büyük değerlerdir. Radyo frekansına ait dalga boyu 10 cm’den büyük değerdedir. Mikrodalga bölgesi ise 0.1 ile 10 cm dalga boyu bölgesidir. Mikrodalgaların sahip olduğu frekans değeri,  $3 \times 10^{10}$  -  $3 \times 10^{12}$  Hz aralığındadır. IR bölgesi,  $3 \times 10^{12}$  -  $3 \times 10^{14}$  Hz frekans değerlerine sahipken dalga boyu 1 - 1000  $\mu\text{m}$  mertebesinde. UV bölgesi spektrumda,  $3 \times 10^{14}$  -  $3 \times 10^{16}$  Hz frekanslarında 10 - 100 nm dalga boyu bölgesinde yer almaktadır. X-ışınları bölgesi  $3 \times 10^{16}$  -  $3 \times 10^{18}$  Hz frekanslı  $10^{-2}$  - 10 nm dalga boyuna karşılık gelmektedir. Elektromanyetik dalga spektrumunun en kısa dalga boyuna sahip bölgesi olan gama ışınları bölgesi  $3 \times 10^{18}$  -  $3 \times 10^{20}$  Hz frekans değerine sahiptir. Gama ışınları bölgesinin dalga boyu  $10^{-2}$  nm’den daha küçük değerlere sahiptir. Elektromanyetik dalga spektrumunda dalga boyu, frekans ve enerji değerleri ile birbirine yakın büyüklükleri bulunan X ve gama ışınlarının birbirinden ayırt edilmesi ise ışınların yayınlanmasından mümkündür. X-ışınları yörüngeler arası geçişten yayınlanırken gama ışınları çekirdekten yayınlanmaktadır.



Şekil 3.1. Elektromanyetik Dalga Spektrumu [23].

Born-Oppenheimer yaklaşımına göre, elektron kütlesinin çekirdek kütlesinden çok küçük olması sebebiyle ihmal edilmiştir. Molekülün toplam enerjisi olarak bilinen Morse potansiyeli elektronik, dönme ve titreşim hareketlerinden kaynaklanan enerjilerin toplamı şeklindedir.

Molekülün dönme hareketi mikrodalga spektroskopisi ile incelenirken titreşim hareketi infrared spektroskopisi ile incelenmektedir. Dönme ve titreşim spektrumları, Raman spektroskopisi ile de incelenebilir. Bir moleküle ait elektronik spektrum ise mor ötesi ve görünür bölge spektroskopisi ile incelenir.

### 3.1. İnfrared (IR)

İnfrared spektroskopisi, molekülün kızıl ötesi ışınları soğurması veya yayması üzerine inceleme yapılarak molekül yapısı hakkında bilgi edindiğimiz spektroskopi yöntemidir. Polar moleküllerin tümü IR spektroskopisi ile incelenmektedir. Apolar moleküllerin incelenmesi ise Raman spektroskopisi ile mümkündür.

Madde elektromanyetik ışıma ile etkileştiğinde soğurma olayını gerçekleştirir. Bu soğurma olayında, molekül bağlarındaki ve bağ açılarındaki değişim ile atomlar birbirlerine yaklaşır veya uzaklaşır.

IR spektroskopisi yakın, orta ve uzak IR bölgeleri olmak üzere üç bölgede incelenir. Yakın IR bölgesinde moleküllerin titreşim frekansları  $12000$  ila  $4000\text{ cm}^{-1}$  dalga boylarında incelenirken orta IR bölgesi  $4000$  ila  $200\text{ cm}^{-1}$  dalga boylarına denk gelmektedir. Uzak IR bölgesinde ise ağır atomların titreşimleri incelenmektedir. Uzak IR bölgesinin dalga boyu ise  $200$  ila  $10\text{ cm}^{-1}$  aralığındadır. Molekül titreşime uğradığında dipol momenti değişir ve enerji alış verişi olur. Molekülün enerji seviyeleri arasındaki geçişi, IR spektroskopisinde incelenmesini mümkün kılmaktadır.

### 3.2. Mor Ötesi ve Görünür Bölge

Elektronik spektroskopi bölgesi olan mor ötesi (UV) spektroskopisi, elektronların dipol momentinin değişmesi ile incelenmektedir. Mor ötesi ışıma elektromanyetik dalga spektrumunda X-ışınları ile görünür bölge arasında kalan kısma denk gelir.  $10 - 50\text{ nm}$  arasında kalan bölge uzak mor ötesi bölgesi,  $50 - 100\text{ nm}$  arasında kalan bölge ise yakın mor ötesi bölgesi olarak tanımlanır.

Bir ışın demetinin maddeyle etkileşmesi sonucu, belirli frekansta yer alan ışınların şiddetinde azalma olması soğurma olayı olarak gerçekleşir. Mor ötesi olayı soğurma işleminin gerçekleşmesinde ışıma şiddetinin frekansa oranı ile belirlenir. Mor ötesi ve görünür bölge spektrumunda moleküler soğurma olayı, molekülün elektron yapısına göre gerçekleşir. Mor ötesi bölgesindeki bir elektromanyetik ışıma çok atomlu molekülle

etkileştiğinde ışıma molekül tarafından soğrulur. Soğurma olayı, elektronların daha yüksek enerji seviyelerine geçiş ile sonuçlanır. Mor ötesi spektroskopisi ile molekül yapısı hakkında bilgiler elde edilebilir. Moleküldeki elektron dağılımı ve spektrumda gerçekleşen elektron geçişleri incelenir. Ayrıca oluşan spektrumu etkileyen faktörler belirlenir.

Mor ötesi spektroskopik olarak infrared bölge ile benzerlik gösterir. Ancak her iki bölgeyi birbirinden ayıran en önemli faktör, soğurdukları ışımanın dalga boyları arasındaki farklılıktır.

### 3.3. Nükleer Manyetik Rezonans

1950'den sonra kullanımına başlanan Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi, moleküllerin yapısı hakkında bilgi edinmemizi sağlayan bir spektroskopi yöntemidir. Molekül yapısında bulunan bağ yapılarının analizine imkan kılan bir analiz tekniğidir. Çok atomlu moleküllerin yapıları hakkında da bilgi sahibi olmamızı sağlayan bu yöntem, teknolojik olarak canlı rezonans olarak da kullanılması ile tıp alanında büyük olanaklar sağlamaktadır [24].

NMR spektroskopisi, manyetik alan etkisinde kalan enerji seviyelerinin uyarılması üzerine kurulmuş bir spektroskopi yöntemidir. Manyetik alan etkisindeki bu enerji seviyelerinin sayısı çekirdeğin spin kuantum sayısı  $l$ 'ye, çekirdekte bulunan proton ve nötron sayılarına bağlıdır. Bir elementin NMR spektroskopisinde incelenebilmesi için spin kuantum sayısı  $l$ 'nin sıfırdan büyük olması gerekir.

### 3.4. Kırılma İndisi

Maddenin fiziksel özelliklerinden biri olan kırılma indisi, fiziksel bir olaydır. Elektromanyetik dalganın bir molekülle etkileşmesi sonrasında dalganın yönünde ve hızında değişiklikler meydana gelmesi olayına kırılma denir. Kırılma indisi ise elektromanyetik dalganın boşlukta yayılma hızının etkileşilen madde içerisindeki yayılma hızına olan oranı

şeklinde tanımlanmaktadır. Işık ışınları da dalga özelliği taşıdıklarından az kırıcı ortamdaki çok kırıcı ortama geçtiğinde taneciklere çarparak maddenin elektronları ile etkileşime girerler ve yayılma hızı düşmesi ile ışın dalgasının yönü kırılmaya uğrar. Işık hava ortamından sıvıya geçtiğinde de yönünde ve hızında değişim meydana gelir. Bu da sıvıların kırılma indisine sahip olduğunu göstermektedir.

