

Teorik Hesaplamalara Örnekler, Nötür ve Yüklü PiroI Oligomerlerin UV/vis Soğurma  
Spektralarını Hesaplayarak, PolipiroIdeki Doping İşleminin Teorik Olarak  
Modellenmesi

Şerife OKUR

**DOKTORA TEZİ**

Kimya Anabilim Dalı

Aralık, 2008

Bu çalışma Bilkent Üniversitesi ve Ulakbim TR-GRİD-NDI tarafından desteklenmiştir.

Examples for Theoretical Calculations and Theoretical Modeling of the Doping Process  
in Polypyrrole by Calculating UV/vis Absorption Spectra of Neutral and Charged

Oligomers

Şerife OKUR

**DOCTORAL DISSERTATION**

Department of Chemistry

December, 2008

This work was supported by Bilkent University and Ulakbim TR-GRID-NGI.

Teorik Hesaplamalara Örnekler, Nötür ve Yüklü Pirool Oligomerlerin UV/vis Soğurma  
Spektralarını Hesaplayarak, Polipiroldeki Doping İşleminin  
Teorik Olarak Modellenmesi

Şerife OKUR

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Kimya Anabilim Dalı  
Organik Kimya Bilim Dalında  
**DOKTORA TEZİ**  
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: 1. Prof. Dr. Cemil Öğretir  
2. Doç. Dr. Ulrike Salzner

Aralık, 2008

## ONAY

Kimya Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Şerife Okur'un DOKTORA tezi olarak hazırladığı "Teorik Hesaplamalara Örnekler, Nötür ve Yüklü Pirool Oligomerlerin UV/vis Soğurma Spektralarını Hesaplayarak, Polipirooldeki Doping İşleminin Teorik Olarak Modellenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

**Danışman** : Prof. Dr. Cemil Öğretir

**İkinci Danışman** : Doç. Dr. Ulrike Salzner

### **Doktora Tez Savunma Jürisi:**

**Üye** : Prof. Dr. Cemil ÖĞRETİR

**Üye** : Doç. Dr. Ulrike SALZNER

**Üye** : Doç. Dr. Fatma KANDEMİRLİ

**Üye** : Yrd.Doç. Dr. Selma YARLIGAN

**Üye** : Yrd.Doç. Dr. Halil BERBER

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

**TEORİK HESAPLAMALARA ÖRNEKLER, NÖTÜR ve YÜKLÜ PİROL  
OLİGOMERLERİN UV/vis SOĞURMA SPEKTRALARINI HESAPLAYARAK,  
POLİPİROLDEKİ DOPİNG İŞLEMİNİN TEORİK OLARAK  
MODELLENMESİ**

**ŞERİFE OKUR**

**ÖZET**

Tezin ilk bölümünde biyolojik ajan olarak çok yararlı olan N-haloamin bileşikleri teorik olarak incelenmiştir. Siklik N-haloamin bileşiklerinde elde edilebilen üç tür N-Cl vardır: imid, amide ve amine. Halojenin serbest bırakılmasına göre kararlılık sıralaması amin>amid>imid şeklinde azaldığı deneysel olarak gösterilmiştir. Bu sıralama B3LYP/6-31+G(d) seviyede, sulu çözelti modeli CPCM ile teorik olarak test edilmiştir. Deneysel ve teorik sonuçlar arasında mükemmel bir uyum gözlenmiştir. Ayrıca, hidantoin halkaları üzerindeki etkisi incelenmiştir.

İkinci bölüm tezin en önemli parçasıdır ve 24 halkaya kadar olan nötür, 1+ ve 2+ yüklü PO'in optimize edilmiş yapıları üzerinde zaman-bağımlı yoğunluk fonksiyonel teori (TDDFT) ile doping boyunca soğurma spektralarındaki değişim araştırılmıştır. Karşıt iyon yokluğunda defoların delokalize olduğu ve karşıt iyonların ilavesiyle lokalizasyonu artırdığı belirlenmiştir. Dikasyonlar için, aynı zincir üzerinde iki polaron şeklinde bulunma, bipolaron şeklinde bulunmaya tercih edilmektedir. Boşluklar arası soğurma, defoların lokalleşmiş ya da lokalleşmemiş olmasına bakmaksızın, yüklü türlerde ortaya çıkmaktadır. Katyon ve dikasyonlar iki alt-bant geçişi verirler. Katyon pikleri dikasyonlardan daha düşük enerjiye sahiptir. Katyonların ilk uyarılma enerjileri ikinci uyarılma enerjilerinden daha düşük salınım kuvvetlerine sahiptir. Dikasyonlar için, ikinci pik birinciden daha zayıftır. Çok uzun oligomerlerde ikinci alt-bant geçişi

ortadan kaybolmakta ve daha yüksek enerjide üçüncü bir geçiş ortaya çıkmaktadır. Kısa oligomerlerin (6-8 halkalı) katyon ve dikatyonları için teorik UV-spektrası PP'ün sırasıyla düşük ve yüksek doping seviyelerde deneysel spektra ile benzerdir. Teorik sonuçlardaki hata yaklaşık 0,4 eV'dir.

Anahtar Kelimeler: Piyol oligomerleri, polipirol, doping, UV-spektra, zaman-bağımlı yoğunluk fonksiyonel teori TDDFT, polaronlar, bipolaronlar.

**EXAMPLES for THEORETICAL CALCULATIONS and THEORETICAL MODELING of the DOPING PROSESS in POLIPYRROLE by CALCULATING UV/vis ABSORPTION SPECTRA of NEUTRAL and CHARGED OLIGOMERS**

**ŞERİFE OKUR**

**SUMMARY**

N-halamine compounds which are very useful on biocidal materials were investigated in the first part of the thesis. There are three N-Cl bonds available in cyclic N-halamine compounds: imide, amide, and amine bonds respectively. The stabilities toward the release of free halogen have been experimentally shown to decrease in order of amine > amide > imide. This generalization has been tested theoretically at the level of the B3LYP/6-31+G(d) by using CPCM aqueous salvation model. Excellent agreement was observed between theoretical and experimental results. It was also investigated that the imide and amide N-halamine bonds stabilities on hydantoin rings.

Changes in absorption spectra during doping of OPs were investigated with TDDFT on optimized structures of neutral, singly, and doubly charged OPs up to 24 rings in second part the most important part of the thesis. In the absence of counterions, defects are delocalized. Counterions however found to the induce localization. For dications two polarons on the same chain are preferred over a bipolaron. Intragap absorptions arise in charged species, no matter whether defects are localized or delocalized. Cations and dications give rise to two sub-band transitions. The cation peaks have lower energies than those of dications. For very long oligomers, the second sub-band absorption vanishes and a third one appears at higher energy. Theoretical UV-spectra for cations and dications of short oligomers (6-8 rings) match experimental

spectra of polypyrrole at low and at high doping levels, respectively. The error in the theoretic results is about 0.4 eV.

Keywords: Pyrrole oligomers, polypyrrole, doping, UV-spectra, time-dependent density functional theory TDDFT, polarons, bipolarons.



## TEŞEKKÜR

Doktora çalışmamı Organik Kimya Anabilim dalında yapmamı destekleyen, Ankara'ya taşınmam nedeniyle doktora devam etmemi sağlayan ve Bilkent Üniversitesinde Doç.Dr. Ulrike SALZNER ile tanışmama vesile olan I.Danışmanım Prof.Dr. Cemil ÖĞRETİR'e çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarına, danışmanlık ederek, beni yönlendiren ve her türlü desteği sağlayan, örnek aldığım, bana yeni bir vizyon kazandıran, bilimsel çalışma yapabilme özgüveni ve bilgisini veren II.Danışmanım, Doç.Dr. Ulrike SALZNER'e, Bilkent Üniversitesinde çalışmamı, her türlü imkanlarımdan yararlanmamı sağlayan, çalışma prensibiyle örnek aldığım, Prof.Dr. Şefik SÜZER'e sonsuz teşekkür ederim.

Tezimi okuyup değerlendiren, jüri üyeliğimi yapan, önerileriyle teze değer katan Doç.Dr. Fatma KANDEMİRLİ, Yrd.Doç.Dr. Selma YARLIGAN ve Yrd. Doç.Dr. Halil BERBER'e, Yrd. Doç.Dr. Taner ASLAN'A çok teşekkür ederim.

Bilkent'e gittiğim ilk günden bu yana yanımda olan, manevi desteklerini hiç esirgemeyen, can dostlarım Emine YİĞİT ve İlknur TUNÇ'a, savunma sınavım sırasında yanımda olan, karşılaştığım zorluklarda serin kanlı tavrı cana yakınlığı ile beni rahatlatan değerli insan Arie RUDER'e, fikirlerine çok inandığım, güvendiğim Anadolu Üniversitesinde Doç.Dr. Adnan ve Doç.Dr. Safa ÖZCAN çiftine çok teşekkür ederim.

Doktora çalışmam ve tüm hayatım boyunca, maddi-manevi desteklerini eksik etmeyen, her an umut veren tavırlarıyla yanımda olan, başta sevgili eşim Ahmet OKUR, kayıt yenileme dahil tüm resmi işlemlerimi takip eden ve tamamlayan, bu çalışmanın her adımında benimle olan canım ağabeyim Aydoğan TETİK'e, ulu önder Atatürk'ün "Muhtaç olduğun kudret, damarlarındaki asil kanda mevcuttur" sözünü yaşam prensibi edinmemi sağlayan babam A.Haydar TETİK'e, tez yazım ve düzeltmelerimde oğlum ve tüm diğer sorumluluklarımla ilgilenen annem Aliye, ablam Aysel ve Emine'ye, eniştem Nuri GENÇ'e, varlıklarıyla yaşam kaynağım olan, geleceğimin güvenceleri yeğenlerim Aytaç, Özge, I.Aytekin, II. Aytekin'e, zamanından aldığım her an için üzüldüğüm her şeyim, canım biricik oğlum III. Aytekin'e çok teşekkür ediyorum. İyi ki varsınız, yaşamımdaki en önemli şansım sizlersiniz. Sizleri çok seviyorum...

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
<b>ÖZET</b> .....	v
<b>SUMMARY</b> .....	vii
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	ix
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	x
<b>ŞEKİLLER İZİNİ</b> .....	xiii
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	xvii
<b>SİMGELER ve KISALTMALAR İZİNİ</b> .....	xviii
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. İLETKEN POLİMERLERİN İNCELENMESİNDE KULLANILAN KUANTUM KİMYASAL YÖNTEMLER</b> .....	<b>3</b>
2.1. Moleküler Mekanik Yöntem.....	3
2.2. Yarı Deneysel Moleküler Orbital Yöntemleri.....	4
2.3. <i>Ab initio</i> Moleküler Orbital Yöntemleri.....	4
2.4. Moleküler geometrinin programa tanıtılması.....	7
2.5. Moleküllerin Elektronik Yapısının Hesaplanmasında Temel Yaklaşımlar.....	8
2.5.1. Born-Oppenheimer yaklaşımı Born-Oppenheimer yaklaşımı.....	9
2.5.2. Tek elektron yaklaşımı.....	10
2.5.3. Atom orbitallerinin lineer kombinasyonu (LCAO=Linear Combination of Atomic Orbitals) yaklaşımı Combination of Atomic Orbitals) yaklaşımı.....	11
2.6. Kuantum Kimyasal Hesaplamalarda Solvent Etkisi.....	12
2.7. Moleküler Orbitalerin Oluşturulmasında Kullanılan Temel Setler.....	13
2.7.1. Minimal temel setler.....	14
2.7.2. Split valance temel setler.....	15

2.7.3. Polarize temel setler.....	16
2.7.4. Difüz fonksiyonlar.....	17
2.8. Elektronik Yapı Yöntemleri-Teori Düzeyi.....	18
2.8.1. Hartree-Fock teori.....	18
2.8.2. Møller -Plesset pertürbasyon teori.....	20
2.8.3. Yoğunluk fonksiyon teorisi ( Density Functional Theory).....	22
2.8.3.1. Yoğunluk fonksiyonel teorisinin uygulamaları.....	25
2.9. Gaussian'03 Programı İçin Genel Bilgiler.....	26
2.9.1. Açık ve kapalı kabuk seçimi.....	26
<b>3. TEORİK HESAPLAMANIN FARKLI ALANLARDA KULLANIMI.....</b>	<b>28</b>
3.1. Biocidal madde ve kullanım amacı.....	28
3.2. Yapılan Hesaplamalar.....	31
3.3. Sonuç ve Tartışma.....	35
3.4. Genel Sonuçlar ve Değerlendirme.....	37
<b>4. İLETKEN ORGANİK POLİMERLER.....</b>	<b>38</b>
4.1. İletken Organik Polimerlerin Keşfi ve Geliştirilmesi.....	38
4.2. Organik Polimerlerde İletkenlik.....	40
4.3. Dopingle Polimer Zinciri Üzerinde Oluşan Yükün Doğal Yapısı.....	44
<b>5. 1. Pirol Oligomerlerin Optimizasyon ve Uyarılma Enerji</b>	
<b>Hesaplamalarında Kullanılan Yöntemler.....</b>	<b>45</b>
<b>2.Ultraviyole(morötesi)/Görünür Bölge Moleküler Soğurma</b>	
<b>Spektroskopisi.....</b>	<b>47</b>
<b>6. SONUÇLAR.....</b>	<b>52</b>
6.1. Nötür Oligomerler.....	52
6.2. Katyonlar.....	55
6.3. Dikasyonlar.....	65

<b>7. TARTIŞMA.....</b>	<b>75</b>
7.1. Sonuçlardaki kesinlik.....	75
7.2. Pırol Oligomerleri ve Polipirol Verilerinin Analizi.....	78
7.3. Tiofen Oligomerleri ile Pırol Oligomerlerinin Karşılaştırılması.....	81
7.4. Polaronların bipolaronlara olan göreceli kararlılıkları.....	83
7.5. Genel Sonuç ve Değerlendirmeler.....	86
<b>8. YAYINLAR.....</b>	<b>88</b>
<b>7. ÖNERİLER.....</b>	<b>88</b>
<b>8. KAYNAKLAR.....</b>	<b>89</b>

## **ÖZGEÇMİŞ**

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Açık-kabuk ve kapalı-kabuk modellerinde elektronların orbitallere yerleşimi.....	27
3.1. Hesaplamalarda kullanılan bileşiklerin yapıları ve substitüentleri.....	30
3.2. A3 ve A3-i moleküllerinin B3LYP/6-31+G(d) temel seviyede minimize edilmiş yapıları.....	36
3.3. A3 ve A3-i moleküllerinin B3LYP/6-31+G(d) temel seviyede minimize edilmiş yapıları.....	36
3.4. A3 ve A3-i moleküllerinin B3LYP/6-31+G(d) temel seviyede minimize edilmiş yapıları.....	37
4.1. Polaron, soliton ve soliton-antisoliton çifti.....	41
4.2. PP'de doping sonrası oluşan quinoid yapı, oluşan polaron ve bipolaronlar.....	42
4.3. PA dejenere organik polimer, PT ve PP heterosiklik organik polimerler.....	43
4.4. İletken polimerlerde uyarılma.....	44
5.1. Bir sigma orbitalinin yük yoğunluğunun bağ eksenini çevresindeki görünümü.....	48
5.2. Organik Moleküllerdeki olası altı tür elektronik geçiş.....	49
5.3. Organik Moleküllerdeki olası altı tür elektronik geçişin şematik gösterimi.....	49

## ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.4. Ultraviyole (morötesi) / Görünür Bölge Moleküler Soğurma spektroskopisi.....	51
6.1. Nötür pirol oligomerlerinin teorik ve deneysel uyarılma enerjileri.....	53
6.2. 19P-Cl <sub>3</sub> 'ün optimize edilmiş yapısı.....	55
6.3. Nötür forma kıyasla 19-P <sup>+</sup> kasyonu (mavi eş kenar dörtgen) ve 19-PCl <sub>3</sub> kompleksindeki (pembe kare) bağ uzunluklarındaki değişim. Bağ uzunlukları değişimi zincir sonundan başlayarak C-C ve C=C bağlarını göstermektedir.....	57
6.4. 19P <sup>+</sup> //19P-Cl <sub>3</sub> kompleks ana iskeletindeki, 19P <sup>+</sup> kasyonundaki ve 19P-Cl <sub>3</sub> kompleksindeki pozitif yük dağılımı. Halka numaralanması zincir sonundan başlanarak uçlara doğru devam etmiştir.....	58
6.5. Pariser yöntemi ile karakterize edilmiş uyarılmış durumların şematize gösterimi.....	60
6.6. TDB3P86-%30 seviyesindeki 2P <sup>+</sup> 'den 8P <sup>+</sup> 'ye kadar olan oligomerlerin çubuk spektrası.....	60
6.7. TDB3P86-%30 seviyesindeki 8P <sup>+</sup> 'den 16P <sup>+</sup> 'ye olan oligomerlerin çubuk spektrası.....	61
6.8. 2P <sup>+</sup> 'den 16P <sup>+</sup> 'ye oligomerler için ilk üç soğurma enerjilerinin gelişimi.....	62
6.9. 2P <sup>+</sup> 'den 16P <sup>+</sup> 'ye ilk üç izinli singlet geçişlerinin salınım kuvvetlerinin değişimi. 9P <sup>+</sup> ve 10P <sup>+</sup> 'nin birbirine yakın uzanan, E3 ve E4 piklerinin salınım kuvvetleri de grafiğe (f) eklenmiştir.....	62

## ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.10. TDB3P86-%30 seviyede $13P^+$ katyonundaki üç güçlü alt bant geçişlerine elektronik konfigürasyonların katkısı. Aralıklara yakın sayılar geçişlerin katkı oranlarını göstermektedir. $\pi$ -elektron enerji seviyeleri $\pi$ - seviyelerine göre sağda gösterilmiştir.....	63
6.11. $13P^+$ 'nin 3 - 2' Arasındaki Molekül Orbitaller.....	64
6.12. TDB3P86-%30 seviyede $13P-Cl_3$ kompleksindeki dört güçlü alt bant geçişlerine elektronik konfigürasyonların katkısı. Aralıklara yakın sayılar geçişlerin katkı oranlarını göstermektedir. $\pi$ -elektron enerji seviyeleri, $\pi$ - seviyelerine göre sağda gösterilmiştir.....	65
6.13. $16P^{2+}$ dikatyonunun açık-kabuk (open-shell) triplet ile singlet durumu arasındaki bağ uzunlukları değişimi.....	67
6.14. Nötür $16P$ 'ye kıyasla, $16P^{2+}$ 'daki singlet ve biradikal kapalı-kabuk ve açık kabuktaki geometrik değişim.....	68
6.15. $12P-(Cl_3)_2$ 'nin oluşturduğu polaron ve bipolaron çiftindeki geometrik bozunmalar.....	68
6.16. Geometrik bozukluklar gibi polaron- ve bipolaron- oluşturacak $12P-2Cl_3$ 'ün optimize edilmiş yapıları.....	70
6.17. $2P^{2+}-16P^{2+}$ dikatyonların kapalı-kabuk TDB3P86-%30 uyarılma enerjileri.....	72

**ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)**

<b><u>Sekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
6.18. TDB3P86-%30 seviyede $4P^{2+}$ - $16P^{2+}$ 'nin açık-kabuk uyarılma enerjileri.....	72
6.19. Kapalı-kabuk ve açık-kabuk dikasyonların TDB3P86-%30 uyarılma enerjileri.....	73
6.20. Oligopirol mono- ve dikasyonlarının uyarılma enerjilerinin kıyaslanması.....	74
7.1. 8P (TDHF), $8P^+$ ve $8P^{2+}$ (TDB3P86-%30) için soğurma pikleri.....	81
7.2. 2-19 halkalı oligotiofen ve oligopirol katyonlar için TDB3B86-%30 alt-bant geçişleri.....	83
7.3. 2P-19P'nin birinci ve ikinci iyonlaşma enerjileri.....	87



## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Farklı N-halomin bileşiklerinin çözeltilerdeki ayrışma sabitleri.....	29
3.2. H, T, A ve B bileşiklerinin toplam enerji, entalpi (Hartree) ve Gibbs serbest enerji (kcal/mol) değerleri.....	32
3.3. B3LYP/6-31+G(d) seviyede, seçilmiş örnek reaksiyonların çözeltilerde ve gaz fazdaki Gibbs serbest enerjileri, kcal/mol.....	33
4.1. Poliasetilen, Polipirol ve Politiöfen için iletkenlik değerleri.....	39
6.1. Gaz fazdaki düzlemsel pirol oligomerlerin TDHF/CEP-31G*, TDB3P86-%30/CEP-31G*, ve TDBP86/CEP-31G*'deki eV olarak uyarılma enerjileri, çözeltilerdeki deneysel $\epsilon_{\max}$ değerleriyle karşılaştırılmıştır.....	54
6.2. Nötür P, 19-P <sup>+</sup> katyonu ve 19-P Cl <sub>3</sub> kompleksindeki bağ uzunlukları, Å. Bağ uzunlukları zincir sonundan başlayarak sırasıyla C-C ve C=C bağ uzunlukları değerlerini göstermektedir.....	57
6.3. Pirol katyonlarının TDB3P86-30%/CEP-31G* seviyedeki uyarılma enerjileri, (eV) ve salınım kuvvetleri (f). Nötür türlerin TDHF bant boşluğu üzerindeki tüm geçişleri ve salınım kuvvetlerinin 0,25 üzerindeki tüm değerleri Çizelge 6.3'e dahil edilmiştir.....	59
6.4. 16P <sup>2+</sup> dikatyonunun triplet ve singlet durumundaki bağ uzunlukları, Å.....	66
6.5. 2P'den 16P'ye kadar dikatyonların singlet (kapalı-kabuk) ve biradikal (açık-kabuk) durumlarındaki TDB3P86-%30 uyarılma enerjileri, (eV).....	71
7.1. PP ve OP üzerindeki deneysel UV verileri, (eV) .....	80

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
$\nabla^2$	Laplace işlemcisi
$h$	Planck sabiti
$V$	Potansiyel alan
$ \psi ^2$	Olası yoğunluk
$\Delta_{rjk}$	İki tanecik arasındaki uzaklık
$e_j$	$j$ taneciklerinin yükleri
$e_k$	$k$ taneciklerinin yükleri
$-e$	Bir elektron için yük
$Z_e$	Bir çekirdek için yük
$Z$	Atom numarası
$eV$	elektron volt
$H$	Hamiltonian Operatörü (İşlemcisi)
$\Psi$	Dalga fonksiyonu
$E$	Enerji
$E_g$	Band gap (Bant boşluğu)
$E_0$	Molekülün en düşük enerjisi
$\phi$	Normalize edilmiş dalga fonksiyonu
$\varepsilon$	Dielektrik sabiti
$x_1, y_1, z_1$	Elektronun kartezyen koordinatları
$\alpha$	Spin yukarı durumundaki elektronlar için yörüngeler
$\beta$	Spin aşağı durumundaki elektronlar için yörüngeler
$\Delta G$	Gibbs Serbest Enerjisi (kcal/mol)
$f$	Salınım kuvveti
$E_n$	Uyarılma Enerjisi ( $n=1,2,3\dots$ )
$\langle S^2 \rangle$	Spin işlemcisi

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ (Devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
COP	Conducting Organic Polymers (İletken Organik Polimerler)
SN	Sülfür nitrit
PA	Poli Asetilen
PT	Poli Tiofen
PP	Poli Pirool
CB	Conducting Band (İletme bantı)
VB	Valance Band (Valans bantı)
UV	Ultra Viole (mor ötesi)
Vis	Visible (görünür)
HOMO	High Occupied Moleculer Orbital (En yüksek dolu moleküler orbital)
LUMO	Low Unoccupied Moleculer Orbital (En yüksek dolu moleküler orbital)
DFT	Density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyonel Teori)
HF	Hartree Fock Theory (Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi)
B3LYP	Becke tipi 3-parametrelili Yoğunluk Fonksiyon Teorisi
LYP	Lee-Yang-Parr korelasyon modelini
GVB	Genelleştirilmiş Valans Bağ
CC	Coupled Cluster Teorisi (Eşleşmiş Küme )
MPn	Møller-Plesset Pertürbasyon Teori (n=2,3... düzeltme derecesi)
STO	Slater Tipi Orbitaller
3G	3 Gaussian fonksiyonunun doğrusal bileşimi

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ (Devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
LDA	Local Density Approximation (Lokal yoğunluk yaklaşımı)
VWN	Vosko, Wilk, ve Nissair local korelasyon fonksiyoneli
SCF	Self Consistent Field (Kendi içinde uyumlu alan)
MO	Moleküler Orbital
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals (Atom orbitallerinin lineer-doğrusal kombinasyonu)
UHF	Unrestricted Hartree Fock (Sınırlandırılmamış Hartree Fock Hartree Fock)
RHF	Restricted Hartree Fock (Sınırlandırılmış Hartree Fock)
OS	Open-Shell (Açık-kabuk)
CS	Closed-Shell (Kapalı-kabuk)
U	Unrestricted (Sınırlandırılmış)
R	Restricted (Sınırlandırılmamış)
DMH	5,5-Dimetilhidantoin
TMIO	2,2,5,5-Tetrametilimidazolidinon
TTDD	7,7,9,9-Tetrametil-1,3,8-triazospiro[4,5]dekan-2,4-dion
ZP	Zero Point (Sıfır Noktası)
CPCM	Conductor-like Polarizable Continuum Model (Çözücü etkisi için hesaplama modeli)
PP	Polipirol
PT	Politiofen
P	Pirol
P <sup>+</sup>	Pirol mono katyon
P <sup>2+</sup>	Pirol dikatyon

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ (Devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
AO	Atomik Orbital
MO	Moleküler Orbital
OP	Oligo pirol
OT	Oligo tiofen
CEP Potential)	Stçifts-Basch-Krauss Psedo Potential (Core Electron (Stçifts-Basch-Krauss yalancı potansiyel)
P86	Perdew'in 86 korelasyon fonksiyonu
%30	%30 Hartree-Fock Exchange
TDHF	Time Dependent Hartree Fock Theory (Zaman bağımsız Hartree Fock teori)
TDDFT	Time Dependent Density Functional Theory (Zaman bağımsız yoğunluk fonksiyonel teori)
PCM	Polarized Continuum Model (Çözücü etkisi için hesaplama modeli)
ESR	Electron Paramagnetic Resonance (Elektron Paramanyetik Rezonans)
CI	Configuration Interaction (Konfigürasyon Etkileşimi)
BLA	Bond Lenght Alternation (Bağ uzunluğu değişimi)
IP1	Birinci İyonlaşma Potansiyeli
IP2	İkinci İyonlaşma Potansiyeli

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Teorik kimyasal hesaplamalar, gelişen bilgisayar teknolojisi, kullanılan temel setlerin farklı yaklaşımlarla güvenilir sonuçlar vermesi, deneysel çalışmalara ışık tutan veriler elde edilebilmesi, zaman-enerji ve düşük maliyet gibi avantajları açısından her geçen gün önem kazanmaktadır. Doğru temel setlerin seçilmesiyle deneysel sonuçlarla oldukça iyi uyumlu sonuçlar elde edilmektedir. Bu veriler ışığında başlama aşamasında deneylerde kullanılacak reaktant ve ortam şartları belirlenebilir. Başka bir açıdan da ifade dileyebilir. Başlanmış deneylerin hangi yönde devam edebileceği konusunda da öngörü sahibi olmak bilimsel açıdan ve her açıdan önemli olan zaman-enerji kazanımını artıracaktır. Özellikle de tehlikeli kimyasallarla çalışan araştırmacıların sonuç alınamayacak bir işlemi uzatmadan daha fazla tehlikeye girmeden yönlendirmesini sağlayacaktır.

Teorik kimyasal hesaplamaların farklı kullanımına örnek vermek amacıyla tezin küçük bir bölümünü oluşturan hesaplamalar Bölüm 4'te verilmiştir. Buradaki çalışmada sudaki zararlı mikroorganizmaları yok etmek amacıyla deneysel olarak sentezlenen biocidal maddelerin (N-haloaminler) gaz ve çözeltideki yüksek seviye teorik hesaplamaları yapılmıştır. Elde edilen termodinamik veriler kullanılarak bileşiklerin kararlılıkları sıralanmıştır. N-haloaminlere halka sayısı farklı substitüent etkisi aynı teorik seviyede araştırılmıştır. Kısaca, N-haloamin kararlılığında önemli rol oynayan etmenlerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Tüm veriler deneysel sonuçlarla karşılaştırılmış ve aralarındaki uyum ve birbirini destekleyen sonuçlar belirtilmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümü olan iletken organik polimerler, tezin temel konusunu oluşturmaktadır. Dolayısıyla da daha kapsamlı araştırılmıştır ve hesaplamalar ve ayrıntıları Bölüm 5, 6 ve 7'de açıklanmıştır. İletken organik polimerler yeni ama bir o kadar da önemli bir araştırma konusudur. Organik polimerler bilindiği üzere yalıtkan

materyallerdir ve aşağıda ayrıntılı bir şekilde anlatılacak olan yöntemlerle kolayca iletken hale getirilebilir. İletkenlik doğaları metallere farklıdır. Gerek deneysel çalışmalar gerekse teorik hesaplamalar iletken polimerlerdeki iletkenliği aydınlatmak amacıyla yapılmaktadır ve iletkenliğin, oluşan yeni bantlarda geçiş yapan elektronlarla olduğu kabul edilmektedir. Ancak hem deneysel çalışmalar hem de yüksek seviye teorik hesaplamalar alt bant geçişlerinin doğası hakkındaki açıklamaların yetersizliğini vurgulamaktadır. Alt bant geçişlerinin aydınlatılması açısından yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) ve ab-initio yöntemlerin uygulanması, iletken organik polimerlerin optik özelliklerinin aydınlatılması açısından çok önemli öngörüler sağlamıştır.

Bu çalışmadaki amaç, elektronik yapı ve geometriler üzerine doping etkisini; dejenere olmayan temel seviyelere sahip polipirol ve pirol oligomerlerinin nötür, mono- ve dikasyon türlerinin UV-vis spektrumları üzerindeki geometrik değişimlerin etkisini araştırmaktır. Elde edilen veriler deneysel sonuçlarla karşılaştırılarak yeni öngörüler sunulmuştur. Ayrıca karışık iyon varlığında pirol oligomerlerinin detaylı incelemeleri de yapılmıştır. Yapısal benzerliği ve üzerinde yapılmış pek çok çalışma olan politiofen ve tiofen oligomerleri ile de sonuçlar karşılaştırılmıştır. Daha önceden bulunmuş ve uzun konjuge katyonların uyarılma enerjileri hesaplamalarında uygun teorik seviyeler kullanılmıştır. Örneğin açık-kabuk sistemler için iyi sonuçlar veren zaman bağımsız yoğunluk fonksiyonel teori (TDDFT) kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir.

İletken organik polimerler, ışık yayan diyotlar, güneş hücreleri, yüklerin taşınmasının teorik modellenmesi ve uyarılma gibi alanlarda yoğun şekilde kullanılmaktadır. Yeni gelişen ve gittikçe de yaygınlaşan nanoteknoloji alanında aletlerin nano boyutunda küçültülmesi konularında polimer zincirlerinin fiziksel-kimyasal özellikleri ile elektronik ve optik özellikler arasında yakın bir ilişki vardır. Bu açıdan da iletken polimerler üzerinde çalışmaların yoğunlaştırılması önemlidir. Polimer zincirleri üzerinde yapılan teorik hesaplamalar bu özelliklerin anlaşılmasında büyük katkı sağlamıştır.

## BÖLÜM 2

### TEORİK HESAPLAMALARDA KULLANILAN KUANTUM KİMYASAL YÖNTEMLER

Kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri Schrödinger denkleminin çözümüne dayanır.

$$H\psi = E\psi$$

Ancak, en küçük sistemlerin dışında Schrödinger denkleminin tam çözümü mümkün değildir. Dolayısıyla problemler çeşitli yaklaşımlar ile çözülmeye çalışılır. Elektronik yapı yöntemleri, denklemin çözümü için kullanılan değişik matematiksel yaklaşımlarla tanımlanırlar.

#### 2.1. Moleküler Mekanik Yöntem

Bir molekül yarı deneysel yöntemler kullanılmıyacak kadar büyük ise çözüm için Moleküler Mekanik Yöntemi kullanılabilir. Bu yöntemde, bir bileşiğin toplam enerjisinin bulunması için, dalga fonksiyonunun bilgisayarla hesaplanmasına gerek kalmadan, basit cebirsel açılımlar kullanır (Hinchliffe 1997). Enerji açılımı, bağ gerilmesi, açılma, hidrojen bağı gibi moleküller arası kuvvetlerle ilgili enerjiyi tanımlamak için harmonik osilatör denklemleri gibi klasik basit denklemlerden oluşur. Bu denklemlerdeki sabitlerin tümü deneysel verilerden veya *ab initio* hesaplamalarından elde edilmelidir.

Moleküler mekaniğin avantajı, çok büyük moleküllerin modelleştirilmesine olanak sağlayabilmesidir. Dezavantajı ise bazı kimyasal özellikleri örneğin uyarılmış elektronik durumlarla ilgili hesaplamaları içermemesidir.



## 2.2. Yarı Deneysel Moleküler Orbital Yöntemleri

MOPAC, HyperChem ve Gaussian gibi programların içinde yer alan AM1, MNDO, MINDO, PM3 gibi, "Yarı deneysel Yöntemler" de hesaplamaları basitleştirmek için deneysel bilgilerden elde edilen parametreler kullanılır. İncelenen sistem tipi için uygun parametreler bulunduğu, Schrödinger denkleminin yaklaşık bir çözümü yapılı.

Hesaplamalarda yapılan yaklaşımlar sonucu doğacak hataları düzeltmek ve elde edilen sonucun deneysel sonuçlarla mümkün olduğunca uyuşması için, hesaplama değerleri parametrize edilir.

Yarı deneysel Moleküler Orbital (MO) yöntemlerinde *ab initio* yöntemlerden farklı olarak, Fock matrisini oluşturan iki elektron integrallerinin büyük bir kısmı ihmal edilir (Hinchliffe 1997). Hesaplamalarda sadece valans elektronları dikkate alınır ve temel fonksiyonlar Slater tipi orbitallerle tanımlanır. Bu yöntemler çok büyük moleküllere uygulanır, genellikle büyük sistemlerde *ab initio* veya DFT (Yoğunluk Fonksiyonel Teori) optimizasyonları için başlangıç yapısını oluşturmada kullanılır. Bir molekülün, moleküler orbitalleri, atomik yükleri ve titreşim modları gibi kalitatif bilgilerini elde etmekte ve ayrıca konformasyon ve süstitüent etkilerinde enerjinin öngörülmesinde kullanılabilir (Frisch, Nielsen et al. 2000). Kristal yapıların incelenmesinde deneysel X-Ray yapılarına uyumlu geometriler elde edilmesinde ve yapı-aktivite ilişkilerinin incelenmesinde kullanılabilir (Yenikaya, Ogretir et al. 2004).

## 2.3. *Ab initio* Moleküler Orbital Yöntemleri

*Ab initio* terimi latin kökenli olup "*Başlangıçtan Beri*" anlamındadır. Schrödinger denkleminin yazılarak çözülmesine dayanır. Bu hesaplamalar, deneysel parametre içermeyen doğrudan teorik prensiplerden türetilmiştir (Hinchliffe 1997).

*Ab initio* hesaplamalarının en yaygın tipi, Hartree Fock hesaplamaları diye adlandırılan merkezi alan yaklaşıklığıdır. Bu yaklaşırmada, Coulomb elektron-elektron

itmesi başlangıçta hesaplamalara özellikle alınmaz. Bu itmenin net etkisi daha sonra düzeltme olarak hesaba katılmaktadır. *Ab initio* hesaplamaları varyasyonel bir hesaplama türüdür. Bu nedenle hesaplanan yaklaşık enerji değeri, gerçek enerji değerine eşit veya gerçek enerji değerinden daha büyüktür. HF hesaplamalarında ikinci yaklaştırma, dalga fonksiyonun, tek elektronlu sistemler için hesaplanmış fonksiyonlarla, tanımlanma zorunluluğudur.

En sık kullanılan fonksiyonlar, Slater tipi orbitaller veya Gaussian tipi orbitallerin lineer kombinasyonudur (doğrusal toplamı). Dalga fonksiyonu, atomik orbitallerin lineer kombinasyonlarından veya daha sık olarak kullanılan temel fonksiyonların lineer kombinasyonlarından oluşturulmuştur. Bu yaklaşımlar nedeniyle çoğu HF hesaplamaları HF limitinden daha büyük bir enerji değeri verir. *Ab initio* hesaplamalarında kullanılan temel fonksiyonlar STO-3G veya 6-31G\*\* gibi kısaltmalarla gösterilir.

Birçok *ab initio* hesaplamaları, HF hesaplamalarıyla başlar, daha sonra korelasyon olarak adlandırılan elektron-elektron itmesini hesaba katan düzeltmelerle devam eder. Bu korelasyon yöntemlerinin bazıları, Møller-Plesset Pertürbasyon Teori (MPn, n burada düzeltme derecesidir), Genelleştirilmiş Valans Bağ (GVB) yöntemi, Coupled Cluster Teorisi (CC) dir. Bu yöntemlerin hepsi düzeltme hesaplarını içerir.