Boşlukta yayılan ışın dalgasının yayılma hızı  $c$  ile etkileştiği madde içerisindeki hızı  $v$  oranı  $n$  kırılma indisini vermektedir.

$$n = \frac{c}{v} \quad (3.1)$$

Elektromanyetik dalgaların molekülle etkileşmesi sonucu frekansında herhangi bir değişim gerçekleşmez. Kırılma indisine bağlı olarak dalga boylarında değişim oluşur. Elektromanyetik dalgalar hem elektrik alan hem de manyetik alana sahip dalgalardır. Bu dalgalara ait elektrik alan ifadesi;

$$E(r, t) = E_0(r)e^{i(kr - \omega t)} \quad (3.2)$$

şeklindedir. Manyetik alan ifadesi ise;

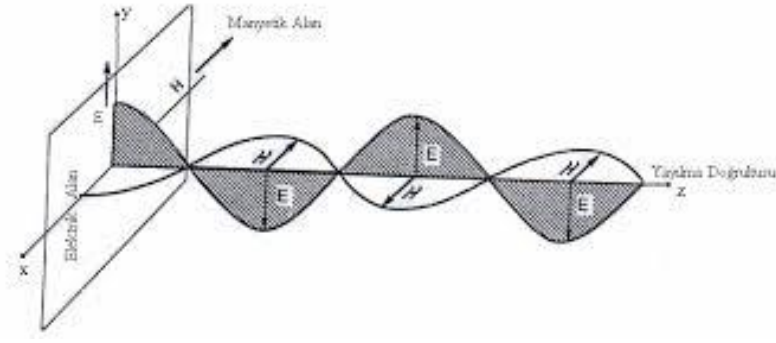
$$B(r, t) = B_0(r)e^{i(kr - \omega t)} \quad (3.3)$$

ile ifade edilir. Bu eşitliklerde yer alan  $k$  dalga vektörü dalganın hangi yönde ilerlediğini göstermektedir. Dalga boyuna bağlı bir ifade olan dalga vektörü;

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (3.4)$$

şeklindedir.

Bir elektromanyetik dalganın elektrik ve manyetik alanlarının birbirine dik olması gerekir. Aynı zamanda bu ifadeler elektromanyetik dalganın ilerleme yönüne de dik olmalıdır. Elektromanyetik dalganın ilerleme yönünü gösteren Şekil 3.2’de elektrik ve manyetik alanların birbirine dik olduğu da görülmektedir.



**Şekil 3.2.** Elektromanyetik dalganın ilerleme yönünün gösterimi [25].

Elektromanyetik dalgalar boşlukta ışık hızı ile yayılırlar. Ancak bir madde ile etkileştiklerinde yayılma hızları o maddenin kırılma indisine göre değişir. Ayrıca etkileşilen maddenin elektrik ve manyetik geçirgenlikleri de elektromanyetik ışımanın yayılma hızını etkilemektedir. Elektromanyetik dalganın boşlukta yayılma hızının boşluğun  $\epsilon_0$  elektrik ve  $\mu_0$  manyetik geçirgenliğe bağlı ifadesi;

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \quad (3.5)$$

şeklindedir. Bir madde ile etkileşen elektromanyetik dalganın yayılma hızı ifadesi ise maddeye ait  $\epsilon$  elektrik ve  $\mu$  manyetik geçirgenliğe bağlı olarak;

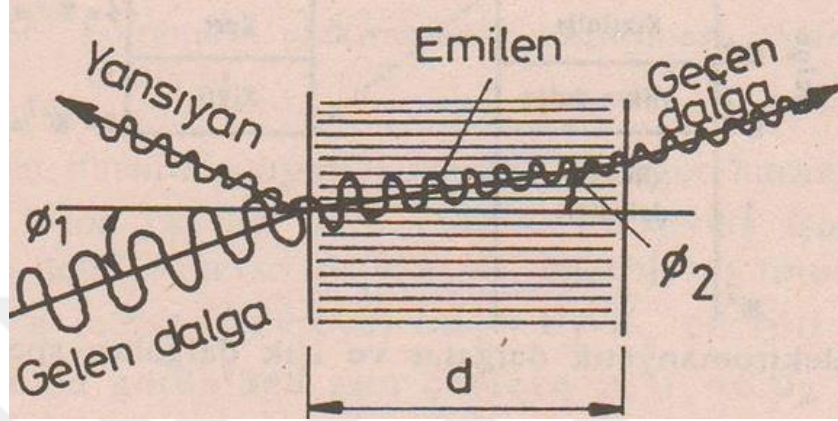
$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon \mu}} \quad (3.6)$$

ile belirlenir. Denklem 3.1'de yer alan kırılma indisi ifadesi bu iki eşitlik ile düzenlenirse;

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon \mu}{\epsilon_0 \mu_0}} \quad (3.7)$$

olacaktır.

Elektromanyetik bir dalganın farklı bir ortama geçiş yaptığında geçen ve yansıyan dalganın gösterimi şekil 3.3’de görölmektedir. Elektromanyetik dalga farklı bir ortama geçiş yaptığında ortamın kırılma indisine bağlı olarak bir kısmı geçerken bir kısmı yansıma yapabilir.



şekil 3.3. Elektromanyetik dalganın bir ortamdan farklı bir ortama geçişi [26].

#### 4. HESAPLAMALAR

Yukarıda verilen metot ve denklemler kullanılarak TBADN molekülü için kuantum mekaniksel hesaplamalar yapıldı. Hesaplamalar yapılmadan önce TBADN molekülü Gaussian09 programı kullanılarak optimize edildi. Bu optimizasyon ile moleküldeki atomların komşu atomlar ile yaptıkları bağlar ve minimum mesafeler elde edildi. Optimizasyon için 6-311++G(d,p) baz seti ile birlikte CAM-B3LYP fonksiyonu kullanıldı. Bu fonksiyonun kullanılması, uzun mesafelerdeki etkileşimleri kullanabilmesi açısından önemlidir. Optimizasyon işleminden sonra aynı baz set ve DFT metodu kullanılarak TBADN molekülü için 415-800 nm aralığında her 5 adımda bir toplam kutuplanma hesaplandı. Bu işlemten sonra aynı baz seti ve metot kullanılarak molekülün hacmi hesaplandı. Bu iki parametre de, molekülün kırılma indisinin hesaplanmasında kullanılacak olan parametrelerdir.

Kırılma indisi, optik özelliklerin belirlenmesinde oldukça önemlidir. Moleküller için kırılma indisi denklem (4.1)'deki Lorentz–Lorentz eşitliği kullanılarak hesaplanabilir.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi \cdot N_A \langle \alpha(\omega) \rangle \cdot d}{3 M} = \frac{4\pi \langle \alpha(\omega) \rangle}{3 V_{mol}} \quad (4.1)$$

$d$  maddenin yoğunluğunu,  $N_A$  Avagadro sayısını,  $M$  moleküler ağırlığı,  $\langle \alpha(\omega) \rangle$  ortalama polarizasyonu,  $\omega$  frekans ve  $V_{mol}$  moleküler hacim parametrelerini ifade etmektedir. Pertürbasyon teorisi çerçevesinde  $\langle \alpha(\omega) \rangle$  aşağıdaki gibi yazılabilir;

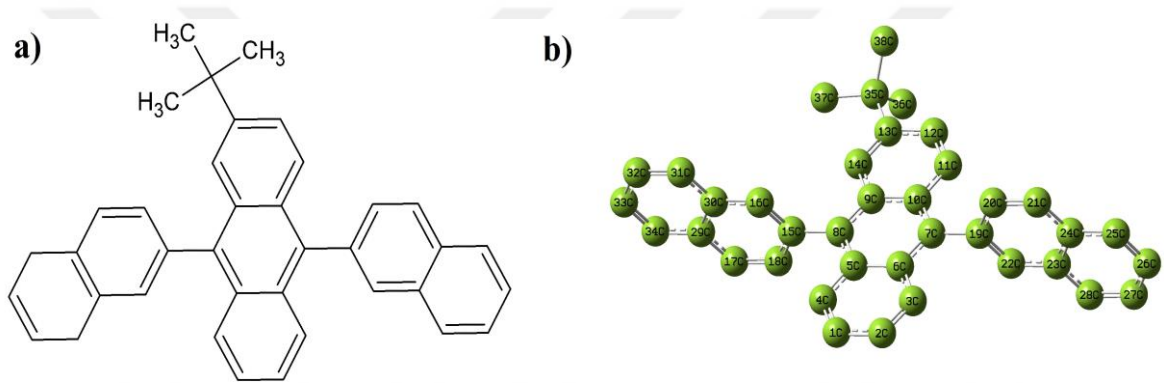
$$\langle \alpha(\omega) \rangle = \frac{8\pi \cdot \epsilon_0 \sum_j \omega_j |\langle 0|\mu|j \rangle|^2}{3 h(\omega_j^2 - \omega^2)} \quad (4.2)$$

$\omega_j$ , 0-j geçişinin elektronik uyarım enerjisi,  $\langle |0 \rangle$  taban durum ve  $\langle |j \rangle$  ise uyarılmış durum dalga fonksiyonu,  $\mu$  dipol operatörü,  $|\langle 0|\mu|j \rangle|^2$  elektronik dipol geçişin yoğunluğu,  $\epsilon_0$  elektrik sabiti ve  $h$  indirgenmiş Planck sabitidir.

DFT, özellikle kırılma indisinin hesaplanmasında önemlidir [27,28]. Bununla beraber yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) ve genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) bazlı değişim fonksiyonu  $-1/r$  oranında üstel olarak bozunurlar [29]. Bu eksiklikten ötürü uyarma enerjisi tahmini düşük değer alır ve sonuç olarak denklem (4.2)'deki polarizasyon değerinin yüksek değerde olmasına yol açar. Değişim fonksiyonundaki asimptotik durumu giderebilmek için uzun menzilli düzeltilmiş (LC) DFT önerilir [29-31]. Daha sonra Yanai ve arkadaşları tarafından LC düzeni hibrit fonksiyona genişletildi ve CAM-B3LYP zayıflatılmış Coulomb metodu önerildi [32]. Orijinal LC\_DFT daha iyi polarizasyon sağlayabildiğinden değişim fonksiyonunun uzun menzilli kısmının asimptotik davranışını doğru bir şekilde gösterir. CAM-B3LYP ise elektronlar arası mesafeyi daha iyi tanımlamaktadır.

## 5. BULGULAR VE TARTIŞMA

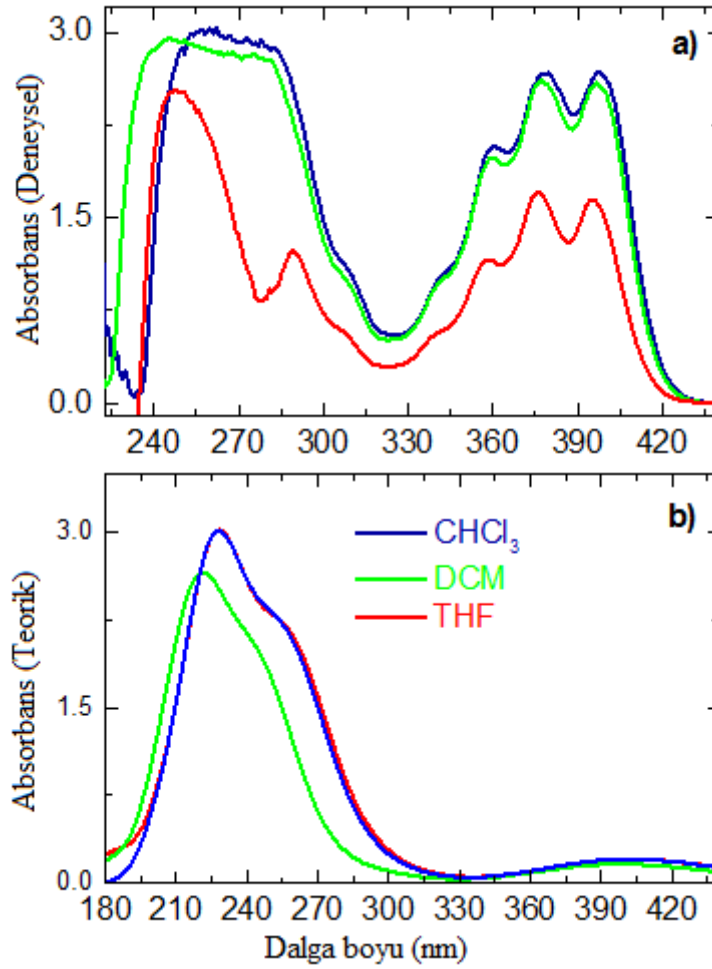
2-tert-Butyl-9,10-di(naphth-2-yl)anthracene (TBADN) organik yarıiletken molekülü ve tetrahidrofuran (THF), diklorometan (DCM), klorobenzen ve kloroform çözeltileri Sigma-Aldrich'den elde edildi. Bu kimyasalları kullanarak, farklı çözücüler için TBADN yarıiletkeninin çözeltileri hazırlandı. TBADN yarı iletkeninin UV-Vis ve Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) spektrumları kaydedildi. Şekil 5.1'de sırasıyla TBADN yarıiletkeninin molekül ve geometrik yapısı gösterilmektedir.