Yarı deneysel ve *ab initio* yöntemler, hesaplama süresi ve sonucun kesinliği ölçütleri ile birbirlerinden farklıdır. Yarı-deneysel hesaplar göreceli olarak daha ucuzdur ve iyi parametre kümelerinin olduğu sistemler için yeterli yaklaşıklıkla enerji değerini hesaplarlar. *Ab initio* hesaplamalar ise birçok sistem için yüksek kalitede sayısal sonuçlar sağlar (Foresman and Frish 1996; Atkins and Friedman 1997).

Bir moleküler sistemin durumu zamandan bağımsız Schrödinger eşitliği ile verilebilir. Üç boyutlu uzayda,  $V(x,y,z)$  potansiyel alanı içinde hareket eden m kütleli bir tanecik için zamandan bağımsız Schrödinger eşitliği şu şekilde yazılabilir.

$$\left\{ \frac{-h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V(x, y, z) \right\} \Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z) \quad (2.1)$$

Burada  $\nabla^2$  Laplace işlemcisidir ve üç boyutlu uzayda,

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2.2)$$

şeklinde tanımlanır.

Bu eşitlikte  $\psi$  taneciğin dalga fonksiyonu,  $m$  taneciğin kütlesi,  $h$  Planck sabiti ve  $V$  taneciğin hareket ettiği potansiyel alandır.  $|\psi|^2$  tanecikler için olası yoğunluk olarak tanımlanır. Bu nedenle  $\psi$ 'nin normalize olması gerekir. Eğer tüm uzayda integre edilecek olursa, olasılık tanecik sayısını verir.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |C\psi|^2 d\tau = n \quad (2.3)$$

Molekül gibi tanecik topluluğu Schrödinger eşitliğinden pek farklı değildir. Moleküler bir sistem için  $\psi$ , molekül içindeki elektron (F) ve çekirdeğin ( $\vec{R}$ ) konumlarının bir fonksiyonudur. Bu semboller, her bir taneciğin konumunu tanımlayan bileşen vektörler setinin kısaltmalarıdır. Hamiltonian, kinetik enerji işlemcisi ve potansiyel enerji işlemcisinin toplamıdır.

$$H = T + V \quad (2.4)$$

Kinetik enerji işlemcisi, moleküldeki tüm tanecikler için,

$$T = -\frac{h^2}{8\pi^2} \sum_k \frac{1}{m_k} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (2.5)$$

şeklinde ifade edilir. Potansiyel enerji bileşeni, yüklü niceliklerin her bir çifti arasındaki Coulomb itmesidir.

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \sum_{k>j} \frac{e_j e_k}{\Delta r_{jk}} \quad (2.6)$$

Burada  $\Delta r_{jk}$  iki tanecik arasındaki uzaklıktır.  $e_j$  ve  $e_k$ , j ve k taneciklerinin yükleridir. Bir elektron için yük -e, bir çekirdek için yük  $Z_e$  dir. (Z atomun, atom numarasıdır.) Moleküldeki çekirdekler 'J,I' ve elektronlar 'ij' indeksleri ile gösterilirse potansiyel enerji aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ - \sum_i \sum_I \left( \frac{Z_I e^2}{\Delta r_{iI}} \right) + \sum_i \sum_{j<i} \left( \frac{e^2}{\Delta r_{ij}} \right) + \sum_i \sum_{J<I} \left( \frac{Z_I Z_J e^2}{\Delta r_{IJ}} \right) \right] \quad (2.7)$$

İlk terim elektron-çekirdek çekimi, ikinci terim elektron-elektron itmesi ve üçüncü terim de çekirdek-çekirdek itmesidir.

#### 2.4. Moleküler geometrinin programa tanıtılması

Moleküler yapı hesaplarının çoğu Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılarak yapıldığından, öncelikle moleküler geometrinin tam olarak programa tanıtılması gerekir. Geometri tanıtımı Z-matris yöntemiyle yapılmaktadır. Z-matris yöntemi aslında geometriyi, bağ uzunlukları ve çeşitli bağ ve düzlem açıları (yani iç koordinatlar) cinsinden tanımlamadır (Hinchliffe 1997).

Z-matris oluşturma tekniğini geometrisi en basit moleküllerden biri olan su molekülü üzerinde tartışalım. Su molekülünün Z-matris tekniği ile bilgisayara tanıtılması aşağıda gösterildiği gibidir:

```

O
H1  O   ROH
H2  O   ROH H1 AÇI
ROH 0,956
AÇI  104,5

```

Öncelikle hangi atomla Z-matris oluşturmaya başlanacağı tamamıyla serbesttir. Birinci satırdaki O, tanımlanan ilk atomun Oksijen olduğunu göstermektedir. Bir sonraki satır, H1'in (Hidrojen atomlarından birincisi) Oksijene ROH bağ uzunluğuyla bağlı olduğunu göstermektedir. Üçüncü satır, H2'nin (Hidrojen atomlarından ikincisi; Oksijen atomuna ROH bağ uzunluğu ile bağlı olduğunu ve H2OH1 açısının da AÇI değerinde olduğunu göstermektedir. Son iki satırda ise ROH ve AÇI değerlerinin, neler olduğu belirtilmektedir.

Eğer çalışılan molekülün 3'ten fazla atomu bulunuyorsa, Z-matrisinin ek satırlara ihtiyacı olacaktır:

E N1 U N2 A N3 D

genel formatında olacak bu satırlarda E; yeni tanımlanacak atomun sembolünü, N1; daha önce tanımlanmış bir atomu, U; ikisi arasındaki bağın uzunluğunu, N2 ve N3-; tanımlı başka atomları, A; E, N1 ve N2 arasındaki açıyı, D; EN1N2 ve N1N2N3 düzlemleri arasındaki dihedral açıyı tanımlamaktadırlar.

## 2.5. Moleküllerin Elektronik Yapısının Hesaplanmasında Temel Yaklaşımlar

Moleküldeki elektronlar çekirdek etrafında belirli bir enerjide belirli bir hızda dönerler. Elektronların belirli bir zamanda kesin yerlerinin belirlenmesi mümkün değildir. Tek bir elektrona sahip hidrojen atomu için Schrödinger eşitliğinin tam çözümü bilgisayar teknolojisinden yararlanarak mümkün olmuştur. Ancak, birden fazla elektronlar için bu günümüzde mümkün değildir. Teorik kimyadaki moleküllerin enerji, bağ uzunluğu, bağ açısı, termodinamik sabitler gibi değerlerin elde edilmesi sadece kimyasal sınırlar ve gerçekler çerçevesinde yapılacak yaklaşımlar ile sağlanmaktadır. Bu şekilde denklem üzerinde yapılan bu yaklaşımlar ile basitleşen ifadelerin çözümü mümkün olmuştur. Bu sayede gerçek değerlere yakın veriler elde edilmiştir. İşte bu bağlamda yapılmış ve uygulamaya geçmiş yaklaşımlardan bahsedilmiştir.

### 2.5.1. Born-Oppenheimer yaklaşımı

Schrödinger eşitliği, çekirdek ve elektronların kütleleri arasındaki fark gibi temel bazı değişiklikler yapılarak basitleştirilebilir. Tüm çekirdekler içinde en hafifi olan proton ( $^1\text{H}$ ) bile bir elektrondan 1800 kez daha ağırdır ve C atomu gibi tipik bir çekirdek için bu oran 20,000'e ulaşır. Kısaca, çekirdek elektronlardan çok daha yavaş hareket eder. Pratikte sonuç iyi bir yaklaşım yapmak olacaktır. Bu yaklaşımda, çekirdek sabit nokta kabul edilir ve elektronlar da çekirdeğin sabit alanında hareket ederler. Elektron ve çekirdek hareketlerini ayıran bu ünlü yaklaşıma "Born-Oppenheimer yaklaşımı ya da sıkıştırılmış- çekirdek yaklaşımı" denir (Atkins 1998; Koch and Holthausen 2000; Cramer 2002).

Bu yaklaşım kuantum kimyasının temelini oluşturur. Bu nedenle farklı bir ifade ile şöyle açıklanabilir.  $n$  kütle ve  $n$  elektron içeren bir sistem için Schrödinger denkleminin çözümünde, sistem; çekirdek ve elektron olmak üzere iki kısma ayrılabilir. Bunun nedeni çekirdeğin kütlelerinin elektronun kütlelerinden binlerce kat daha fazla olmasıdır. Elektronların hızı çekirdeğin hızından çok fazla olduğu için çekirdekler az bir şekilde hareket ettiğinde elektronlar anında kararlı duruma gelirler. Elektron sistemi adyabatik bir şekilde çekirdek sistemini takip eder. Bu durumda elektronların enerjisi, sıfır yaklaşımında, çekirdeklerin sadece koordinatlarına bağlı, hızına bağlı değildir (Eyring, Kimball et al. 1944). Adyabatik yaklaşımda önce elektron denklemini çözülür. İkinci aşamada bu enerji, çekirdeklerin titreşim problemi çözümünde, çekirdeklerin ortalama potansiyel enerjisi olarak alınır.

$$\Psi = \Psi_n \Psi_e \quad (2.8)$$

$\Psi_n$  çekirdek dalga fonksiyonu

$\Psi_e$  elektronik dalga fonksiyonu

Born-Oppenheimer yaklaşımının kullanılmasıyla moleküler enerji,

$$E = \int_0^{\infty} \psi^* \hat{H} \psi d\tau \quad (2.9)$$

eşitliği ile gösterilir.

$\psi$  - moleküldeki tüm elektronların hareketini gösteren dalga fonksiyonu.

Molekülün mümkün olan en düşük enerjisi  $E_0$ , varyasyon teoremine göre aşağıdaki gibi yazılır

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \geq E_0 \quad \phi \text{ normalize edilmiş dalga fonksiyonu}$$

### 2.5.2. Tek elektron yaklaşımı

Çekirdek ve elektron hareketleri ayrıldığı zaman bile Schrödinger denklemi çok elektronlu ve karmaşık bir sistem şeklinde kalmaktadır. Elektron Hamiltonianında bulunan  $1/r_{ij}$  terimi Schrödinger denkleminin çözümünü zorlaştırdığından bu terimden kurtulmak için elektronların koordinatlarını ayrı ayrı değerlendirmek gerekmektedir (Simons and Nichols 1997). Elektronların koordinat ayrımında en hassas ve en iyi bilinen metot Hartree-Fock metodudur. Bilindiği gibi, Hartree-Fock metodunda her bir elektron etkin ortalama bir alanın içinde hareket etmektedir. Bu alan, bütün çekirdek sistemi ve diğer elektron sistemleri ile oluşmuştur. İşin en zor tarafı bu etkin alanı bulmaktır. Matematiksel olarak probleme bakıldığında, lineer olmayan integrodiferansiyel denklem sistemleri ile karşılaşmaktadır. Bu problem iterasyon metodu ile çözülmektedir. Bu denklemlerin çözümü kendi içinde uyumlu alan metodu ile yapılmaktadır (SCF MO LCAO).

### 2.5.3. Atom orbitallerinin lineer kombinasyonu (LCAO=Linear Combination of Atomic Orbitals) yaklaşımı

Moleküler sistem için tek elektronlu fonksiyonların bulunması, atom modeline göre, oldukça zordur. Atom tek merkezli sistem olduğundan (küresel simetrik) dalga

fonksiyonunun açısai kısmı, radyal kısmından kolayca ayrılabilir. Moleküler sistem ise çok merkezlidir ve bunun simetrisine göre genel olarak elektron, üç değişkene bağlı olduğundan dolayı dalga fonksiyonunun açısai kısmının radyal kısmından ayrılması oldukça zordur (Pople and Beveridge 1970; Murrell and Harget 1971). Üç değişkene bağlı bu sistemde sayısal integrallerin alınması pratik olarak mümkün değildir. Bu tür durumlarda sistemin dalga fonksiyonunu bulmak için bilinen fonksiyonlardan faydalanılır. Bu tip yaklaşımla aranan sistem fonksiyonu diğer bir küme fonksiyonuyla ifade edilir ve bu küme sınırlı ve tam bir fonksiyon değildir. Genelde bu küme fonksiyonları moleküle giren tüm atomların, atom fonksiyonları ile oluşturulur. Bu durumda aranan tek elektronlu moleküler fonksiyonu moleküler orbitalin (MO) atom orbitallerinin lineer kombinasyonu şeklinde ifade edilir (Streitwieser 1961; Salem 1966).

$$\Psi = a_1\varphi_1 + a_2\varphi_2 + \dots + a_n\varphi_n = \sum_{i=1}^n a_i\varphi_i .$$

$\Psi$  : molekülün dalga fonksiyonu;

$\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ : atomik orbitallerin dalga fonksiyonları toplamına taban küme denir.

$a_1, a_2, \dots, a_n$ : bilinmeyen katsayılar.

Burada LCAO nun  $a_i$  katsayıları en düşük enerji şartlarından bulunmaktadır. MO-LCAO metodu bugün moleküler elektron yapısının incelenmesinde en çok kullanılan metotlardan biridir.

## 2.6.Kuantum Kimyasal Hesaplamalarda Solvent Etkisi

Çoğu organik reaksiyonlar sıvı fazında gerçekleşmektedir. Çoğu durumda kullanılan solvante göre elde edilen ürün ve reaksiyon mekanizması değişmektedir. Gaz fazında çoğu ürünler radikal mekanizmasına, solvent içinde ise iyon mekanizmasına göre gerçekleşmektedir. Bu sebepten dolayı reaksiyon mekanizmasının incelenmesinde



yapılan kuantum kimyasal hesaplamalarda reaksiyon şartlarını da göz önünde bulundurmak gerekmektedir. Reaksiyon ortamını hesaba katarak yapılan kuantum kimyasal hesaplamalarda kullanılan metotları kesikli (discrete) ve sürekli (continuity) olmak üzere iki büyük gruba bölünebilir.

Kesikli metotlarda reaksiyon ortamında solventin sadece 10 molekülük belli bir hacmi içerisinde reaksiyon hesaplaması yapılmaktadır. Solvent içinde bulunan molekülün toplam enerjisi iki kısımdan oluşmaktadır

$$E_{toplam} = E_{mol} + E_{solv},$$

Burada  $E_M$  — izole edilmiş molekülün enerjisidir.

$E_{solv}$  — solvasyon enerjisidir.

Solvasyon enerjisi üç terimin toplamından oluşmaktadır.

$$E_{solv} = E_{elektrostatik} + E_{dispersiyon} + E_{kavitasyon}.$$

Burada  $E_{elektrostatik}$  —moleküllerin ve solventin elektrostatik etkileşim enerjisidir

$E_{dispersiyon}$  — Van der Waals etkileşiminden kaynaklanan dispersiyon enerjisi

$E_{kavitasyon}$  — Kaviteasyon enerjisi. Belli bir hacimde çözülen bileşiğin solvante etki eden enerjisi

Bu enerjileri hesaplamalara katabilmek için farklı modeller geliştirilmiştir. Bunlardan birisi *solvaton modeli* dir. Bu model Jano (Jano 1965) ve Klopman (Klopman 1967.) tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntemin temelinde-bileşik çözüldüğü zaman her bir atoma solventten elektriksel bir yük-solvaton – bağlanmaktadır. Solvatonun (S) ve A atomunun etkileşim enerjisi aşağıda verilen formülle hesaplanmaktadır.

$$E_{SA} = q_S q_A e^2 (\epsilon - 1) / (2r\epsilon) \quad (2.10)$$

Burada  $r$  – A atomunun yarıçapı;

$q_S$  ve  $q_A$  – elektron biriminde S solvatonun ve A atomunun yükü;

$e$  – elektronun yükü;  $\varepsilon$  – ortamın dielektrik sabiti.

Bazen  $E_{SA}$ 'nın hesaplamasında  $e^2/r$  yerine kuantum kimyasal hesaplamalarından Coulomb integralleri  $\gamma_{AA}$  veya iki merkezli Coulomb integralleri  $\gamma_{AB}$  alınmaktadır. Bu durumda  $E_{SA}$  aşağıda verilen formülle hesaplanmaktadır.

$$E_{SA} = \sum_{A,B} q_A q_B [(\varepsilon - 1) / 2\varepsilon] \gamma_{AB} \quad (2.11)$$

## 2.7. Moleküler Orbitalerin Oluşturulmasında Kullanılan Temel Setler

Temel setler, teorik hesaplamalar oluşturmak için kullanılan bir sistem içindeki orbitalerin matematiksel ifadesidir. Moleküler orbitalerin yaklaşık olarak oluşturulabilmesi için moleküldeki her atoma bir grup temel fonksiyonu karşılık getirilerek temel setleri oluşturulur.

Teorik bir hesaplama, bir teorik model ve bir temel set kombinasyonundan oluşur. Kullanılan her bir model ve temel set çifti Schrödinger eşitliğine farklı bir yaklaşımı temsil eder (Foresman and Frish 1996).

Elektronik yapı hesaplamalarında temel setler bir moleküldeki moleküler orbitaleri oluşturmak için gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonlarını kullanır. Gaussian programı, içerdikleri fonksiyonların tipi ve sayısına göre sınıflandırılabilen temel setlerin geniş bir yelpazesini sunar. Temel setler, bir molekül içindeki her bir atom için bir grup temel fonksiyonu tanımlar. Bu temel fonksiyonlar, gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonundan oluşmuşlardır ve sıkıştırılmış (contracted) fonksiyonlar, bileşen gaussian fonksiyonları ise ilkel (primitiv) fonksiyonlar olarak adlandırılır.

### 2.7.1 Minimal temel setler

Herbir atom için ihtiyaç duyulan temel fonksiyonun en düşük sayısı olarak ifade edilir. Her bir atomik orbital için gerekli olan temel fonksiyon tanedir. Minimal temel setler sabit büyüklükte atomik tipi orbitaller kullanır. STO-3G temel seti minimal bir temel settir (en küçük mümkün taban küme olmamasına rağmen). Temel fonksiyon başına üç gaussian ilkel fonksiyonu kullanır. Onun için adında "3G" bulunur. "STO" ise slater tipi orbital demektir. STO-3G temel seti her bir slater orbitalinin 3 gaussian fonksiyonunun lineer kombinasyonundan oluştuğunu belirtir. Slater tipi orbitaller moleküler orbital hesaplamalarında kullanmak için matematiksel olarak uygun olmadıklarından daha fazla sayıda fonksiyon gerektirse de gaussian tipi fonksiyonlar tercih edilir.

Minimal temel setlerin pek çok eksikliklerin bazıları aşağıda sıralanmıştır:

1. Minimal temel setlerin kullanımı özellikle oksijen ve flor gibi periyotun sonundaki atomları içeren bileşikler için problemler yaratır. Böyle atomlar daha çok elektron taşıdıkları halde periyotun başlarındaki atomlarla aynı sayıda temel fonksiyonları ile tanımlanırlar.