**Şekil 5.1. (a) TBADN molekül yapısı. (b) TBADN geometrik yapısı.**

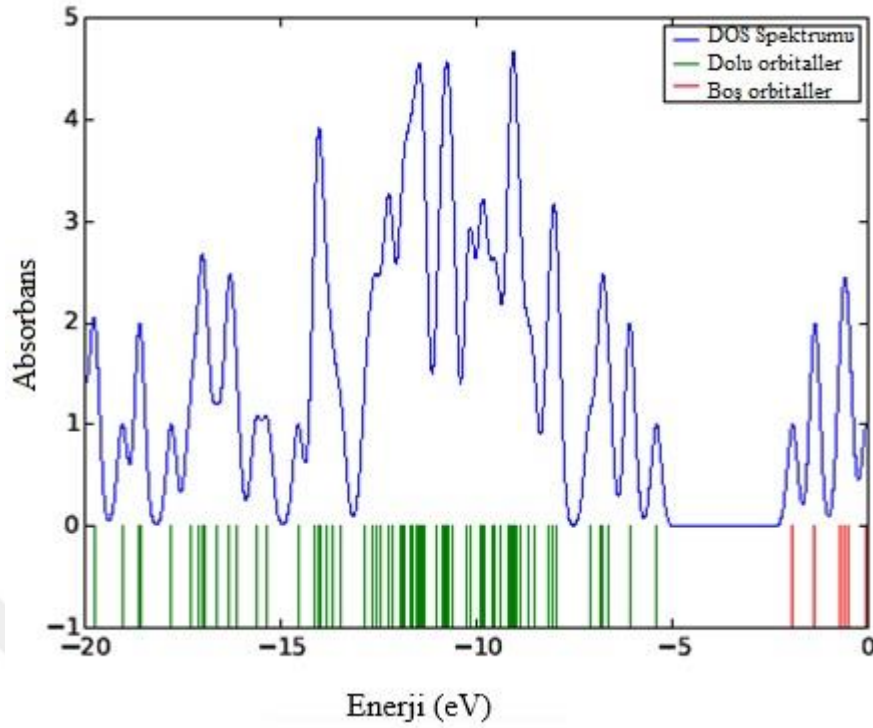
UV görünür bölge spektroskopisi, nanomateryallerin elektronik ve optik özelliklerini araştırmak için en kullanışlı optik tekniklerdendir. Spektrumlar, numunelerin temel elektronik özelliklerini yansıtır. Şekil 5.2(a)'da TBADN yarıiletkeninin farklı çözücülerdeki deneysel absorban spektrumu ve Şekil 5.2(b)'de teorik absorban spektrumunu göstermektedir. Bu iki şekil karşılaştırıldığında, deneysel ve teorik sonuçlar benzer davranış göstermektedir. TBADN yarıiletkeninin teorik ve deneysel absorban spektrumları ultraviyole (UV) bölgesinde piklere sahiptir ve yaklaşık 430 nm'den sonra sabit kalmaktadır. Yarı yükseklikteki tam genişlik (FWHM) olarak ölçülen pik genişliği yaklaşık  $2685.83 \text{ cm}^{-1}$  ya da  $0.333 \text{ eV}$ 'dur. Deneysel çalışmalarda pik değerleri 248 nm ve 395 nm olarak kaydedilmiştir. Teorik olarak elde edilen sonuçlar deneysel sonuçlarla uyum içerisindedir ve değerleri 228 nm ile 401.8 nm'dir. Deneysel ve teorik olarak çözücülerin dielektrik sabitlerine bağlı olarak DCM çözücüsünün spektrumu aşırı derecede düşük enerji değerine

kaydırılır. Bu durum TBADN spektrumundaki temel geçişin  $\pi$  geçişi olduğunu göstermektedir.



**Şekil 5.2. (a)** TBADN yarı iletkeninin THF, DCM, klorobenzen ve kloroform çözücülerindeki *deneysel* absorbans optik yoğunluğu spektrumu. **(b)** TBADN yarı iletkeninin farklı çözücülerdeki *teorik* absorbans optik yoğunluğu spektrumu.

Moleküler orbital enerjilerine karşılık spektrum yoğunluklarının yer aldığı Şekil 5.3’de TBADN yarıiletkenine her moleküler orbitalin katkısı gösterilmektedir. Şekil 5.3’de görüldüğü gibi elektron yoğunluklarının dağılımı HOMO-49 ve HOMO-9 orbitallerine karşılık gelen -12,5 ile -8 eV aralığında daha fazladır.



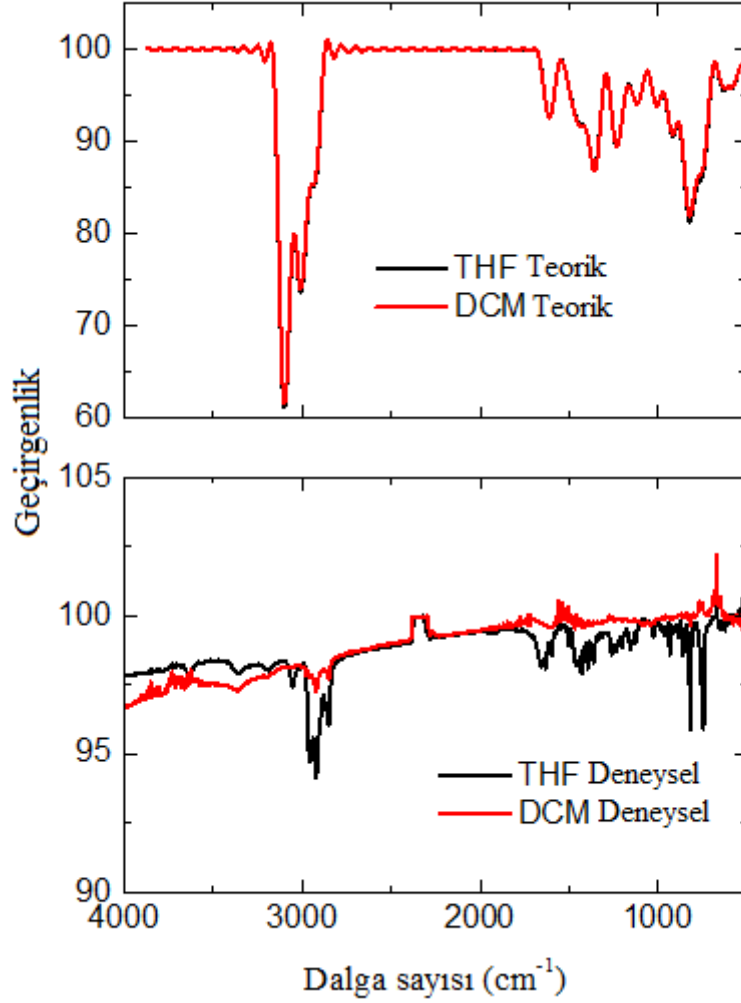
Şekil 5.3. Yoğunluk fonksiyonu.

TBADN yarıiletkeninin harmonik titreşim frekansları, cc-pVDZ bazlı DFT/B3LYP metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Titreşim bandı tayini, Gauss-View moleküler görüntüleme programı kullanılarak gerçekleştirildi ve deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı. THF ve DCM çözücüler için hesaplanan teorik ve deneysel frekans değerleri Şekil 5.4’de karşılaştırılarak gösterilmiştir.

Bu çalışmada, C-H gerilme titreşimi deneysel olarak 3025 ile 3062  $\text{cm}^{-1}$  FTIR spektrumunda gözlenmiştir. Teorik olarak C-H gerilme titreşiminin 3000  $\text{cm}^{-1}$  üzerinde gerçekleştiği bilinmektedir [33]. Aynı titreşim teorik olarak B3LYP metodu kullanılarak 3065-3124  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır ve deneysel verilerle uyum göstermektedir.

Alifatik C-H gerilmesi deneysel olarak 2867-2973  $\text{cm}^{-1}$ ’de tespit edildi ve B3LYP için 2979-3046  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplandı. Benzen ve türevlerinin aromatik C-H düzlemsel eğilimleri 1000-1300  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenmiştir [34]. TBADN molekülünün C-H düzlemsel eğilim titreşimleri 1259, 1193 ve 1147  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlemlenen bantlar olarak belirlenmiştir. B3LYP metodu ile hesaplanan değerler literatürde yer alan verilerle uyum içerisinde çıkmıştır.

C-C gerilme titreşimleri değişken genliktedir. Spektral açıdan 1600-1350  $\text{cm}^{-1}$  aralığında değişen spektrumlarda karakteristik bantlara artış sağlar [35]. Teorik olarak C-C gerilme titreşimleri DFT yöntemiyle 1601, 1444 ve 1365  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada ise 1338-1523  $\text{cm}^{-1}$  FTIR spektrumunda deneysel bantlar gözlenmiştir.