2. Minimal temel setlerin diğer bir dezavantajı da elektron dağılımının küresel olmayan yönlerini tanımlayamamasıdır. Yani, kullanılan tüm taban fonksiyonları ya tek başına küresel (s fonksiyonu) ya da toplamı (p fonksiyonları) küreseldir. Sonuç olarak küresel çevresi olan veya küresel çevreye yakın olan atomlardan oluşan moleküller, küresel çevresi olmayan atomlardan oluşan moleküllerden daha iyi tanımlanacaktır.

3. Eklenebilecek bir diğer eksiklik, taban fonksiyonların atom merkezli olmasından kaynaklanmaktadır. Oysa bu kesinlikle gerekli değildir. Taban fonksiyonlar için başka açık yerleştirme yoktur. Bununla beraber taban fonksiyonlar için atom merkezli yerleşmelerin seçimi bağlar arasında elektron dağılımını tanımlamak için onların esnekliğini sınırlar.

4. Minimal bir temel sette karbon gibi ikinci sıra bir element için 2px, 2py ve 2pz fonksiyonlarının eşdeğer olması zorunludur. Fakat pek çok bileşik için bu doğru değildir. Minimal bir temel settteki fonksiyonlarını sayısının iki katı alan bir temel set double zeta temel set olarak tanımlanır.

Basit gaussian fonksiyonlarının genel formu:

$$\theta_{ijk}(r_1 - r_c) = (x_1 - x_c)^i (y_1 - y_c)^j (z_1 - z_c)^k e^{-\alpha(r_1 - r_c)} \quad (2.12)$$

şeklinindedir. Burada, i, j, k birer pozitif tamsayı ve  $\alpha$  pozitif bir katsayıdır.  $(x_c, y_c, z_c)$  kullanılan koordinat sisteminin merkezinin koordinatlarıdır ve  $(x_1, y_1, z_1)$  ise elektronun kartezyen koordinatlarıdır.

Eğer  $i+j+k = 0$  ise kullanılan gaussian fonksiyonu s-tipi,  $i+j+k = 1$  ise p-tipi,  $i+j+k = 2$  ise d-tipi ve  $i+j+k = 3$  ise f-tipi olarak adlandırılır.

### 2.7.2. Split valance temel setler

Çift zeta temel yaklaşımına bir alternatif, iç kabuk atomik orbitallerini tek bir fonksiyon ile valans atomik orbitallerini ise iki fonksiyon ile tanımlamaktır. Bu yaklaşımın temel mantığı, iç orbitallerin bir molekülde diğerine çok az değişmesi ve kimyasal özelliklere etki etmemesidir. Böyle temel setlere "split valance double zeta temel setler" (3-21G ve 6-31G gibi) denir. Örneğin 3-21G temel seti, iç kabuk orbitallerinin üç ilkel gaussian fonksiyonunun kombinasyonundan oluştuğunu, valans orbitallerinin her biri için iki temel fonksiyonunun ve bu temel fonksiyonlarından birinin 2 diğerinin 1 ilkel gaussian fonksiyonundan oluştuğunu ifade eder. Benzer şekilde üçlü bölünen valans (triple split valance) temel setler (6-311G gibi) de valans orbitallerinin her biri için üç temel fonksiyonun tanımlandığını ifade eder ve her bir orbital tipinin sıkıştırılmış fonksiyonlarının üç boyutunu kullanır. Böyle temel setler elektron korelasyon yöntemlerinde, elektronlar arasındaki etkileşimlerin

tanımlanmasında yararlıdır. Bu temel setlere Hartree-Fock hesaplamalarında genellikle gerek duyulmaz.

Bazı büyük temel setler de atomların periyodik tabloda buldukları yerlere bağlı olarak farklı polarizasyon fonksiyonları kullanır. Örneğin 6-311G (3df,2df,p) temel seti, periyodik tabloda ikinci ve daha yüksek sıradaki ağır atomlara 3d fonksiyonu ve 1f fonksiyonu, ilk sıradaki ağır atomlara 1f ve 2d fonksiyonları, hidrojen atomlarına ise 1p fonksiyonu ekler (periyodik tablonun sıralarını numaralarken, kuantum kimyacılar H ve He atomlarını göz ardı ederler).

### 2.7.3. Polarize temel setler

Minimum temel setlerin eksikliği, ana grup ağır atomlarına d tipi fonksiyonu, hidrojene ise p tipi fonksiyonu ilave ederek giderilir. Bölünen valans taban kümeleri, orbitalin boyutunun değişmesine izin verir. Fakat şekli değişmez. Kısacası, polarize taban kümeleri; her bir atomun tanımına, temel durum için gerekli olan açısal momentumu olan orbitalleri ilave ederek sınırlamayı kaldırır. Polarizasyon fonksiyonları baz kümelerine katılarak molekül orbitalleri, atom orbitallerinin melezleşmesinden elde edilen melez orbitallerden oluşturulabilir. Polarizasyon fonksiyonları, karbon atomları için "d", hidrojen atomları için "p" ve geçiş metalleri için "f" isimlerini alırlar.

31G(d) temel setinde, ağır atomlara d fonksiyon temel seti ilave edilmektedir. Bu temel set, orta boyutlu sistemleri içeren hesaplamalar için çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu temel set 6-31G olarak da bilinir. Başka bir popüler polarize temel set 6-31G(d,p)'dir ve 6-31G\*\* olarak bilinir. Ayrıca, temel setlerde, p fonksiyonları H atomuna, d fonksiyonları ağır atomlara ilave edilir.

Örnek olarak 6-31G(d) ve 6-31G(d,p) temel setlerini gösterebiliriz. Bu temel set ağır atomlara "d" fonksiyonlarını hidrojen atomlarına "p" fonksiyonlarını ekler. Çoklu polarizasyon fonksiyonları içeren temel setler (High annular momentum temel setler) de vardır. Örneğin 6-31G(2d) temel seti her bir ağır atom başına bir yerine iki "d" fonksiyonu ekler. 6-311++G(3df, 3pd) temel seti valans bölge fonksiyonlarının üç

setini, hidrojen ve ağır atomlar üzerine difüz fonksiyonlarını ve çoklu polarizasyon fonksiyonlarını (ağır atomlara 3d, 1f fonksiyonu ve hidrojen atomlarına 1d, 3p fonksiyonu) ekler.

#### 2.7.4. Difüz fonksiyonlar

6-31+G(d) temel seti, 6-31G(d) temel setinin ağır atomlarına difüz fonksiyonların eklenmiş halidir. 6-31++G(d) ise hidrojen atomlarına da difüz fonksiyonların eklendiğini gösterir. Hidrojen atomlarına difüz fonksiyonların eklenmesi sonuçlarda önemli bir fark oluşturmaz.

Farklı temel fonksiyonların kullanılması ile farklı enerji değerlerinin bulunacağı açıktır. Örneğin bir minimal temel seti kullanılarak  $E_1$  toplam elektronik olsun. Eğer çift zeta temel seti ile SCF (Self Consistent Field) hesaplaması tekrarlanırsa bulunan  $E_2$  enerjisi,  $E_1$  den daha düşük olacaktır. Çift-zeta temel setine polarizasyon fonksiyonları eklenerek SCF tekrarlanırsa  $E_2$  den daha düşük bir enerji bulunur. Bu enerji elde edilmiş şekilde temel setleri büyütür her defasında toplam elektronik enerji daha iyileştirilebilir. Temel fonksiyonları matematik tamlığa ulaşıncaya kadar ardışık iki temel set için hesaplanan enerji değerleri birbirinin aynısı olur. Temel setin daha fazla iyileştirilmesi enerjiyi değiştirmez.

Moleküler bağa iştirak etmemiş elektron çiftleri içeren moleküller, anyonlar, uyarılmış seviyedeki sistemler gibi durumlarda difüz fonksiyonların dahil edilmesi, yörüngelerin uzayda daha geniş bir bölge işgal etmelerini sağlar. Baz kümelerine "difüz" fonksiyonların dahil edilmesi "+" veya "++" işaretleriyle temsil edilir. "+" işareti hidrojen atomu dışında kalan ağır atomlar için difüz fonksiyonlarının kümeye dahil edildiğini, "++" işareti ise hem ağır atomlar için hem de hidrojen atomu için difüz fonksiyonlarının kümeye dahil edildiğini gösterir. Örnek olarak 6-31+G ve 6-1++G temel kümelerini verebiliriz (Atkins and Friedman 1997; Jensen 1999).

Atomik yörüngelerin oluşturulmasında hem difüz hem de polarizasyon fonksiyonlarının yer alması istendiğinde çeşitlilik oldukça artar (6-31+G(d), 6-31++G(d,p) vb gibi).

## 2.8. Elektronik Yapı Yöntemleri-Teori Düzeyi

Gaussian'03 programında pek çok değişik teori düzeyi yer almaktadır. Bunlardan en çok kullanılanları kısaltmaları ile birlikte aşağıdaki gibidir:

Kısaltma	Yöntem
HF	Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
B3LYP	Becke tipi 3-parametrelili Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (Lee-Yang-Parr korelasyon modelini kullanır)
MP2	2. derece Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi
MP4	4. derece Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi
QCISD(T)	2. derece Konfigürasyon Etkileşmesi (tekli, ikili, üçlü)

### 2.8.1. Hartree-Fock teorisi

*Ab initio* yöntemlerinin ve yarı deneysel kuantum mekaniksel yöntemlerin çoğunun başlangıç noktası Hartree-Fock teorisidir. Bazı geçiş yapılarının ve kararlı moleküllerin yapılarını ve titreşim frekanslarını hesaplamada oldukça iyidir.

Hartree-Fock teorisinin dayandığı yaklaşım, moleküldeki bir elektronun, diğer elektronların ve çekirdeklerin etkilerinden doğan enerjinin ortalaması kadar enerjili küresel bir alan içinde hareket ettiğidir. Bu yaklaşım kullanılarak Schrödinger denklemi sadece bu elektron ve ortalama potansiyel enerji için çözülür.

Hartree-Fock teorisinin en önemli problemi, moleküler bir sistem içindeki özellikle karşıt spinli elektronlar arasındaki korelasyonları tanımlamada yetersiz

oluşudur. Elektron korelasyonu, elektronların birbiriyle etkileşmesinden gelen enerji katkıları olarak tanımlanır. HF dalga fonksiyonu, elektron korelasyonunu antisimetri nedeniyle kısmen göz önüne alır. SCF yönteminde elektronların, diğer elektronların ortalama bir potansiyeli içinde hareket ettiği kabul edilir ve bir elektronun anlık konumu bir komşu elektronun varlığından etkilenmez. Gerçekte HF enerjisi, en düşük enerji ya da en doğru enerji değildir. Sistemin non-rölativistik enerjisi (deneysel enerji) ile HF enerjisi arasındaki fark korelasyon enerjisi olarak tanımlanır. Elektron korelasyonun ihmal edilmesi bu teoriyi bazı amaçlar için uygunsuz yapar. Örneğin, korelasyonun ihmal edildiği bir hesaplama,  $H_2$  tamamıyla ayrılmış olsa da,  $H_2$  molekülündeki elektronların her iki çekirdek etrafında eşit zaman geçirdiğini öngörür.

Denge yapıları için HF geometrileri ve enerjileri genellikle deneysel sonuçlarla uyum içindedir. Dengedeki türlerle ilgilenildiğinde korelasyon etkileri çok önemli değildir. Fakat yine de kantitatif sonuçlar gerektiğinde elektron korelasyon etkilerini hesaba katmak gerekir. Elektron korelasyon yöntemleri post-SCF (varyasyon teorisi) yöntemleri olarak adlandırılır. Çünkü onlar, temel HF modeline korelasyon düzeltmeleri ekler.

Hartree-Fock yaklaşımı, N elektronun ortalama potansiyelinde elektronun enerji seviyeleri hesabıdır. Bu matematiksel olarak, elektronların dalga fonksiyonu, N elektronun tek elektron fonksiyonlarının çarpımı olarak alınmasıdır.

N elektronlu bir sistem için Hamiltonianın genel formu:

$$H = \left( -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla^2 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} \dots + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \dots \right) \quad (2.13)$$

Burada elektronlar 1,2,3,..., çekirdekler A,B,C,... olarak işaretlenmiştir.

Enerji ifadesini, sistemin toplam elektronik enerjisine katkıda bulunan üç tip etkileşimin genel bir formu şeklinde yazmak daha uygun olacaktır. Bunlardan ilki, çekirdek alanında hareket eden her bir elektronun potansiyel enerjisi vardır. Enerjiye



ikinci katkı, elektron çiftleri arasındaki elektrostatik itmelerden gelir. Bu etkileşimler, elektron-elektron arasındaki uzaklığa bağlıdır. Enerjiye üçüncü katkı ise değiş tokuş etkileşimidir.

Bir *ab initio* moleküler orbital hesaplamasına elektron korelasyon etkileri dahil edilebilir. Bunun pek çok yolu vardır. Bunlardan biri Møller-Plesset Pertürbasyon Teorisidir.

### 2.8.2. Møller -Plesset pertürbasyon teori

Møller ve Plesset, 1934 yılında elektron korelasyon probleminin çözümü için alternatif bir yol önermişlerdir. Møller-Plesset hesaplamaları oldukça uzun zaman aldığından kullanımı genellikle daha düşük teori kullanılarak elde edilen bir geometri ile 'single-point' hesaplamalarla sınırlandırılır. Møller-Plesset hesaplamaları, moleküler kuantum mekaniksel hesaplamalarına elektron korelasyonunu dahil etmenin en popüler yoludur (özellikle de MP2 düzeyi). Bir Møller-Plesset hesaplaması temel set ve teori düzeyi kullanılarak sınıflandırılır (MP2, MP3 gibi). Böylece MP2/6-31G\*, 6-31 G\* temel seti ile bir ikinci derece Møller-Plesset hesaplamasını belirtir (Foresman and Frisch, 1996). Bu yöntem, Rayleigh - Schrödinger pertürbasyon teori üzerine dayanır. Pertürbasyon teoriye göre bir sistemin hamiltonianı H için Schrödinger eşitliğinin çözümü yapılamıyorsa bu hamiltonian, çözümü bilinen bir  $H_0$  hamiltonianı ile bir V pertürbasyon teriminin toplamı olarak yazılarak yaklaşık bir çözüm bulunabilir. Gerçek problemin hamiltonian'ı

$$H = H_0 + \lambda V \quad (2.14)$$

şeklinde bir  $\lambda$  reel parametresine bağlı olarak yazılır (bu  $\lambda$ , parametresi seri açılımı kolaylaştırmak içindir, işlemler sonunda  $\lambda=1$  alınır). H hamiltonianının özdeğer ve özfonksiyonları bu  $\lambda$  parametresine bağlı bir seri olarak yazılır.

$$\begin{aligned} \psi &= \psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \lambda^2 \psi^{(2)} + \lambda^3 \psi^{(3)} + \dots \\ E &= E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \end{aligned} \quad (2.15)$$

Pertürbe olmuş dalga fonksiyonu ve enerji Schrödinger eşitliğinde yerine konur.

$$(H_0 + \lambda V)(\psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \dots) = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \dots)(\psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \dots) \quad (2.16)$$

$\lambda$ 'nın her bir kuvveti için denklemin her iki yanı eşitlenirse  $\lambda$  nın 0,1,2 kuvvetlerine göre eşitliklerin ilk üçü aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\begin{aligned} (H_0 - E^{(0)})\psi^{(0)} &= 0 \\ (H_0 - E^{(0)})\psi^{(1)} &= (E^{(1)} - V)\psi^{(0)} \\ (H_0 - E^{(0)})\psi^{(2)} &= (E^{(1)} - V)\psi^{(1)} + E^{(2)}\psi^{(0)} \end{aligned} \quad (2.17)$$

Møller–Plesset pertürbasyon teorie göre  $H_0$  tek-elektron Fock operatörlerinin toplamı olarak tanımlanır.

$$H_0 = \sum_i F_i \quad (2.18)$$

$F_i$ ,  $i$  inci elektron üzerine etkiyen Fock operatörüdür. Hartree-Fock determinanı ve süstitüye determinantların tümü  $H_0$  in özfonksiyonudur.

Pay ve payda daima pozitiftir. Çünkü  $E^{(0)}$  pertürbe olmayan sistemin en düşük enerji özdeğeridir. Buna ek olarak pay sadece ikili yerdeğişirmeler için sıfır olmayacaktır. Tek permütasyonlar bu ifadeyi sıfır yapar. Üçlü ve daha yüksek süstitüsyonlar, hamiltonian sadece tek ve iki elektron terimlerini içerdiğinden sıfır değerini alır. Böylece  $E^{(2)}$  nin değeri yani HF enerjisine ilk pertürbasyon, daima negatif olacaktır. Benzer şekilde üçüncü ve dördüncü derece korelasyon türetilebilir. Üçüncü ve dördüncü (MP3 ve MP4) Møller–Plesset hesaplamaları pek çok ab initio paket programlarında standart seçenekler olarak elde edilebilir. Bununla birlikte Møller–Plesset pertürbasyon teori varyasyonel değildir ve bazen doğru enerjiden daha düşük enerjiler verebilir.

Yakın zamanda, elektronik yapı yöntemlerinin bir üçüncü sınıfı çok yaygın olarak kullanıma girmiştir; Yoğunluk Fonksiyon Teorisi. Bu yöntem ab initio

yöntemlerle birçok yönden benzerlik gösterir. DFT hesapları, bir *ab initio* yöntem olan Hartree-Fock teorisi ile yaklaşık aynı miktarda hesaplama kaynakları gerektirir.

### 2.8.3. Yoğunluk fonksiyon teorisi ( Density Functional Theory)

Son yıllarda, yoğunluk fonksiyonel teori üzerine dayanan yöntemler oldukça popüler olmuştur. En iyi DFT yöntemleri, HF teoriden çok daha doğru sonuçlar verir. Alışılmış korelasyon yöntemlerinden daha az bilgisayar gücü gerektirir. Bu yöntem diğer *ab initio* yöntemlere kıyasla daha kısa sürede hesaplama yaptığından çok fazla atoma sahip sistemlerde yaygın olarak tercih edilmektedir (Yarkony 1995; Foresman 1996; Frisch, Nielsen et al. 2000).