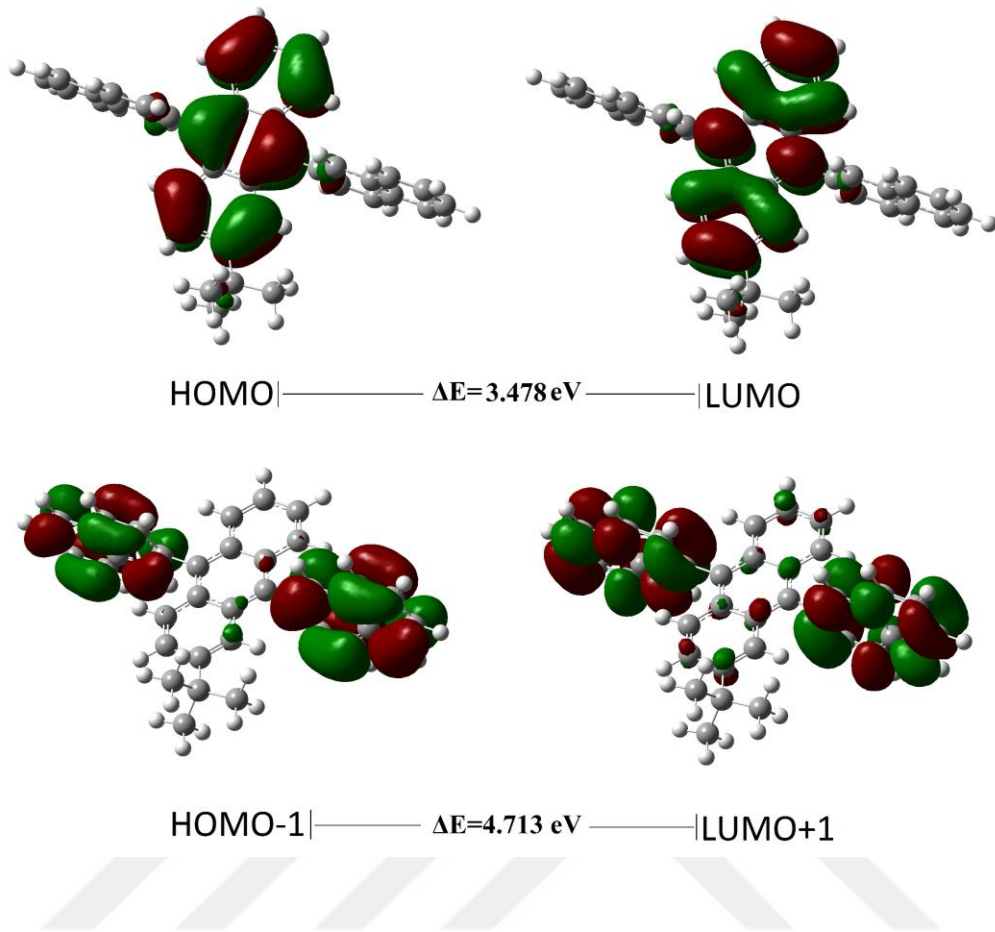
**Şekil 5.4. (a)** THF, DCM ve kloroform çözücüler için TBADN organik yarıiletkeninin *teorik* IR absorbans spektrumu. **(b)** THF, DCM ve kloroform çözücüler için TBADN organik yarıiletkeninin *deneysel* IR absorbans spektrumu.

Moleküler orbitaller kimyasal reaksiyonlar ve UV-Vis spektrumunda olduğu gibi elektrik ve optik özelliklerde önemli bir rol oynar [36]. Şekil 5.5’de TBADN bileşiğinin B3LYP/cc-pVDZ seviyesinde hesaplanan HOMO, HOMO-1, LUMO ve LUMO+1 orbitallerinin dağılımları ve enerji seviyeleri gösterilmiştir.

Hesaplamalar bileşiğin 129 dolu moleküler orbitale sahip olduğunu göstermektedir. En yüksek dolu moleküler orbital HOMO ve en düşük boş moleküler orbital LUMO esasen antrasen halkası üzerine delokalize edilir. Şekil 5.5’de görüldüğü gibi hem HOMO-1 hem de LUMO+1’de elektronlar naftalen halkaları üzerinde delokalize edilir. TBADN molekülünün HOMO-LUMO ve HOMO-1–LUMO+1 enerji değerleri Şekil 5.5’de gösterilmiştir. HOMO-LUMO enerji aralığı kimyasal ve biyokimyasal sistemler için bağıntıların oluşturulmasında kuantum kimyasal tanımlayıcı olarak kullanılmıştır [37].

Büyük bir HOMO-LUMO aralığı kompleks moleküller için daha düşük yük transferi düşüncesiyle yüksek stabilite anlamına gelir. HOMO ve LUMO arasındaki enerji ayrımının değeri gaz fazı için 3.478 eV’dur. B3LYP/6-31G (d, p) düzeyinde yürütülen benzer bir çalışmada [38], bu değer TBADN molekülü için 3.48 eV olarak bulunmuştur. Gaz fazlarında hesaplanan bu değerler sıvı fazdaki deneysel değerlerden daha büyüktür.

Konformasyon analizinde, LUMO enerjilerinin sırasıyla -1.762 ve -2.388 eV iken minimum ve maksimum HOMO enerjik konversitörlerinin sırasıyla -5.240 ve -5.158 eV olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlardan anlaşılabacağı gibi baz molekülün enerjisi arttıkça HOMO dengesizleşti ve enerjisi arttı, LUMO stabilize edildi ve enerjisi azaldı. Ayrıca 3.478 eV enerji farkı ile HOMO ve LUMO minimum enerji konformasyonu daha yüksek enerji konformasyonuna dönüştürülmüş ve  $E_g$ , 2.769 eV değerinde bir düşüş göstermiştir.



**Şekil 5.5.** TBADN organik yarıiletkenine ait moleküler orbitaller.

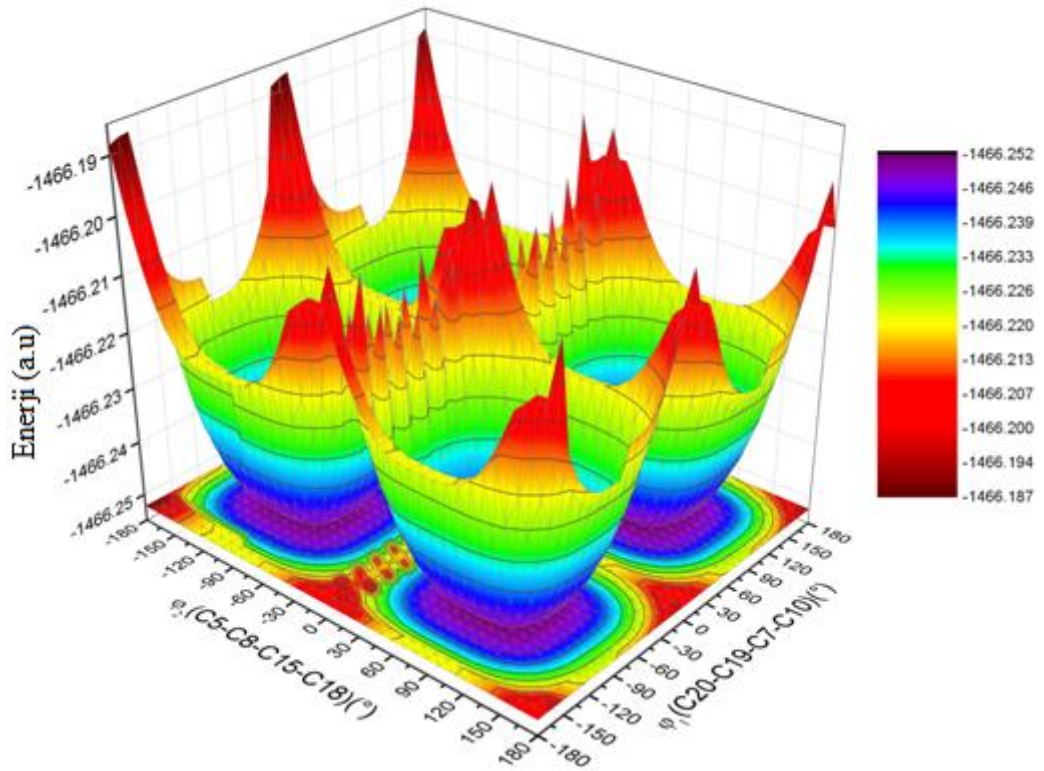
Antrasen halkasına göre naftalen halkalarının tercih edilen konumlarını tanımlamak için düşük enerjili yapıların ön araştırması  $\varphi_1$  ve  $\varphi_2$  ‘den bağımsız seçilmiş dönme derecelerinin bir fonksiyonu olarak cc-pVDZ bazlı DFT/B3LYP metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.  $\varphi_1$  ve  $\varphi_2$  ‘den bağımsız seçilmiş dönme derece değerlerinin optimize edilmiş geometrileri B3LYP/cc-pVDZ için sırasıyla  $89.47^\circ$  ve  $91.47^\circ$ ’dir. Dönme açılarının değişimi bağ etrafında  $0-360^\circ$  aralığında her bir  $10^\circ$ ’lik adımda gerçekleşir. Açılar hakkında dönmelerle ilgili enerji yüzeyi Şekil 5.6’da verilmiştir.