DFT yöntemi çekicidir, çünkü modellerinde, elektron korelasyonunun -bir moleküler sistemdeki elektronların birbirlerinin hareketlerine reaksiyon verme ve birbirlerinin yönünden uzak durma çabalarının olması- etkilerini içerir. Hartree-Fock hesapları sadece ortalama olarak bu etkiyi ele alırken -her elektron ortalama bir elektron yoğunluğunu görür ve reaksiyon verir- elektron korelasyonunu da içeren yöntemler, zıt spinli elektron çiftlerinin anlık etkileşmelerini hesaplar.

$$E_{(\rho)} = E_{KE(\rho)} + E_{V(\rho)} + E_{J(\rho)} + E_{XC(\rho)} \quad (2.19)$$

Yoğunluk fonksiyonel teori, atom ve moleküllerin elektronik yapılarını belirlemek için yapılan bir yaklaşımdır. Bu yaklaşım 1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından ileri sürülen bir teoriye dayanır. Bu teoriye göre bir sistemin temel halinin tüm özellikleri yük yoğunluğunun fonksiyonlarıdır. Böylece Hohenberg- Kohn teoremi toplam elektronik enerjiyi, elektron yoğunluğunun ( $\rho$ ) bir fonksiyonu olarak yazma imkanı verir.  $E_{KE(\rho)}$  kinetik enerji terimi (elektron hareketlerinden doğan),  $E_{V(\rho)}$  çekirdek çiftleri arasında itme ve çekirdek- elektron arasındaki çekmenin potansiyel enerjisini tanımlayan terimler içerir.  $E_{J(\rho)}$  elektron-elektron itme terimidir ve elektron yoğunluğunun karşılıklı Coulomb etkileşimleri olarak tanımlanır.  $E_{xc(\rho)}$  ise elektron-

elektron etkileşimlerinin geriye kalan kısmını içerir, ve değiş tokuş-korelasyon terimidir.

Çekirdek – çekirdek itmesi hariç tüm terimler elektron yoğunluğunun,  $\rho$ , bir fonksiyonudur.  $E_I(\rho)$  ve  $E_{xc}(\rho)$  terimleri tüm elektron-elektron etkileşimlerini içine alır. Enerjiye katkı yapan bu bileşenler yoğunluğa bağlı olarak yazılmalıdır.

$$E_{(\rho)} = 2 \sum \int \psi_i \left( \frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i d\tau + \int V_{\text{çekirdek}} \rho(r) d\tau + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d\tau d\tau' + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2.20)$$

$E_{xc}(\rho)$  terimi değiş tokuş ve korelasyon olmak üzere iki bileşene ayrılır.

$$E_{xc(\rho)} = E_{X(\rho)} + E_{C(\rho)} = \int \rho(r) \varepsilon_X[\rho(r)] dr + \rho(r) \varepsilon_C[\rho(r)] dr \quad (2.21)$$

Burada  $\varepsilon_X$  ve  $\varepsilon_C$  tanecik başına düşen enerjidir. Potansiyel enerji, enerjinin yoğunluğa göre türevi olarak verilir.

$$V_{XC(r)} = \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(r)} = \varepsilon_{XC}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{XC}(r)}{\partial \rho} \quad (2.22)$$

Daha önce de bahsedildiği gibi paralel spinli elektronlar arasındaki korelasyon, zıt spinli elektronlar arasındakinden farklıdır. Değiş tokuş enerjisi  $\alpha$  ve  $\beta$  spin yoğunluklarından gelen katkıların toplamı olarak verilir.

$$\begin{aligned} E_X[\rho] &= E_X^\alpha[\rho_\alpha] + E_X^\beta[\rho_\beta] \\ E_C[\rho] &= E_C^{\alpha\alpha}[\rho_\alpha] + E_C^{\beta\beta}[\rho_\beta] + E_C^{\alpha\beta}[\rho_\beta, \rho_\alpha] \end{aligned} \quad (2.23)$$

Toplam yoğunluk  $\alpha$  ve  $\beta$  katkılarının toplamıdır,  $\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta$ . Kapalı kabuk sistemlerde  $\rho_\alpha = \rho_\beta$  dir. Değiş - tokuş ve korelasyon enerjilerinin fonksiyonelleri spin yoğunlukları ile ifade edilir. Bununla birlikte sıklıkla yoğunluk yerine, spin polarizasyonu ( $\zeta$ ) fonksiyonu olarak verilir.

$$\zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta}, \quad \frac{4}{3}\pi r_s^3 = \rho^{-1} \quad (2.24)$$

Burada  $r_s$  bir elektron içeren etkin hacmin yarıçapıdır. Değiş - tokuş ve korelasyon enerjileri farklı iki yaklaşım ile tanımlanabilir. Bunlardan biri uniform elektron gazı olarak adlandırılan bir modele dayalı yoğunluk yaklaşımıdır. Uniform elektron gazında, elektron yoğunluğu sabittir. Lokal yoğunluk yaklaşımı (Local Density Approximation, LDA) yük yoğunluğunun bir molekül üzerinde çok yavaş değiştiğini varsayar. Öyle ki; molekülün lokalize bir bölümü uniform elektron gazı gibi davranır. Uniform elektron gazı için değiş-tokuş enerjisi aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$E_\chi^{LDA}[\rho] = -C_\chi \int \rho^{4/3}(r) dr$$

$$C_\chi = -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (2.25)$$

Burada  $\rho$ ,  $r$  nin bir fonksiyonudur,  $\alpha$  ve  $\beta$  yoğunluklarının eşit olmadığı durumlar için LDA yerini lokal spin yoğunluk yaklaşımı (Local Spin Density Approximation, LSDA) kullanılır.

$$E_\chi^{LSDA}[\rho] = -2^{1/2} C_\chi \int [\rho_\alpha^{4/3} + \rho_\beta^{4/3}] dr \quad (2.26)$$

Genellikle LSDA yöntemleri ile HF yöntemi ile elde edilen sonuçlarla aynı doğrulukta sonuçlar elde edilir. LSDA yaklaşımı üzerine yapılacak iyileştirmeler, bir uniform olmayan elektron gazını hesaba katmayı gerektirir. Bu yönde atılacak ilk adım, değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerinin yalnızca elektron yoğunluğuna değil aynı zamanda yoğunluğun türevlerine de bağlı olarak ifade etmektir. Böyle yöntemler Gradient Corrected Approximation (GA) olarak adlandırılır. Becke 1988 de LDA değiş-tokuş fonksiyonellerine bağlı olarak aşağıdaki gradient corrected değiş-tokuş fonksiyonellerini türetmiştir.

$$E_{Becke88}^{\chi} = E_{LDA}^{\chi} - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} \chi^2}{(1 + 6\gamma \text{Sin}^{-1} \chi)} dr \quad (2.27)$$

Burada  $\chi$  boyutsuz gradient değişimidir ve  $\chi = \rho^{-4/3} |\nabla \rho|$  dur.  $\gamma$  ise inert gaz atomlarının bilinen değiş-tokuş enerjilerine uyum sağlamak için seçilmiş bir parametredir. Becke onun değerini 0.0042 Hartree olarak tanımlar. Bu şekilde LDA fonksiyonellerinin eksikliklerinin pek çoğu giderilmiş olur.

### 2.8.3.1. Yoğunluk fonksiyonel teorisinin uygulamaları

DFT hesaplamaları yapısal, enerjik ve titreşimsel özelliklerini saptar. Diğer yandan DFT hesaplamaları katı fazların elektronik, optiksel ve manyetik özelliklerini tahmin etmeyi mümkün kılar. Sistem küçük moleküllerden komplekslere periyodik ve amorf katılara kadar geniş aralıkta çalışılır. Yüzeyin tekrar yapılması, moleküllerin soğurulması, kimyasal reaksiyonlar ve birçok diğer olgular çalışılır.

DFT nin doğruluğunun sistematik gelişmesine izin veren açık seçik teoriksel yol olmadığını belirtirsek ve yukarıda ifade edildiği gibi sonuçlar kullanılan değiş-tokuş potansiyeline kuvvetli şekilde bağlı olacaktır. Bu HF tabanlı metotlarla önemli kavramsal bir farktır. Burada en azından prensip olarak Eski-HF (Past-HF) metotlarının uygulanmasıyla ilgili sistematik gelişmeler için bir yol vardır.

Kuantum kimyasal hesaplamalarda genellikle B3LYP taban kümesi kullanılır. B3LYP kısaltması Becke'nin üç parametrelili hibrit fonksiyonellerinde lokal ve lokal olmayan terimleri içeren LYP (Lee, Yang ve Parr) korelasyon fonksiyonellerini ifade etmektedir. Becke'nin üç parametrelili hibrit fonksiyoneli  $A*EXSlater+(1-A)*EXHF+B*EXBecke+ECVWN+C*DEC$  (local olmayan) şeklindedir. Lokal olmayan korelasyon LYP ifadesinden elde edilir. VWN de 5 fonksiyonel yerine 3 fonksiyonel kullanılmaktadır. A, B, C sabitleri G1 molekül kümesinin sabitlenmesi ile Becke tarafından saptanan sayılardır. Vosko, Wilk, ve Nissair (VWN)'in local korelasyon fonksiyoneli kullanılarak hesaplanan enerji korelasyonudur.

## 2.9. Gaussian'03 Programı İçin Genel Bilgiler

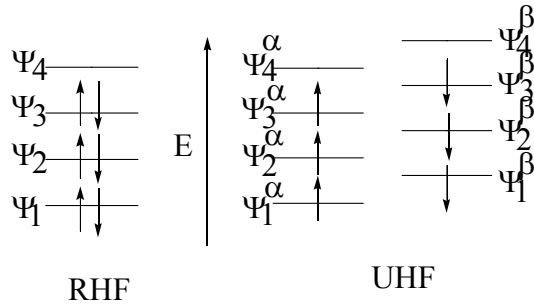
Gaussian'03, Gaussian'XY serisinin son versiyonudur. (XY, programın oluşturulma tarihidir). Programın önceki versiyonları sadece büyük moleküller için kullanılırken, sonraları küçük sistemler üzerinde çalışan araştırmacıların da dikkatini çekmiş ve günümüzde tüm sistemler için yaygın olarak kullanılan bir paket program haline gelmiştir.

Gaussian'03 programı içinde pek çok farklı model bulunmaktadır. Modeller, teori düzeyi veya yöntemi ile temel kümelerinin bir bileşimidir. Gaussian programı ile yapılan her hesaplama için model oluşturulurken, seçilen modelin incelenen moleküler sistemi iyi bir şekilde tanımlamasına dikkat edilmelidir. Gaussian'03 paket programı moleküler geometri, kuvvet alanları gibi değerleri hesaplama yöntemleri içermektedir. *Ab initio* yöntemler dışında, programla deneysel ve yarı-deneysel hesaplamalar da yapılabilmektedir. Grafik açısından oldukça zayıf olan programın bu açığı Gaussian'03 GaussView ek programı ile kapatılmıştır.

Program kullanılırken, *ab initio* hesap yöntemi ile hesap yapılacaksa, öncelikle bir teori düzeyi belirlemek gerekmektedir (HF veya DFT gibi). Bir sonraki adım ise bir baz kümesi belirlemek olmalıdır (Foresman and Frish 1996; Frisch and Frisch 1999; Frisch, Nielsen et al. 2000).

### 2.9.1. Açık ve kapalı kabuk seçimi

Gaussian'03 hesaplamalarında teori düzeyi ve baz kümesi belirlendikten sonra, elektron spininin nasıl ele alınacağını gösteren closed-open shell modellerinden birisinin seçilmesi gerekmektedir. Bu iki seçenek sırasıyla, sınırlandırılmamış ve sınırlandırılmış hesaplamalar olarak da bilinirler. "Kapalı kabuk molekülleri" modelinde molekülün elektron sayısının çift olması ve bunların zıt spinli çiftler olarak bulunması koşulu söz konusudur. Elektron yerleşimi bu koşulla sınırlandırılmıştır.



Şekil 2.1. Kapalı-kabuk ve açık-kabuk modellerinde elektronların orbitallere yerleşimi.

Kapalı kabuk orbitalleri, tek bir sıkıştırılmış gaussian fonksiyonu ile temsil edilirken, açık kabuk orbitalleri iki sıkıştırılmış gaussian fonksiyonu ile temsil edilmektedir. Bu tip baz kümelerine 3-21G ve 6-31G baz kümelerini örnek verebiliriz.

Açık kabuk sistemleri için ise -örneğin, spin yukarıda ve spin aşağıda elektron sayılarının eşit olmadığı moleküllerde- sınırlandırılmamış model kullanılmalıdır. Sınırlandırılmış kapalı kabuk hesaplarında, her elektron çifti tek bir yörüngede yer almaya zorlanırlarken açık kabuk hesapları, spin yukarı ve spin aşağı ( $\alpha$  ve  $\beta$ ) durumundaki elektronlar için farklı yörüngeler kullanır. Sınırlandırılmamış hesaplar; uyarılmış seviyeler veya tek sayıda elektronu olan moleküller (örneğin iyonlar) için gereklidir.

Gaussian programında açık kabuk hesapları U anahtar sözcüğüyle ve kapalı kabuk hesapları da R anahtar sözcüğüyle belirlenir. Örneğin Hartree Fock teori düzeyi kullanılan bir hesapta UHF (Unrestricted Hartree Fock) veya RHF (Restricted Hartree Fock) anahtar sözcükleri kabuk seçimini belirler (Foresman and Frish 1996).



## BÖLÜM 3

### TEORİK HESAPLAMALARIN FARKLI ALANLARDA KULLANIMI

Teorik çalışmalar bazı yönlerden deneysel çalışmalardan avantajlıdır ve deneysel sonuçların desteklenmesinde ya da yeni başlanacak deneylere yön verebilecek verilerin elde edilmesine olanak sağlar.

Teorik hesaplamaların avantajlı yönlerinden birkaçı şunlardır:

1. Maliyeti daha düşüktür,
2. Bazı toksin maddelerle çalışıldığı düşünüldüğünde zarar görme riski yoktur,
3. Çalışmayı sınırlayan tek şey (kimyasal gerçekler çerçevesinde) hayal gücüdür. Zira, mantıklı olan ve mümkün olabilecek yapılar kullanıldığında istenen kimyasal değerler gerçek değerlere kabul edilebilir aralıkta hesaplanabilir,
4. Günümüz teknolojisinde gelişen bilgisayarlar ve programlarla çok daha kısa sürede sonuç alınmaktadır. Araştırmacıya düşen ise, verileri değerlendirmek ve deneysel verilerde karşılık geldiği sonuçlarla karşılaştırmaktır.

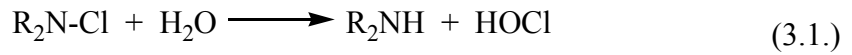
İşte bu bağlamda düşünerek deneysel olarak sentezlenmiş sudaki zararlı mikroorganizmaların uzun süreli yok etme özelliği olan "biocidal" maddelerin kararlılıkları teorik olarak belirlenmiştir. Elde edilen veriler deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Böylece teorik hesaplamaların farklı bir boyutu kullanımı da değerlendirilmiştir.

#### 3.1. Biocidal madde ve kullanım amacı

Biocidal maddeler, biyolojik ajan olarak da ifade edilebilir. Sulu ortamda yaşayan mikroorganizmalarla doğrudan temas ederek onları yok eden ve zararlı etkilerini ortadan kaldıran maddelere "biocidal maddeler" adı verilir. Yapılarında azot-

halojen (N-Cl) bağları içeren bileşikler mükemmel biyolojik ajanlardır (Worley and Williams 1988; Worley and Sun 1996). N-holomin bileşikleri yaklaşık yirmi beş yıl önce Worley ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Mikroorganizmaları yok mekanizmaları üzerinde uzun yıllar çalışmışlardır (Worley, Williams et al. 1987; Tsao, Williams et al. 1991; Chen, Worley et al. 2003).

Uygulamada üç tip N-haloamin yapısı vardır ve sırası ile imid, amid ve amindir. Bu maddelerin kararlılıkları, çeşitli organik maddelerle reaksiyonları ve(?) hidrolizle sağlanmaktadır (Chen, Worley et al. 2003). Genel bir N-haloaminin su ile reaksiyonunda amin, amid ya da imin ve tuz oluşmaktadır.



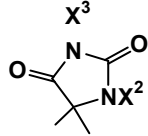
Çizelge 3.1. Bazı N-haloamin bileşiklerinin sudaki ayrışma sabitleri verilmiştir (Qian and Sun 2003). Çizelge ayrışma sıralamasının amin > amid > imin şeklinde olduğunu göstermektedir. Ayrışma sabiti ne kadar yüksek ise o kadar hızlı biyolojik ajan demektir. Örnek vermek gerekirse, imid, amidten çok daha hızlı şekilde bakterileri öldürmektedir (Lauten, Sarvis et al. 1992; Qian and Sun 2004).

Çizelge 3.1. Bazı N-haloamin bileşiklerinin çözeltilerdeki ayrışma sabitleri

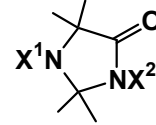
N-haloamin	Ayrışma sabiti
İmin	$< 10^{-4}$
Amid	$< 10^{-9}$
Amin	$< 10^{-12}$

İyi bir biyolojik ajan olmak için kararlılık da en az hız kadar önemlidir. Zira, yok edilen bakterilerin tekrar oluşmasını önlemek için bileşiğin kararlı olması gerekmektedir. Bir imid ve bir amid fonksiyonuna sahip **DMH(H1)** (5,5-Dimetilhidantoin) türevi, (Sun, Wheatley et al. 1994) bir amid veya amin fonksiyonuna sahip **TMIO(T1)** (2,2,5,5-Tetrametilimidazolidinon)türevi (Tsao, Williams et al. 1990; Elrod and Worley 1999) ve amid veya amin fonksiyonuna sahip **TTDD(B)** (7,7,9,9-

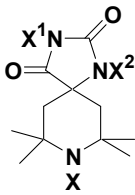
Tetrametil-1,3,8-triazospiro[4,5]dekan-2,4-dion türevi (Mailey and Day 1957) (Worley ve çalışma arkadaşları patent no US2005186173 ve Chem. Abs. 143:99011) ve beş üyeli-halkalı (A) ile yedi üyeli-halkalı (C) farklı substitüent içeren yapıları Şekil 3.1’ de gösterilmiştir.



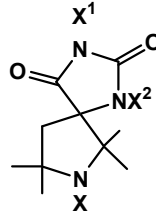
**DMH(H1):**  $X^1, X^2=H$   
**H2:**  $X^1=Cl, X^2=H$   
**H3:**  $X^1=H, X^2=Cl$   
**H4:**  $X^1, X^2=Cl$



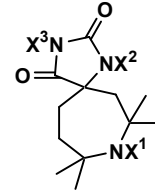
**TMIO(T1):**  $X^1, X^2=H$   
**T2:**  $X^1=Cl, X^2=H$   
**T3:**  $X^1=H, X^2=Cl$   
**T4:**  $X^1, X^2=Cl$



**TTND(A1):**  $X, X^1, X^2=H$   
**B2:**  $X=Cl, X^1, X^2=H$   
**B3:**  $X=Cl, X^1, X^2=H$   
**B4:**  $X_1=Cl, X, X^2=H$   
**B5:**  $X, X^2=Cl, X^1=H$   
**B6:**  $X, X^1=Cl, X^2=H$   
**B7:**  $X^1, X^2=Cl, X=H$   
**B8:**  $X, X^1, X^2=Cl$



**TTDD(B1):**  $X, X^1, X^2=H$   
**A2:**  $X=Cl, X^1, X^2=H$   
**A3:**  $X=Cl, X^1, X^2=H$   
**A4:**  $X^1=Cl, X, X^2=H$   
**A5:**  $X, X^2=Cl, X^1=H$   
**A6:**  $X, X^1=Cl, X^2=H$   
**A7:**  $X^1, X^2=Cl, X=H$   
**A8:**  $X, X^1, X^2=Cl$



**TUD(C1):**  $X, X^1, X^2=H$   
**C2:**  $X=Cl, X^1, X^2=H$   
**C3:**  $X=Cl, X^1, X^2=H$   
**C4:**  $X^1=Cl, X, X^2=H$   
**C5:**  $X, X^2=Cl, X^1=H$   
**C6:**  $X, X^1=Cl, X^2=H$   
**C7:**  $X^1, X^2=Cl, X=H$   
**C8:**  $X, X^1, X^2=Cl$

Şekil 3.1. Hesaplamalarda kullanılan bileşiklerin yapıları ve substitüentler.