Sonuçlara göre, düşük enerji alanları  $\varphi_2$  için  $-90^\circ$  ve  $+90^\circ$  bölgesinde sırasıyla -1466.25222 a.u ve -1466.25220 a.u enerji değerlerine sahipken,  $\varphi_1$  için  $-90^\circ$  ve  $+90^\circ$  bölgesinde düşük enerji alanları sırasıyla -1466.25222 a.u ve -1466.25220 a.u enerjilerine sahiptir. Seçilen dönme açılarına göre, uyarlanmış dönme potansiyel bariyerinden

kaynaklanan en uygun ve uygun olmayan şekiller arasındaki enerji farkı B3LYP/cc-pVDZ için için 40.709 kcal/mol olarak hesaplanmıştır.

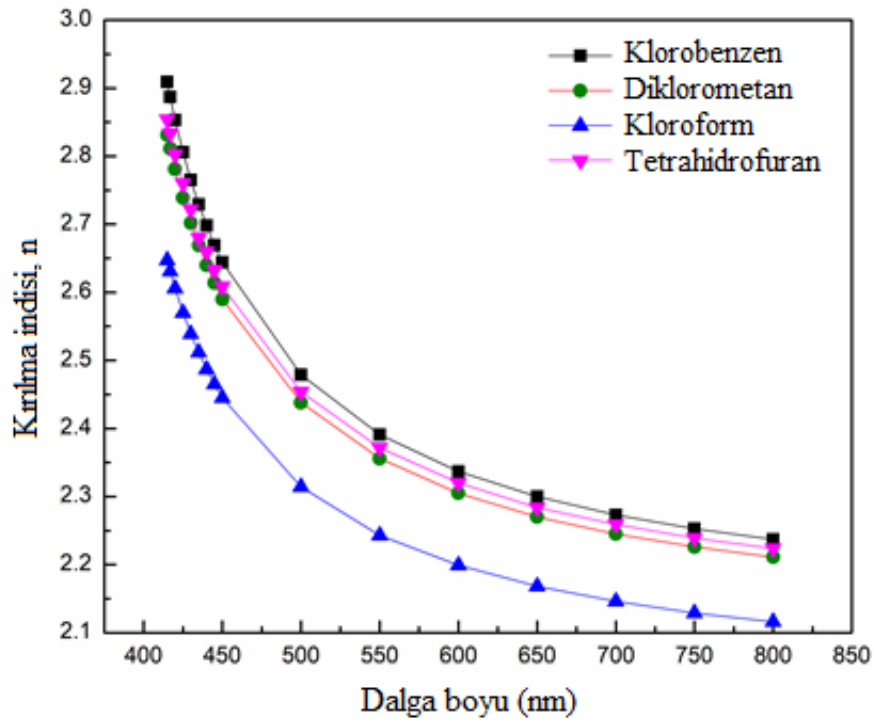
Şekil 5.6’da  $\beta$ -TBADN molekülüne ait 4 minimum enerji noktası gösterilmektedir. Bu noktalardan en düşük enerji yapısı,  $\varphi_1$  ve  $\varphi_2$ ’nin  $+90^\circ$  olduğu syn- $\beta$ -TBADN halidir. Daha yüksek enerjili şekli ise  $\varphi_1$ ’in  $-90^\circ$  ve  $\varphi_2$ ’nin  $+90^\circ$  olduğu anti- $\beta$ -TBADN yapısıdır. Bu iki şekil arasındaki enerji farkı, 0.009 kcal/mol kadar çok küçük bir değerdir.

MP2/6-31G (d, p) seviyesinde daha önce gerçekleştirilen bir çalışmada en düşük enerji konformasyonunun daha önceki halka yapısıyla karşılaştırıldığında naftalen halkalar için  $+90^\circ$ ’de bulunduğu gösterilmiştir [38]. Enerjinin anti ve simetrik şekillerinden bağımsız minimum olacağı beklendiğinden dolayı  $+90^\circ$ ’da sterik etkileşimler minimize edilir.



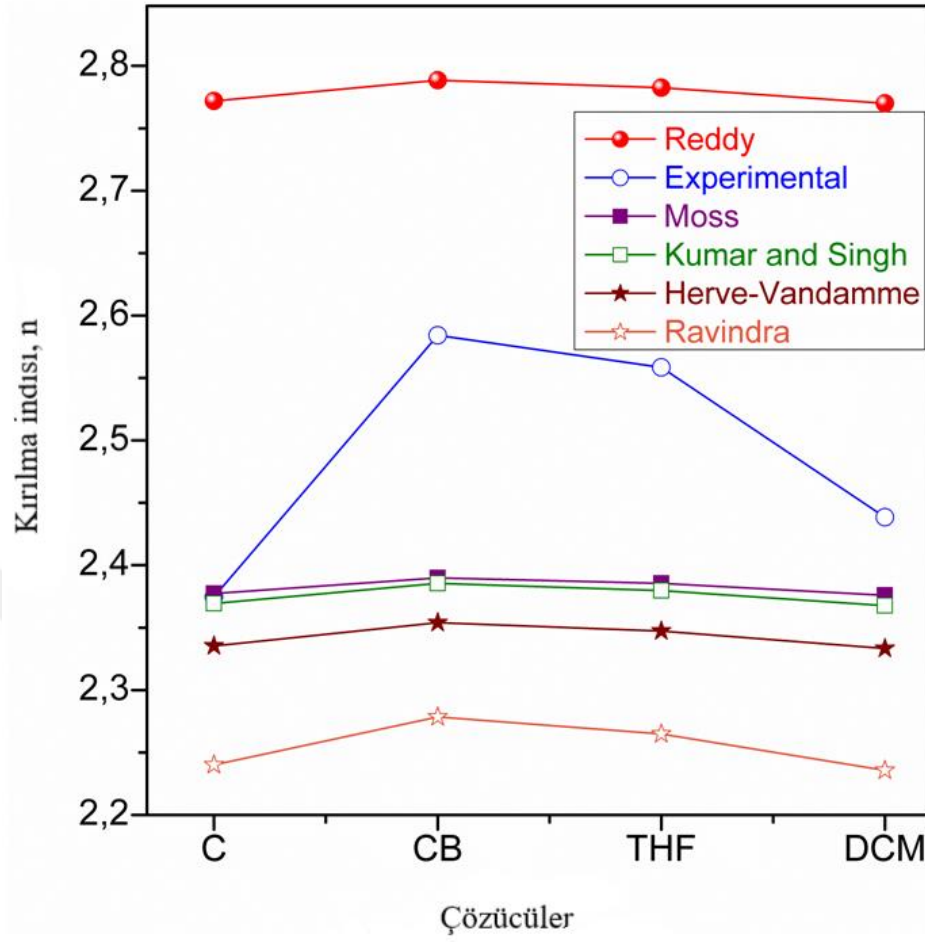
Şekil 5.6. TBADN organik yarıiletkenine ait potansiyel enerji yüzeyi.