Başlangıçta **DMH** ve **TMIO** bileşiklerinin klorlanmış yapılarını elde edilecek verilerin deneysel sonuçlarla uyumunu görmek amacıyla yüksek seviyede hesaplanmıştır. Daha sonra **TTDD** ve beş ve yedi halkalı yapılar halka büyüklüğünün klor iyonu kararlılığı üzerine etkisini incelemek için yine yüksek seviyede hesaplanmıştır. Bu çalışma ile gereksiz malzeme ve zaman kullanımını önlemek, daha etkili, su ve organik maddelerin bulunduğu ortamlarda klor bileşimini kaybetmeyecek

kararlı N-haloamin bileşiklerinin sentezlenmesini ve geliştirilmesini sağlamak amaçlanmıştır. İşte bu noktada teorik hesaplamalardan edinilecek öngörünün önemi bir kez daha vurgulanmıştır (Akdag, Okur et al. 2006).

### 3.2. Yapılan Hesaplamalar

Şekil 3.1’de verilen yapılar, ilk olarak B3LYP/3-21G seviyede optimize edilmiştir ve optimize edilmiş yapılar daha yüksek seviye B3LYP/6-31+G(d)’de tekrar optimize edilmiştir. Sıfır noktası (zero point) ve sıcaklık düzeltmeleri de yine B3LYP/6-31+G(d) seviyede yürütülmüştür. B3LYP/6-31+G(d)’den elde edilen geometriler ile çözücü etkisi için CPCM (conductor-like polarizable continuum model) kullanılmıştır.

Reaksiyonlar için Gibbs serbest enerjisi aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\Delta G(\text{çözelti}) = \Delta G(\text{gaz}) - \Delta G(\text{ürünlerin çözeltisi}) + \Delta G(\text{girenlerin çözeltisi}) \quad (3.2)$$

İdeal gaz durumundan (298 K’de, 1 mol/22,4 L) ideal çözelti (1 mol/L) durumuna geçerken moleküller değiştiği için, 1,9 kcal/mol düzeltme faktörü dahil edilmiştir (McKee 2003). Diğer bir düzeltme faktörü 2.4 kcal/mol suyun molaritesi 55.56 olduğu için uygulanmıştır (McKee 2003). Çözücü etkisi hesaplamaları gaz faz geometrileri üzerinden yapılmıştır. 298 K’deki çözültideki serbest enerji aşağıdaki eşitlikten elde edilmiştir.

$$\Delta G^0(\text{sulu}) = \Delta H(\text{g}) - T\Delta S(\text{g}) + \Delta G^0(\text{çöz}) \quad (3.3)$$

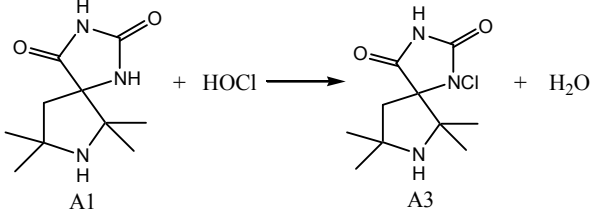
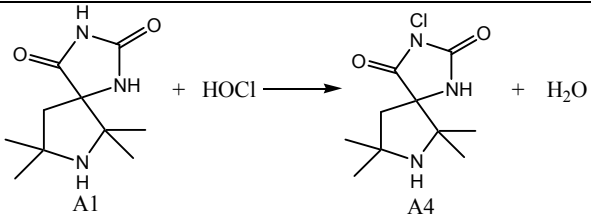
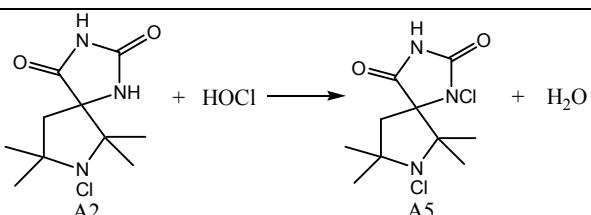
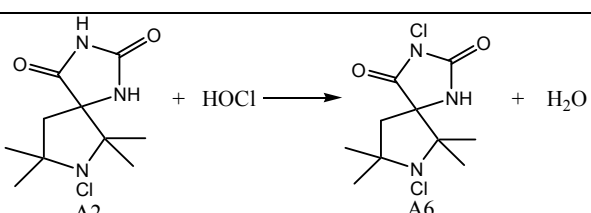
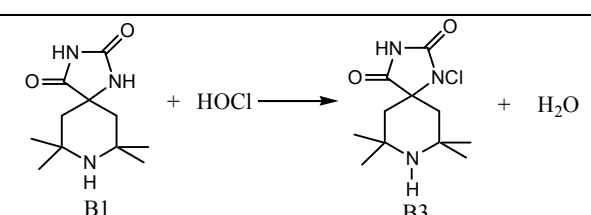
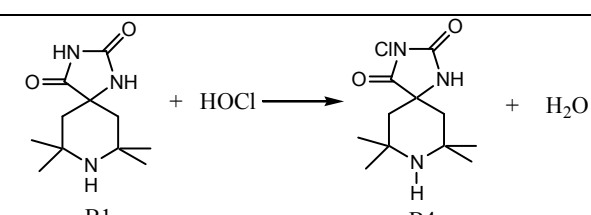
( $\Delta G^0(\text{çöz})$  elektrostatik ve elektrostatik olmayan terimlerin toplamıdır ve bu değerler, B3LYP /6-31+g(d) seviyeden alınmıştır) (McKee 2003). Tüm sonuçlar Çizelge 3.2’de toplanmıştır. Bu çalışmadaki amaç farklı bir ifade ile N-halamin kararlılığında önemli rol oynayan etmenlerin belirlenmesine çalışmaktır şeklinde tekrar vurgulanabilir: İlk adım klorlanmış formlar olan **DMH** ve **TMIO** bileşiklerinin yüksek seviye teorik verilerinin deneysel sonuçlarla uyumunu anlamak için incelenmesi olmuştur. Daha sonraki adımda, **B**, **A** ve **C** türleriyle klorin kararlılığı üzerinde halka büyüklüğü etkisinin incelenmesi olmuştur. A, B ve C serileri için Çizelge 4.3’te B3LYP/6-31+G(d)

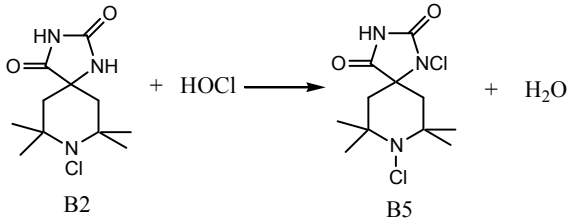
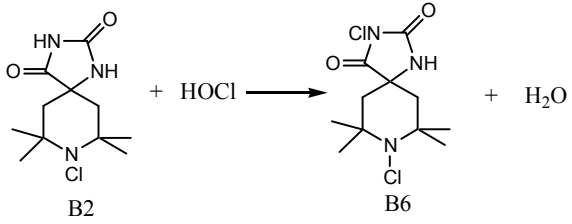
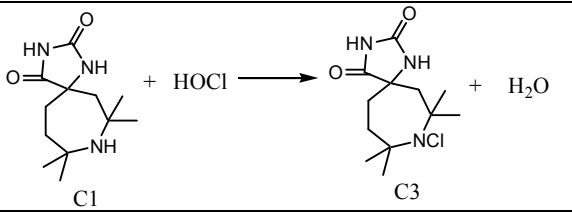
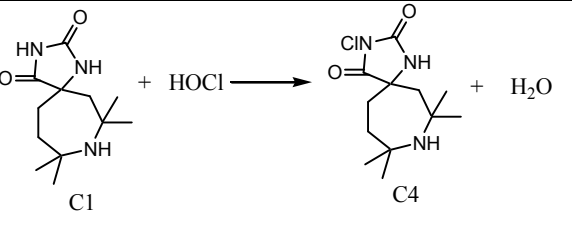
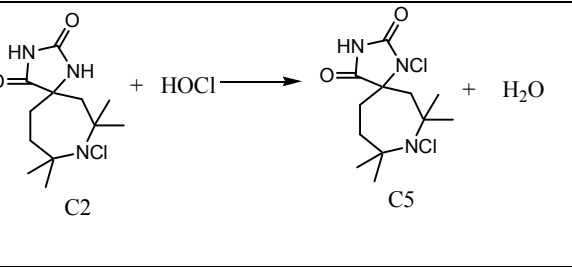
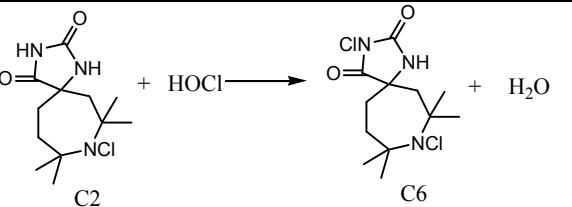
seviyede, seçilmiş örnek reaksiyonların çözelti ve gaz fazdaki Gibbs serbest enerjileri, kcal/mol cinsinden verilmiştir (Akdag, Okur et al. 2006).

Çizelge 3.2. H, T, A VE B bileşiklerinin toplam enerji, entalpi (Hartree) ve Gibbs serbest enerji (kcal/mol) değerleri.

<b>Bileşik</b>	H(298K) (Hartree)	G(g) (Hartree)	$\Delta G(\text{çözelti})$ (kcal/mol)
<b>H1</b>	-455,22	-455,26	-16,75
<b>H2</b>	-914,78	-914,82	-9,88
<b>H3</b>	-914,77	-914,82	-11,04
<b>H4</b>	-13743,3	-13743,4	-20,3
<b>T1</b>	-459,72	-459,76	-10,71
<b>T2</b>	-919,28	-919,33	-7,56
<b>T3</b>	-919,28	-919,33	-4,94
<b>T4</b>	-1378,84	-1378,89	-0,33
<b>A1</b>	-705,79	-705,84	-16,6
<b>A2</b>	-1165,35	-1165,4	-13,72
<b>A3</b>	-1165,34	-1165,39	-12,11
<b>A4</b>	-1165,34	-1165,4	-10,43
<b>A5</b>	-1624,9	-1624,96	-8,36
<b>A6</b>	-1624,88	-1624,96	-7,11
<b>A7</b>	-1624,9	-1624,95	-4,45
<b>A8</b>	-2084,45	-2084,51	-0,41
<b>A3-i</b>	-1165,33	-1165,23	-11,97
<b>B1</b>	-745,07	-745,13	-18,53
<b>B2</b>	-1204,63	-1204,69	-16,92
<b>B3</b>	-1204,62	-1204,67	-13,31
<b>B4</b>	-1204,63	-1204,68	-12,47
<b>B5</b>	-1664,17	-1664,24	-11,2
<b>B6</b>	-1664,18	-1664,25	-10,62
<b>B7</b>	-1664,16	-1664,23	-5,96
<b>B8</b>	-2123,73	-2123,79	-4,4
<b>B3-i</b>	-1204,62	-1204,67	-11,22
<b>C1</b>	-784,34	-784,41	-16,71
<b>C2</b>	-1243,89	-1243,96	-15,68
<b>C3</b>	-1243,88	-1243,95	-11,45
<b>C4</b>	-1243,89	-1243,96	-10,48
<b>C5</b>	-1703,44	-1703,51	-10,28
<b>C6</b>	-1703,45	-1703,52	-9,31
<b>C7</b>	-1703,44	-1703,51	-4,03
<b>C8</b>	-2162,99	-2162,07	-2,67
<b>C3-i</b>	-1243,89	-1243,95	-11,13

Çizelge 3.3. B3LYP/6-31+G(d) seviyede, seçilmiş örnek reaksiyonların çözeltili ve gaz fazdaki Gibbs serbest enerjileri, kcal/mol.

Reaksiyon	$\Delta G(\text{gaz})$	$\Delta G(\text{sulu})$
	Kcal/mol	
	-4,70	0,47
	-8,08	-1,23
	-5,22	0,82
	-8,22	-0,93
	-3,26	2,64
	-8,01	-1,27

 <p>B2 + HOCl → B5 + H<sub>2</sub>O</p>	<p>-2,78      3,62</p>
 <p>B2 + HOCl → B6 + H<sub>2</sub>O</p>	<p>-8,06      -1,08</p>
 <p>C1 + HOCl → C3 + H<sub>2</sub>O</p>	<p>-2,42      3,52</p>
 <p>C1 + HOCl → C4 + H<sub>2</sub>O</p>	<p>-8,60      -1,69</p>
 <p>C2 + HOCl → C5 + H<sub>2</sub>O</p>	<p>-2,87      3,21</p>
 <p>C2 + HOCl → C6 + H<sub>2</sub>O</p>	<p>-8,48      -1,43</p>

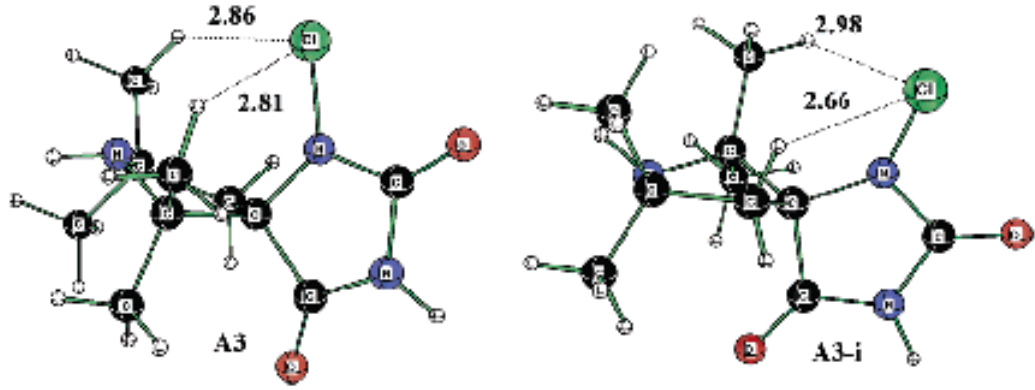
### 3.3. Sonuçlar ve Tartışma

**DMH**, klorlanarak iki farklı N-haloamin oluşturabilecek iki azot atomu içerir. Deneysel olarak imid haloamin bileşiminin amid haloamin bileşiminden daha fazla olduğu belirlenmiştir (Corral and Orazi 1963). Çizelge 4.2. incelenirse teorik olarak da aynı sonuçlar elde edildiği görülür. Hesaplamalar sonucu elde edilen veriler, imid N-haloamin bağ uzunluklarının (1,70Å) amid haloamin bağ uzunluklarından (1,72 Å) daha kısa olduğunu göstermiştir. Ancak, imid N-Cl bağı daha kısa olmasına rağmen amid N-Cl daha güçlü olduğu hem deneysel sonuçlardan hem de teorik verilerden anlaşılmıştır. Bu durumun nedeni imiddeki N-Cl bağının amiddeki N-Cl bağından daha çok iyonik karakter taşıması ve hidrolizle daha kolay ayrışması olabilir.

**TMIO** bileşimi de iki tane klor bağlayabilecek N atomu içeren iki fonksiyonel gruba sahiptir ve deneysel sonuçlara göre bu bileşimdeki Cl bağları DMH'dan daha sıkıdır (Qian and Sun 2005). Bu da amin N-haloamin grubunun amid N-haloamin grubundan kloru daha güçlü bağladığı anlamındadır. Şaşırtıcıdır ki, amid için N-Cl bağ uzunluğu 1,73 Å, amin N-Cl bağ uzunluğu 1,77 Å hesaplanmıştır. **T2** ve **T3** çözültideki serbest enerji farkı 2,62 kcal/mol amid formunun daha çok polarize olduğunu açıklamaktadır (Akdag, Okur et al. 2006).

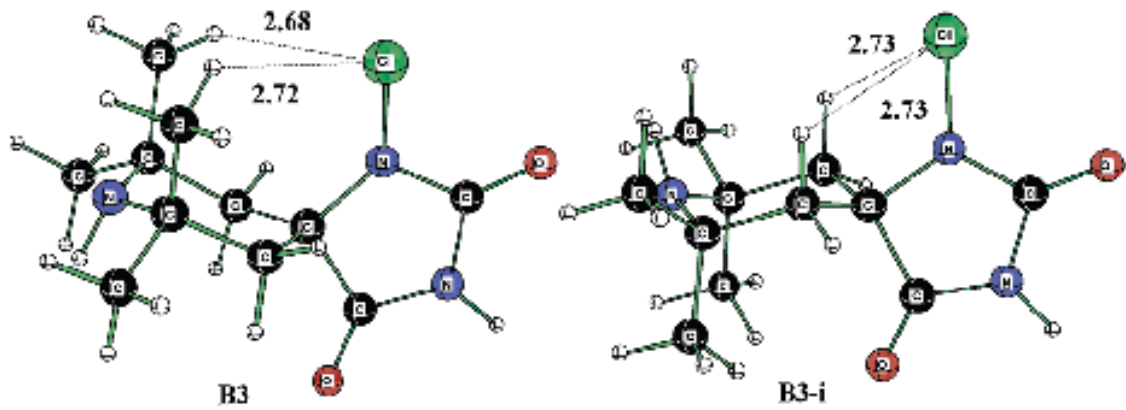
**DMH** ve **TMIO** için deneysel ve teorik sonuçlara bakılarak **A**, **B** ve **C** spiro sistemler için **A** yapısının N-haloamin kararlılık sırasının da benzer sonuçlar vereceği beklenmiştir. Ancak, Çizelge 4.2'de görüleceği üzere kararlılık sıralaması amin > imid > amid N-haloamin şeklindedir. Amid ve iminin yer değiştirme nedeni metil grupları ile klor arasındaki sterik etkinin klor kararlılığını etkilemiş olabileceğidir. Metil gruplarındaki hidrojen ve klor arasındaki uzaklık bu sterik etkiye nedendir. **A3** **A3-i**'ye dönüştüğünde yani konformasyon değiştiğinde (Şekil 3.2) N-haloamin kararlılık sıralamasında da değişme olmalıydı. Fakat kararlılık sıralamasında değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Üstelik, **A3** → **A3-i** geçişi enerji, entalpi ve serbest enerjinin artmasına neden olmuştur. N-Cl bağ uzunlukları **DMH** ve **TMIO** değerlerine benzemektedir.