Aşağıda yer alan Şekil 5.7’de dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği incelendiğinde TBADN molekülünün kloroform çözücüsü içerisindeki kırılma indisinin diğer çözücülere göre daha düşük olduğu görülmüştür. Kloroform çözücüsünün dielektrik sabiti 4.8 değerindedir ve apolar çözücü grubuna girmektedir. Bu çözücü ortamın dielektrik sabitini düşürmüş ve kendisi gibi apolar olan TBADN molekülü ile moleküller arası etkileşime girmiştir. Böylece molar kırılma ve polarizasyon katsayısı düşmüş buna bağlı olarak da kırılma indisi düşük çıkmıştır.



**Şekil 5.7.** THF, DCM, klorobenzen ve kloroform çözücüler için TBADN yarı iletkeninin dalga boyuna bağlı olarak kırılma indisi.

Şekil 5.8’de Reddy bağıntısından elde edilen kırılma indisi değeri en yüksek iken, Ravindra bağıntısından elde edilen kırılma indisi değeri en düşüktür. Deneysel olarak elde edilen kırılma indisi değeri Reddy ile elde edilen kırılma indisi değeri dışındaki diğer tüm değerlerden yüksek çıkmıştır.



**Şekil 5.8.** Farklı bağıntılardan elde edilen THF, DCM, klorobenzen ve kloroform çözücüler için TBADN yarı iletkeninin kırılma indisi eğrileri.

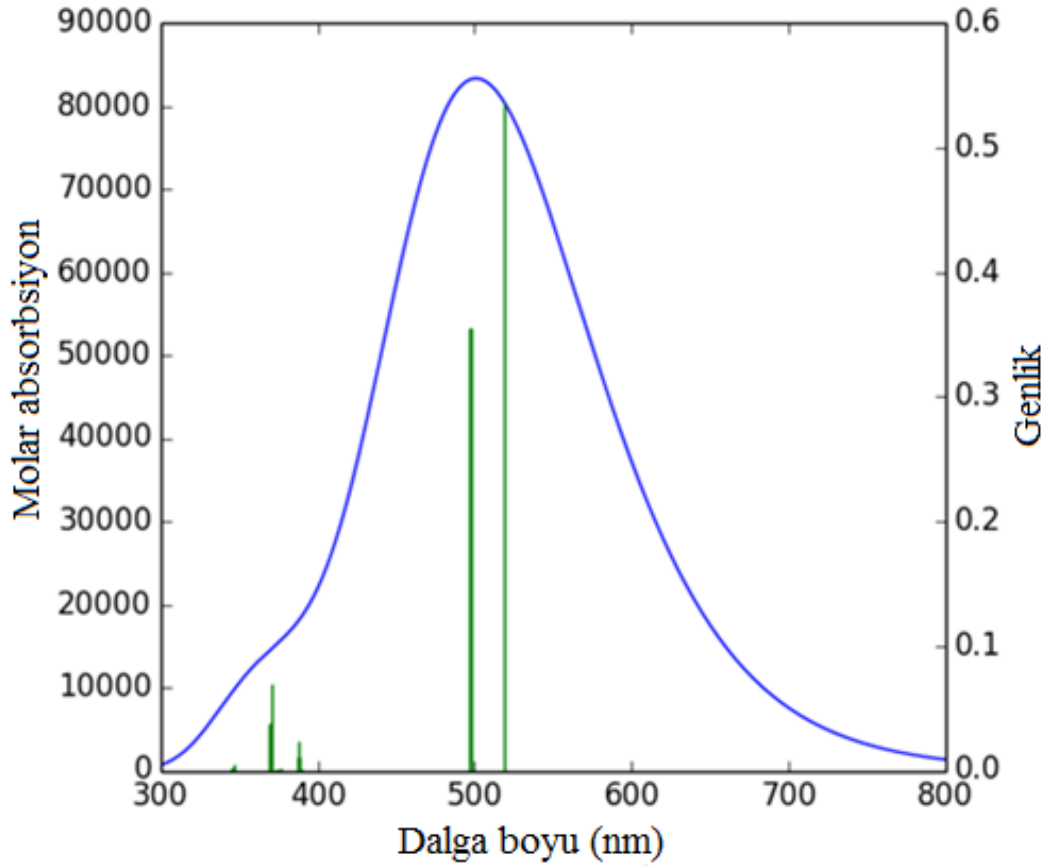
Materyallerin optik iletkenliği ( $\sigma_{op}$ ) ve elektrik iletkenliği ( $\sigma_{elec}$ ) aşağıdaki denklemlerle hesaplanmıştır [39].

$$\sigma_{elec} = \frac{2\lambda\sigma_{op}}{\alpha} \quad (5.1)$$

ve

$$\sigma_{op} = \frac{\alpha nc}{4\pi} \quad (5.2)$$

TBADN molekülünün teorik olarak hesaplanan floresan spektrumu Şekil 5.9’da verilmiştir. Bu hesaplamalar için yarı yükseklikteki tam genişlik (FWHM)  $6000\text{ cm}^{-1}$  ( $0.7439\text{ eV}$ ) olarak alınmıştır. Maksimum yayılma dalga boyu ( $\lambda_{Max}^{Fluo}$ )  $440\text{ nm}$ ’dir. Bu değer daha önce yapılan bir çalışmada deneysel olarak  $445\text{ nm}$  olarak bulundu [40]. Teorik ve deneysel sonuçlar arasındaki  $5\text{ nm}$ ’lik fark TBADN molekülünün DCM çözücüsündeki deneysel yayılma spektrumunda bulunması ve hesaplanan değer gaz fazında olmasından kaynaklanmaktadır. Elde edilen deneysel ve teorik hesaplamaların uyum içerisinde olması CAM-B3LYP fonksiyonunun moleküllerin foto fiziksel özelliklerinin hesaplanması için çok iyi bir seçim olduğunu göstermiştir.



Şekil 5.9. Gaz fazında TBADN yarıiletkeninin teorik olarak hesaplanmış floresan davranışı.

Sonuç olarak, bu tez çalışmasında TBADN molekülü için ele alınan sistemde yapılan hesaplamalar deneysel sonuçlar ve literatür ile karşılaştırıldı. Hesaplanan optik bant aralığı, kırılma indisi, IR spektrumu ve UV spektrumu ayrı ayrı teorik olarak hesaplandı. Bu hesaplamalar sonucu elde edilen verilerin deneysel sonuçlar ve literatürde yer alan çalışmalarla uyum içerisinde olduğu görüldü.