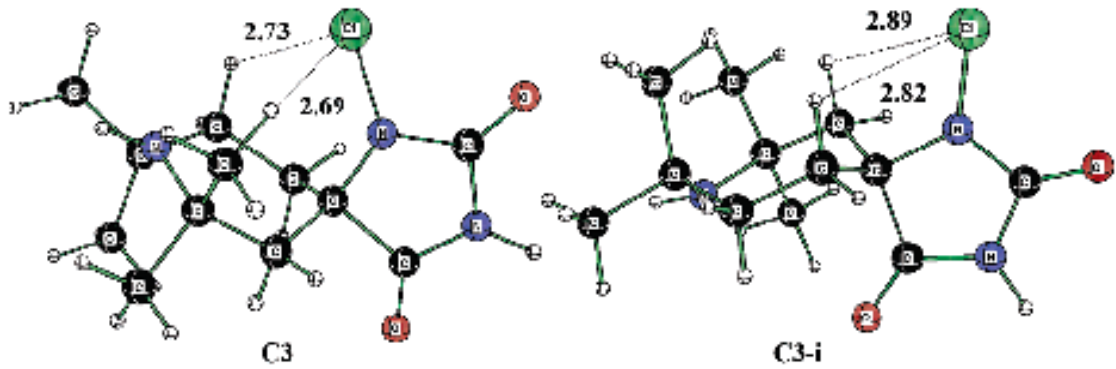
Şekil 3.2. A3 ve A3-i moleküllerinin B3LYP/6-31+G(d) temel seviyede minimize edilmiş yapıları.

Enerji açısından **TTDD**'ye bakıldığında kararlılık sıralaması **A** serisi ile aynıdır (amin > imid > amid). Şekil 3.3'te amid azotuna bağlı klor ile metil grupları arasındaki sterik etkilerin bu sırayı büyük ölçüde etkilediği açıktır. **B** serisindeki Cl ve metil grupları arasındaki mesafe **A** serisinden kısa bile olsa bu durum altı üyeli halkanın sandalye konformasyonundaki 1-3 diaksiyal etkileşimden kaynaklanıyor olabilir.



Şekil 3.3. B3 ve B3-i moleküllerinin B3LYP/6-31+G(d) temel seviyede minimize edilmiş yapıları.

A ve B serilerindeki durum C serisi için de geçerlidir (Bakınız Çizelge 3.2). Bu serideki metil grubu diğer taraftadır ve sterik olarak kararlılığı etkileyemeyecek uzaklıktadır. Ancak Şekil 3.4'teki gibi klor halka üzerindeki hidrojene çok yakındır. İşlem yukarıdaki gibidir ve halka ters döner ve bu dönme enerjisinin daha düşük olmasına neden olur. Ama yine de C4'ün enerjisinden daha düşük değildir. Büyük halkalı sistemlerde halka rahatlamasıyla sterik etki düşmektedir.



Şekil 3.4. C3 ve C3-i moleküllerinin B3LYP/6-31+G(d) temel seviyede minimize edilmiş yapıları.

### 3.4. Genel Sonuçlar ve Değerlendirme

Bu çalışma ile gaz ve çözelti fazında yapılan yüksek seviye hesaplamalarla deneysel olarak belirlenmiş kararlılık sıralaması tekrar elde edilmiştir. Ancak, polar N-Cl bağları daha yüksek çözünme enerjisine sahiptir. Sudaki ayrışma sıralaması sırası kullanılarak kanıtlandığı gibi amin(N-Cl) > amid (N-Cl) > imid (N-Cl) en güçlü bağ en uzun bağ olduğu hesaplamalarla bulunması şaşırtıcı olmuştur. Bu durum daha kısa bağların iyonik karakterinin artması sonucu olabilir. Halka büyüklüğü amin N-haloamin kararlılığını etkilememektedir.

## BÖLÜM 4

### İLETKEN ORGANİK POLİMERLER

#### 4.1. İletken Organik Polimerlerin Keşfi ve Geliştirilmesi

İletken organik polimerlerin keşfi (COP) 1963'lerden sonra Weiss et al. (Bolto, McNeil et al. 1963; Bolto and Weiss 1963; McNeil, Wardlaw et al. 1963) tarafından 1973'de inorganik bir polimer olan poli sülfür nitritin (SN)<sub>x</sub> bulunması ile olmuştur. Bu keşif yüksek iletken polimerlerin varlığını kanıtlamış ve polimerik iletken sentezini teşvik etmiştir. (SN)<sub>x</sub> polimerinin metalik karakteri her bir S-N biriminde bulunan ortaklanmamış elektron varlığıyla ilgili yapısal bir özelliktir. (SN)<sub>x</sub> polimerinin en yüksek elektronik seviyeleri sadece yarı doludur. En yüksek dolu ve en düşük boş elektronik seviyeler arasındaki geçişler yasaklı olduğundan ortaklanmamış elektronlar elektrik iletkenliğini artırmak için uygulanan elektrik alanı altında kolayca hareket ederler. (SN)<sub>x</sub>'nin diğer fiziksel özellikleri (patlayıcı doğası gibi) ticari önem kazanmasını önlemiştir; ancak oldukça geniş yeni bir sınıf olan iletken polimerlerin öğrenilmesini sağlamıştır (Bredas and Street 1985). 1976-77'de, oda sıcaklığında brom ve benzeri yükseltgenlerle (SN)<sub>x</sub>'nin iletkenliğinin artırıldığı gözlenmiştir. Yani artık oluşan nötr polimer değildir, iletken katyondur.

İletken plastikler altında en önemli ilerleme 1977'nin sonlarında olmuştur ve aynı indirgenme-yükseltgenme kimyası, yalıtkan organik poliasetilen  $-(CH=CH)_n$  polimerine uygulanmıştır ve poliasetilenin  $10^{-5}$  S/cm'den çok daha düşük olan iletkenliği indirgen ya da yükseltgen ajanlarla  $10^3$  S/cm'e yükseltilmiştir. Doplanmamış PA 1,9 eV'de zincirler arası bir  $\pi-\pi^*$ -geçışı veren güçlü bir soğurma pikine sahiptir. Arsenik pentaflorür ya da iyodürle dopingleme üzerine bantlar arası geçiş 1,9 eV'de yoğunluğu artarken, 0,65 ve 0,75 eV arasında geniş yeni bir bant görünür. Doping süresince  $\pi-\pi^*$ -geçişinde farklılık yoktur (Champagne and Spassova 2004). Bu şekilde polimerlere iletkenlik sağlanması işlemine "doping", polimerlere de "doped polimer"

adı verilmiştir. Nötür polimer zincirinin, indirgen ajan ile indirgenmiş ya da yükseltgen ajan ile yükseltgenmiş bir karşıt iyonu, polimerik katyon (veya anyon) içeren iyonik bir komplekse dönüşmektedir. Yükseltgen ajan için –p tipi doping, indirgen ajan için –n tipi doping uygundur (Bredas and Street 1985; Sakamoto, Furukawa et al. 1992; Salzner 2004). Çizelge 4.1’de poliasetilen (PA), polipirol (PP) ve politiofen(PT) için iletkenlik değerleri aşağıda verilmiştir.

Çizelge 4.1. PA, PP ve PT için iletkenlik değerleri.

İLETKEN POLİMERLER	İLETKENLİK (S/cm)
POLİASETİLEN	100000
POLİPİROL	600
POLİTİOFEN	200

Bazı durumlarda doping işlemi elektrokimyasal bir hücre içinde, indirgenme ya da yükseltgenme voltajı uygulanarak elektrokimyasal olarak da gerçekleştirilebilir. Bu işlemler sonucu kazandırılan iletkenlik metallerde olduğu gibi serbest elektron hareketiyle değil, doping seviyelerinde ortadaki C-C bağlarındaki ortaklanmamış elektronlarla taşınır ve toplam yük değişmez.

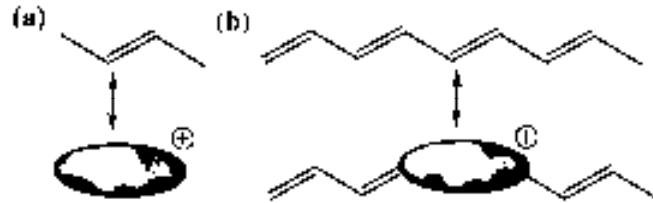
Tüm bu yazılanlar dikkate alındığında potansiyel iletken seçiminin önemli bir özellik olduğu görülmektedir. Seçilecek polimer (poliasetilen gibi) küçük iyonlaşma potansiyeline ya da elektron ilgisine sahip olmalıdır.  $\pi$ -elektronları polimerik iyon oluşturmak için, polimer zincirini bir arada tutan  $\sigma$  bağlarını bozmadan, kolayca elektron çıkarabilir olmalıdır (Tolbert 1992; Dkhissi, Beljonne et al. 2003).

Poliasetilen çevre şartlarında kararsız bir moleküldür. Ancak basit yapısı, çeşitli doping yöntemleri kullanılarak metalik iletkenliğe hazırlığı, rezonans kararlılığı olan karbokasyon ve karboanyonların oluşmasıyla iletkenliğin bağlantısı gibi nedenlerden bu madde üzerindeki çalışmalar yoğunlaşmıştır (Chance 1984). 1975’de Heeger ve

MacDiarmid basit yükseltgen ve indirgenler kullanarak poliasetilene metalik iletkenlik özelliği kazandırılabilildiğini keşfetmişlerdir.

#### 4.2. İletken Organik Polimerlerde İletkenlik

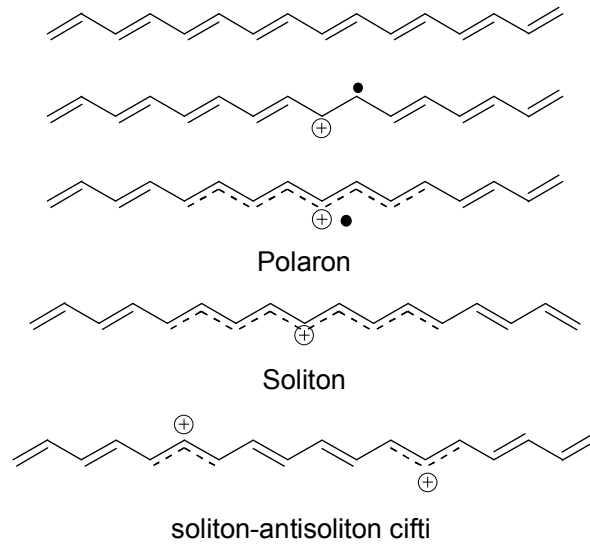
İletken organik polimerlerdeki iletkenlik, silisyum ya da bakırdaki serbest elektronların delokalizasyonu gibi değil doping seviyelerinde ortadaki C-C bağlarındaki hareketli ortaklanmamış eletronlarla taşınmaktadır. Ancak toplam yük değişmez. Bu oluşan yeni yapı “soliton” olarak adlandırılır ve bağ yapmayan orbital seviyelerine yakın orta boşlukta yeni bir enerji seviyesi oluşmaktadır (Bredas, Chance et al. 1982; Tamm, Tamm et al. 2002). Soliton 0, 1 ve 2 elektronla pozitif ya da negatif yüklü de olabilir. Genelde, iki nötür soliton etkiyi minimize etmek için birleşirler. Yüklü bir soliton nötür bir solitonla birleşebilir ve “polaron” denilen radikal katyon oluşur ve kararlı enerji konfigürasyonu meydana getirir. Zincirde polaron oluşan yerde tek bağ çift bağ karakteri kazanır ve polaron molekülde komşu karbon atomları üzerinde gezer.



- Kısa uzunlukta zincirdeki polaron tüm zincir üzerinde delokalize olur ve yeniden geometrik oluşum meydana gelir.
- Daha uzun zincirdeki lokalize polaron yalnızca zincirin bir kısmında geometrik değişime neden olmaktadır.

Böylece iletkenlik sağlanmış olur (Bredas, Scott et al. 1984; Bredas and Street 1985; Tamm, Tamm et al. 2002). Yukarıda a ve b’de, küçük ve uzun zincirdeki polaronun delokalizasyonu ve geometride oluşturduğu bozukluk şematize edilmiştir. Oluşan defonun büyüklüğü ve yerleştiği konum tamamen polimer türüne, zincir uzunluğuna bağlıdır.

İletken polimerlerin optik özellikleri de oluşan bu soliton, polaron ve bipolaron olarak adlandırılan self-lokalle defo terimlerinde açıklanmıştır (Shirakawa, Louis et al. 1977; Chiang, Druy et al. 1978; Su, Schrieffer et al. 1979; Su, Schrieffer et al. 1980). Solitonlar sadece dejenere temel seviyedeki PA gibi polimerler üzerinde oluşurlar. Dejenere temel seviye iki form arasında enerji değişiminin olmadığı anlamındadır, yani tek ve çift bağların yerleri değişmiştir. Doping üzerine, soliton ve soliton-antisoliton çiftleri üretilir ki bunlar optik spektrumda bantlar arası bir geçiş verdiği kabul edilir (Şekil 4.1).

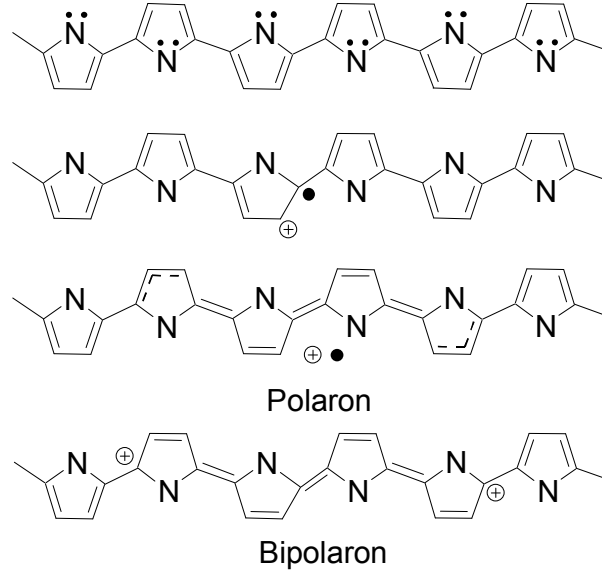


Şekil 4.1. Polaron, soliton ve soliton-antisoliton çifti.

PT ve PP gibi dejenere olmayan polimerler, çift ve tek bağların yerleri değiştiğinde quinoid olurlar (Şekil 4.2). Quinoid formlar nötr polimerler için daha az dayanıklı olduğundan PT ve PP soliton oluşturmaz fakat polaron ve bipolaronlar oluşturur. Bipolaronların iki, polaronların üç bantlar arası geçişten sorumlu olduğuna inanılmaktadır (Shirakawa, Louis et al. 1977; Chiang, Druy et al. 1978; Su, Schrieffer et al. 1979; Su, Schrieffer et al. 1980).

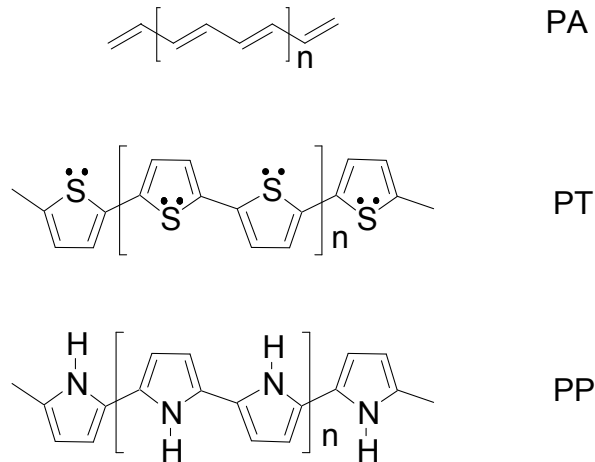
Doping üzerine PT ve PP iki alt bant geçişi geliştirdiği için ve iletkenlik bölgesinde çok düşük ESR (Electron Paramagnetic Resonans- Elektron Paramanyetik

rezonans) sinyallerine sahip oldukları için, sipinsiz bipolaronlar oluşturdukları kabul edilir.



Şekil 4.2. PP’de doping sonrası oluşan quinoid yapı, oluşan polaron ve bipolaronlar.

Politiofen ve polipirol (Şekil 4.3) gibi heterosiklik iletken organik polimerler bir şekilde farklı davranırlar. Elektrokimyasal olarak üretilen PP oksidize formunda elde edilir ve 1,0 ve 2,7 eV’de iki soğurma bandı gösterir. İndirgenme sırasında, daha düşük enerjiye hareket eder ve 3,6 eV’de bir bant görülür. Nötür polimer 3,2 eV’de en yüksek soğurma pikine sahiptir (Chiang, Fincher et al. 1977).



Şekil 4.3. PA dejenere organik polimer, PT ve PP heterosiklik organik polimerler

Dopingleme ile spektral değişimler UV/vis-spektroskopi ile deneysel olarak izlenmiştir. Bu spektra, polimerlerin p-dopingi (yükseltgeme) ve n-dopingi (indirgeme) spektrada benzer değişimlere neden olduğunu göstermiştir. Örneğin, nötür formun bantlar arası  $\pi$ - $\pi^*$ - geçişi ortadan kaybolur ve daha düşük enerjide yeni bantlar oluşur. Gözlenen değişimlerin nedenini açıklamak için polaron model geliştirilmiştir. Örneğin, polaron model bipolaronlar için esas öncelikleri yanlış tahmin eder, bipolaronlar için alt-bant geçişlerinin değerlerini doğru vermez ve ayrıca UV-spektrası üzerindeki bozuklukların lokalleşme etkisini aşırı vurgular. Polaron model bipolaronların daha büyük yük taşıyan türler olduğunu öngörürken, polaronlar deneysel olarak gözlenmiştir (Furukawa 1996). Bipolaronların iki alt-bant geçisi verdikleri öngörüsünün aksine, deneysel çalışma kısa dikasyonların bir alt-bant özelliği verdiğini göstermiştir (Fichou, Horowitz et al. 1990; Fichou, Xu et al. 1991).