## 6. KAYNAKLAR

- [1] C. Orek, B. Gunduz, O. Kaygili, N. Bulut, "Electronic, optical, and spectroscopic analysis of TBADN organic semiconductor: experiment and theory," *Chem. Phys. Lett.* 678 (2017) 130-138.
- [2] S.K. Tripathy, A. Pattanaik, "Optical and electronic properties of some semiconductors from energy gaps," *Opt. Mater. (Amst)* 53 (2016) 123-133.
- [3] V.A. Shvets, V.N. Kruchinin, V.A. Gritsenko, "Dispersion of the refractive index in high-k dielectrics," *Opt. Spectrosc.* 123 (2017) 728-732
- [4] Q. Wang, H. Aziz, "Poor photo-stability of the organic/LiF/Al contact in organic optoelectronic devices," *Org. Electron. Phys., Mater. Appl.* 12 (2011) 1571-1575
- [5] S. Tao, S. Xu, X. Zhang, "Efficient blue organic light-emitting devices based on novel anthracene derivatives with pronounced thermal stability and excellent film-forming property," *Chem. Phys. Lett.* 429 (2006) 622-627.
- [6] X. Chen, W. Zhu, S. Wang, F. Xu, H. Xu, X. Zhang, B. Wei, X. Li, X. Jiang, Z. Zhang, "Efficient co-doped White organic light-emitting diodes with high color stability and color rendering index," *Displays* 32 (2011).
- [7] S. Tao, Z. Hong, Z. Peng, W. Ju, X. Zhang, P. Wang, S. Wu, S. Lee, "Anthracene derivative for a non-doped blue-emitting organic electroluminescence device with both excellent color purity and high efficiency," *Chem. Phys. Lett.* 397 (2004) 1-4.
- [8] Z. Ding, R. Xing, Q. Fu, D. Ma, Y. Han, "Patterning of pinhole free small molecular organic light-emitting films by ink-jet printing," *Org. Electron. Phys., Mater. Appl.* 12 (2011) 703-709
- [9] J.A. Pople, J.S. Binkley, R. Seeger, "Theoretical Models Incorporating Electron Correlation." *International, Journal of Quantum Chemistry Symposium* (1976) 10, 1.

- [10] R.Krishnan, H.B. Schlegel, J.S. Binkley, J.A. Pople, "Electron Correlation Theories and Their Application to the study of Simple Reaction Potential Surfaces." *International Journal of Quantum Chemistry* (1978) XIV, 545.
- [11] G.D. Purvis, R.J. Bartlett, "A Full Coupled Cluster Singles Doubles Model: The Inclusion Disconnected Triples." *Journal of Chemical Physics* (1982) 76, 1910
- [12] G.E. Scuseria, C.L. Janssen, H.F. Schaefer, "An Efficient Reformulation of the Closed-Shell Coupled Cluster Single and Double Excitation (CCSD) Equations." *Journal of Chemical Physics*, (1988) 89, 7382.
- [13] G.E. Scuseria, H.F. Schaefer, "Is Coupled Cluster Singles and Doubles (CCSD) More Computationally Intensive Than Quadratic Configuration Interaction (QCISD)?" *Journal of Chemical Physics*, (1989) 90, 3700.
- [14] R. Krishnan, M.J. Frisch, J.A. Pople "Contribution of Triple Substitutions to the Electron Correlation Energy in Fourth Order Perturbation Theory." *Journal of Chemical Physics*, (1980) 72, 4244.
- [15] J.A. Pople, R. Seeger, R.Krishnan, "Variational Configuration Interaction Methods and Comparison with Perturbation Theory." *International Journal of Quantum Chemistry: Symposium* (1977) 11, 149.
- [16] Moller, M.S. Plesset, "Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems, *Physical Reviews* (1984) 46, 618.
- [17] R. Krishnan, J.A. Pople, "Approximate fourth-order perturbation theory of the electron correlation energy." *International Journal of Quantum Chemistry* (1978) 14, 91.
- [18] K. Raghavachari, J.A. Pople, E.S. Replogle, ve M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem.* (1990) 94, 5579.
- [19] B.H. Bransden, C.J. Joachain, "Atom ve Molekül Fiziği." (1989).
- [20] F. Jensen, "Introduction to Computational Chemistry." *Wiley* (2007)
- [21] D.A. McQuarrie, "Quantum Chemistry." *Physical Chemistry Series* (1983).
- [22] P. Hohenberg, W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas." *Phys. Rev.* (1964) 136, B864.

- [23] [https://www.astro.ufl.edu/~guzman/ast1002/class\\_notes/Ch2/light.html](https://www.astro.ufl.edu/~guzman/ast1002/class_notes/Ch2/light.html)
- [24] H. Haken, H.C. Wolf, "The Physics of Atoms and Quanta." *Introduction to Experiments and Theory* (2004).
- [25] <https://acikarsiv.ankara.edu.tr>
- [26] <https://slideplayer.biz.tr/slide/3100186>
- [27] A. Stone, "The Theory of Intermolecular Forces." (2013) 10.1093/acprof:oso/9780199672394.001.0001.
- [28] T. Tsuneda, "Density Functional Theory in Quantum Chemistry." (2014) 10.1007/978-4-431-54825-6.
- [29] R. Van Leeuwen, E.J. Baerends, "Exchange-correlation potential with correct asymptotic behaviour." *Phys. Rev. A* 49 (1994) 2421-2431.
- [30] A. Dreuw, J.L. Weisman, M. Head-Gordon, "Long-range charge-transfer excited states in time-dependent density functional theory require non-local exchange". *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 2943-2946.
- [31] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, K. Hirao, "A long-range correction scheme for generalized-gradient-approximation exchange functionals." *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 3540-3544.
- [32] T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy, "A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)." *Chem. Phys. Lett.* 393 (2004) 51-57.
- [33] J. Coates, "Interpretation of infrared spectra, a practical approach." *Encycl. Anal. Chem.* (2000) 10815-10837.
- [34] C. Orek, P. Koparir, M. Koparir, "N-cyclohexyl-2-[5-(4-pyridyl)-4-(p-tolyl)-4H-1,2,4-triazol-3-ylsulfanyl]-acetamide dihydrate: synthesis, experimental, theoretical characterization and biological activities." *Spectrochim. Acta. A Mol. Biomol. Spectrosc.* 97 (2012) 923-934.
- [35] D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley, J.G. Grasselli, "The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic." *Molecules* (1991).

- [36] I. Fleming, "Molecular orbitals and organic chemical reactions." *Ref. Ed.* (2010).
- [37] S. Sagdinc, H. Pir, "Spectroscopic and DFT studies of flurbiprofen as dimer and its Cu(II) and Hg(II) complexes." *Spectrochim. Acta – Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 73 (2009) 181-194.
- [38] P. Raghunath, M.A. Reddy, C. Gouri, K. Bhanuprakash, V.J. Rao, "Electronic properties of anthracene derivatives for blue light emitting electroluminescent layers in organic light emitting diodes: a density functional theory study." *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 1152-1162.
- [39] J.O. Akinlami, I.O. Olateju, "Reflection coefficient and optical conductivity of gallium nitride GaN." *Quant. Electron. Optoelectron.* 15 (2012) 281-284.
- [40] S. Tao, S. Xu, X. Zhang, "Efficient blue organic light-emitting devices based on novel anthracene derivatives with pronounced thermal stability and excellent film-forming property." *Chem. Phys. Lett.* 429 (2006) 622-627.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Faruk Arslan

Doğum Tarihi : 18 / 11 / 1989

Doğum Yeri : Elazığ / Merkez

Yabancı Dil : İngilizce

E-Mail : faruk.arslan5@gmail.com

Telefon : 0 (507) 274 7034

Adres : Nailbey Mah. Gazi Caddesi No:27/F Elazığ

### Eğitim Bilgileri

Lisans : Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü (2007 - 2011)

Yüksek Lisans : Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı (2011 – 2013)

Doktora : Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı (Başlangıç: 2013)