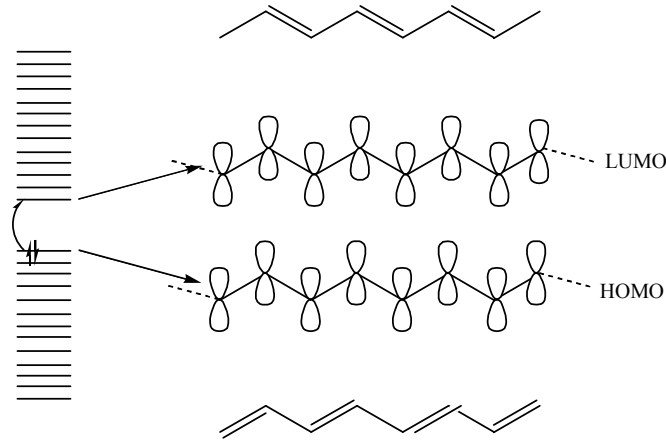
Uzun zincir boylarında bipolaronlar aynı zincir üzerinde iki polarona ayrılırlar. Polaron model tarafından öngörülenin aksine, iki yükün aynı tarafa doğru meyillenmesi yoktur. Polaron modelin hatalı öngörülerinin temel nedeni, kendi kendine sürekli olan (self-consistently) elektron-elektron itmelerini hesaba katmayan Hamiltonian yaklaşımla yapılan teorik hesaplamaların bir sonucu olmasıdır. Böylece bipolaron bağlanma enerjilerinin ve yüklerin self-lokalizasyonlarının tahminindeki yanlışlık teorik iyileştirmedeki eksiklikler nedeniyle olabilir. Polipirol türevleri üzerinde geometri ve iletkenlik ölçümleri basit temel setlerle ölçülmüş, trans ve cis formlarının dipol momentleri, dihedral açıları ve enerjileri incelenmiştir. Trans yapının kararlılığı gösterilmiştir (Öğretir, Arslan et al. 2000).

Aslında son yıllarda deneysel ve teorik çalışmalar polaronların yaygın kanıdan daha az lokalize olduğunu ve ayrı polaronların bipolaronlardan daha kararlı olduğunu göstermiştir. Oligotiofen ve polienlerin radikal katyonları ve katyonlarının spektraları hesaplanmıştır ve bunun sonucu olarak da polaron modelin alt-bant geçişleri olarak adlandırılan geometrik bozukluktan kaynaklandığı temel iddiasının yanlış olduğu gösterilmiştir. Doped polimerlerin spektralarının teorik öngörüsü zorlu bir problemdir. Ancak, yukarıda bahsedilen makalede kanıtlanan ve güvenilir sonuçlar veren bir teorik seviye geliştirilmiştir (Salzner 2007).



### 4.3. Doping Polimer Zinciri Üzerinde Oluşan Yükün Doğal Yapısı

Bir polimer kristalinde tekrarlayan birim hücrelerinin tüm komşularıyla etkileşimi sonunda elektronik bantlar oluşur. En yüksek dolu elektronik seviyesi valans bantları (VB) ve en düşük dolmamış seviyeler iletme bantı (CB) oluşturur. Yasaklanmış bantın genişliği ( band gap,  $E_g$  ), maddenin elektriksel özelliklerini belirleyen VB ve CB arasındaki mesafedir. Şimdiye kadar tartışılan tüm organik iletken polimerlerin bant aralığı 1,5 eV'dir ve başlıca yalıtkan maddelerdir.



Şekil 4.4. İletken polimerlerde uyarılma.

İlk zamanlarda doping işlemi ile organik polimerlerde gözlenen yüksek iletkenlik artışının doldurulmamış elektronik bantların oluşumundan kaynaklandığı düşünülmüştür. Ancak, inorganik yarı iletkenlerde yük taşıyıcıların genel mekanizmalarıyla karşılaştırıldığında, bu basit kabulde iletkenlik artış nedenin p-tipi yükseltgen ajan ya da n-tipi indirgen ajanlar üzerindeki elektronların, CB'nin altında (temeline) eklenen ya da VB'nin tepesinden uzaklaştırılan elektronlar olduğu anlaşılmıştır (Bredas, Chance et al. 1982; Bredas and Street 1985; Tamm, Tamm et al. 2002). Molekül enerjisi absorpladığında bir ya da birkaç elektron HOMO'dan LUMO'ya uyarılır. Bu gaz ya da sulu fazda olabilir. Uyarılmış durum moleküllerin yüksek enerjide kararlı elektronik konfigürasyonlarıdır. Kaç elektronun uyarıldığına göre single, triplet uyarılmalar gibi isimler alır. İletken polimerlerdeki uyarılma Şekil 4.4'teki gibi şematize edilebilir.

## BÖLÜM 5

### 1. PİROL OLİGOMERLERİN OPTİMİZASYON ve UYARILMA ENERJİ HESAPLAMALARINDA KULLANILAN YÖNTEMLER

Pirol oligomerleri 2-24 halkaya kadar (2P-24P) nötr formda, pirol katyonları 2-19 halkaya kadar ( $2P^+$ -19P<sup>+</sup>) ve pirol dikatyonları 2-16 halkaya kadar ( $2P^{2+}$ -16P<sup>2+</sup>) optimize edilmiştir. Dikasyonlar açık-kabuk ve kapalı-kabuk türler (singlet biradikaller) olarak ele alınmıştır. Geometrik optimizasyon B3P86-%30 hibrid fonksiyonu ile yapılmıştır. Temel setin sadece bir çeşiti olan polarize bölünmüş valans ile birleşen Stçifts-Basch-Krauss yalancı potansiyel temel seti (CEP-31G\*) (Stevens, Basch et al. 1984) kullanılmıştır. Bu temel set konjuge oligomerler kadar, nötr polienlerin uyarılmış durumları ve geometrileri için dikkate değer sonuçlar vermektedir (Salzner, Lagowski et al. 1998; Salzner 2004; Salzner, Karalti et al. 2006).

Katyonlar ve katyonların uyarılmış durumları sıkı elektron yoğunluğuna sahip olduğu için, bu temel set ilgilenilen özellikler için yeterlidir (Kawashima, Nakayama et al. 1997). Polienler ve polien katyonlar için en iyi sonuçları Perdew'in 86 korelasyon fonksiyonu (P86) (Stafstrom and Bredas 1988) ile birleştirilmiş %30 Hartree-Fock Exchange (Furukawa 1995; Brocks 2000) ile Becke'nin üç-parametrelisi (Villar, Dupuis et al. 1988) B3P86 hibrit fonksiyonunun (Guay, Diaz et al. 1992; Wintgens, Valat et al. 1994) verdiği ispatlanmıştır (Salzner 2007). Nötr 2P ve 4P için dönme etkisi de incelenmiştir. Tüm yüklü oligomerler düzlemselliğini korumuştur ve tek sayıda halkaya sahip zincirler  $C_{2V}$  simetride, çift sayıda halkaya sahip zincirler  $C_{2H}$  simetride optimize edilmiş geometriler üzerinde hesaplamalar yapılmıştır.

Nötr türlerin uyarılmış durumları time-dependent Hartree-Fock (TDHF/ CEP-31G\*) ve TDB3P86-%30 CEP-31G\* seviyelerinde elde edilmiştir. Yüklü türler TDB3P86-%30 CEP-31G\* ile hesaplanmıştır. Yöntem değişimi gereklidir çünkü, TDDFT yöntemleri uzun konjuge  $\pi$ -sistemlerinin uyarılma enerjilerini düşük

öngörmektedir (Cai, Sendt et al. 2002; Dreuw, Weisman et al. 2003; Parac and Grimme 2003; Salzner 2004; van Faassen and de Boeij 2004; Dreuw and Head-Gordon 2005). Bu durumun aksine TDHF, nötür  $\pi$ -sistemlerin uyarılma enerjilerini tahmininde oldukça kesin sonuçlar vermektedir (Luo, Ruud et al. 1998; Salzner 2007; Salzner 2007). Ancak, sipin kirliliği nedeniyle açık-kabuk sistemlerde başarılı değildir (Salzner 2007; Salzner 2007). İlginçtir ki, TDDFT yüklü  $\pi$ -sistemlerin uyarılma enerjilerini düşük öngörmez ve hibrit fonksiyonlarında bile OT'ler için (Oligo Tiofen) sipin kirliliğinden etkilenmez (Hirata and Head-Gordon 1999; Hirata, Head-Gordon et al. 1999; Salzner 2007; Salzner 2007; Salzner 2008 ). Bu da sipin kirliliği probleminin artan HOMO-LUMO genişliğiyle küçüldüğünü göstermektedir.

Polienler, B3P86-%30 seviyede sipin kirliliğinden etkilenmemelerine karşın, sipin operatörün beklenen değerleri  $25T^+$  için 0,76 ve  $19T-Cl_3$  için 0,84'tür. Sipin kirliliği  $20P^+$  için 0,76 ve  $19P-Cl_3$  için 0,77 değerleri ile OP'ler (Oligo Piro) için bile küçüktür. Kısaca, burada işlem gören tüm türler 0,75 kesin değerine çok yakın sipin operatörünün beklenen değerlerine sahiptir.  $2P$  için  $6-31+G^*$  (Hehre, Ditchfield et al. 1972) ve CC-PVQZ (Dunning 1989) seviyelerindeki test hesaplamaları yapılmıştır. Uyarılmış durumların optimize edilmeksizin geometrilerinin dikey (vertical) uyarılma enerjileri deneysel  $\epsilon_{max}$  değerlerini tahmin etmek için kullanılmıştır. Son zamanlarda tartışıldığı gibi, bantların yapısal titreşimlerinin ihmalinden kaynaklanan hata 0,2 eV'tur ve TDB3P86-30%/CEP-31G\* yaklaşımında mevcut olan hatalarından daha küçüktür.

Karşıt iyon etkisi iyodin dopinge model olarak  $Cl_3^-$  kullanılarak incelenmiştir. Önceki çalışmaların birinde (Colle and Curioni 1998) Cl anyonları kullanılmıştır fakat Cl'nin polimer zincirine yaklaşması ve polimer zinciri ile karşıt iyon arasında kovalent bağ oluşumu ile küçük de olsa yük transferi olduğu açıklanmıştır.  $7P-Cl_3$ ,  $9P-Cl_3$ ,  $11P-Cl_3$ ,  $13P-Cl_3$  ve  $19P-Cl_3$  kompleksleri tamamen optimize edilmiştir. Cl (Colle and Curioni 1998) anyonlarının aksine  $Cl_3^-$  karşıt iyonları polimer zincirinin düzlemine yerleşmeyi tercih etmiştir.

$7P$  üzerinde yapılan test hesaplamaları,  $Cl_3^-$  karşıt iyonunun, karbon atomlarına bağlanmış iki hidrojen arasında köprü olabileceğini ya da azota bağlı hidrojene yakın

konumlanabileceğini ortaya koymuştur. N-H bağına tutturulmuş durumda enerji daha düşüktür. Ancak, her iki yapının soğurma spektralleri incelendiğinde farkın çok az olduğu görülmektedir. Bu nedenle, hesaplamalarda tioen oligomerine benzeyen yapılar kullanılmıştır. Çözücü etkisi çözücü olarak diklorometan kullanılarak polarized continuum model (PCM) (Cossi, Barone et al. 1996) uygulanarak sonuçlara dahil edilmiştir. Tüm hesaplamalar Gaussian03 (Frisch, Trucks et al. 2004.) ile yürütülmüştür.

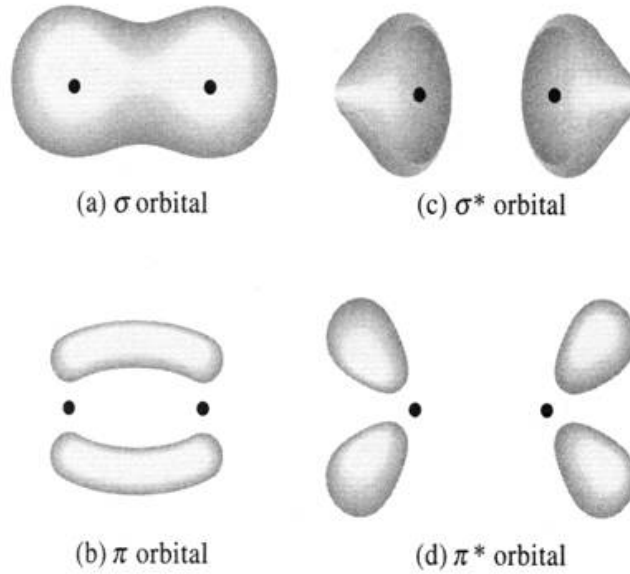
## 2. ULTRAVİYOLE(morötesi)/GÖRÜNÜR BÖLGE MOLEKÜLER SOĞURMA SPEKTROSKOPİSİ

Moleküler absorpsiyon spektroskopisi 160-780 nm dalga boyları arasındaki ışığın  $b$  ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının ( $\text{\AA}$ ) ölçümüne dayanır. Bu absorpsiyon daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır, bunun sonucu olarak moleküler absorpsiyon spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır. Organik bileşiklerde 185 nm den daha düşük dalga boylu ışınları absorplayan geçişleri incelemek zordur, çünkü vakum UV bölgesine düşer. UV/GB spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin analizinde kullanılmaktadır. Bu yöntemle moleküllerin orbitallerindeki elektronik geçişler ve bu geçişlerin hangi orbitaller arasında gerçekleştiği belirlenebilir. Bir organik molekülde absorpsiyona neden olan elektronlar şunlardır; bağ elektronları ( $\pi$  ve  $\sigma$  bağ orbitallerindeki elektronlar). Oksijen, kükürt, azot, halojenler gibi atomların çevresinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftlerinin sorumlu olduğu bağ yapmayan elektronlar (n bağ yapmayan orbitaldeki elektronlar)

Ultraviyole (morötesi) / Görünür Bölge Moleküler Soğurma spektroskopisindeki başlıca geçişler şöyle sıralanabilir:

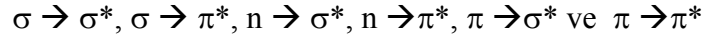
- Organik moleküllerde gözlenen  $\pi$ ,  $\sigma$  ve n orbitalleri arasındaki geçişler,
- Koordinasyon komplekslerinde gözlenen, d ve f orbitalleri arasındaki geçişler,
- Hem organik moleküller ve Hem de komplekslerdeki yük aktarım geçişleri.

Atomik orbitallerin doğrusal bileşimi (Linear Combination of Atomic Orbitals-LCAO) ile iki atom orbitalinin doğrusal bileşimi ile iki tane moleküler orbital meydana gelir ve oluşan yeni moleküler orbitaller Atomik orbitallerden daha düşük enerjili bağ molekül orbitali ve daha yüksek enerjili antibağ (karşı bağ) molekül orbitali olarak adlandırılırlar. Başlıca orbital türleri; Sigma ( $\sigma$ ) orbitalleri ; AO'lerinin uç uca örtüşmesi, diğer bir deyişle tek lop örtüşmesi ile oluşur. Şekil 5.1'de gösterildiği gibi, bir sigma orbitalinin yük yoğunluğu bağ eksenini çevresinde simetriktir. Organik moleküllerde daha çok s-s, p-p veya s-p orbitalleri arasında meydana gelir. Pi ( $\pi$ ) orbitalleri, iki tane p AO'lerinin yan yana örtüşmesi ile oluşurlar. İki lop örtüşmesi ile meydana gelirler. Bu orbitaller bağ eksenini doğrultusunda düğüm düzlemine sahiptir. Yük yoğunlukları bağ ekseninin altında ve üstünde bulunur. Bağ yapmayan orbitaller (n orbitalleri); s orbitali p orbitalinin iki lobu ile örtüşürse toplam örtüşme sıfır olur.

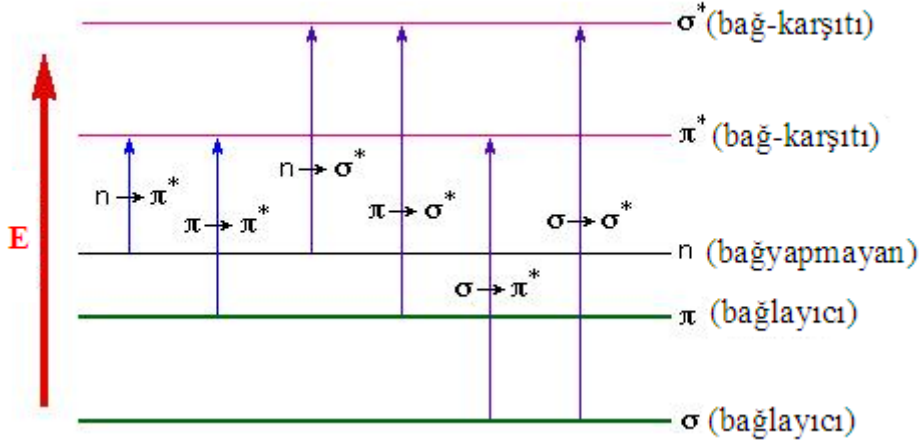


Şekil 5.1. Bir sigma orbitalinin yük yoğunluğununun bağ eksenini çevresindeki görünümü.

Çoğu kez, bağ yapmayan orbitalin enerji seviyesi, bağ ve antibağ (karşıbağ) orbitallerinin enerji düzeylerinin arasında yer alır. Şekil 5.2 ve Şekil 5.3'de gösterildiği gibi, organik moleküllerde altı tür elektronik geçiş olasıdır:



Şekil 5.2. Organik Moleküllerdeki olası altı tür elektronik geçiş.



Şekil 5.3. Organik Moleküllerdeki olası altı tür elektronik geçişin şematik gösterimi.

**$\sigma \rightarrow \sigma^*$  Geçişleri:** Bir molekülde  $\sigma$  bağ orbitalindeki bir elektron, Vakum UV bölgesindeki bir ışını absorplayarak antibağ orbitaline uyarılır, bu durumda  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişi meydana gelmiş olur. Diğer elektronik geçişlere kıyasla  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişleri için gereken enerji oldukça yüksektir. Örneğin, sadece C-H bağları içeren ve dolayısıyla sadece  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişleri gösterebilen metan (CH<sub>4</sub>)'ın 124 nm'de bir absorpsiyon maksimumu vardır. Etan (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)'ın absorpsiyon piki ise 135 nm'de görülür, bu geçiş C-C bağ elektronlarından kaynaklanır, C-C bağının kuvveti C-H bağınınkinden daha az olduğundan, bunun uyarılması daha az enerji ister.

**$n \rightarrow \sigma^*$  Geçişleri:** Bu geçişler ortaklanmamış elektron çiftleri içeren bileşiklerde (bağ yapmayan orbitalde bulunan elektronlar için) gözlenir. Genelde bu geçişler  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişlerinden daha az enerji gerektirir ve absorpsiyon piklerinin çoğu 150-250 nm aralığındaki bölgede yer alır. Bu tip absorpsiyona özgü molar absorptivite düşük veya orta şiddetlidir ve çoğunlukla 100-3000 L.cm<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> aralığında yer alır.  $n \rightarrow \sigma^*$

geçişlerine ait absorpsiyon maksimumları, su ve etanol gibi polar çözücüler varlığında daha düşük dalga boylarına kayma eğilimindedir. ultraviyole bölgede yer alan  $n \rightarrow \sigma^*$  pikleri veren organik fonksiyonel grupların sayısı nispeten azdır.

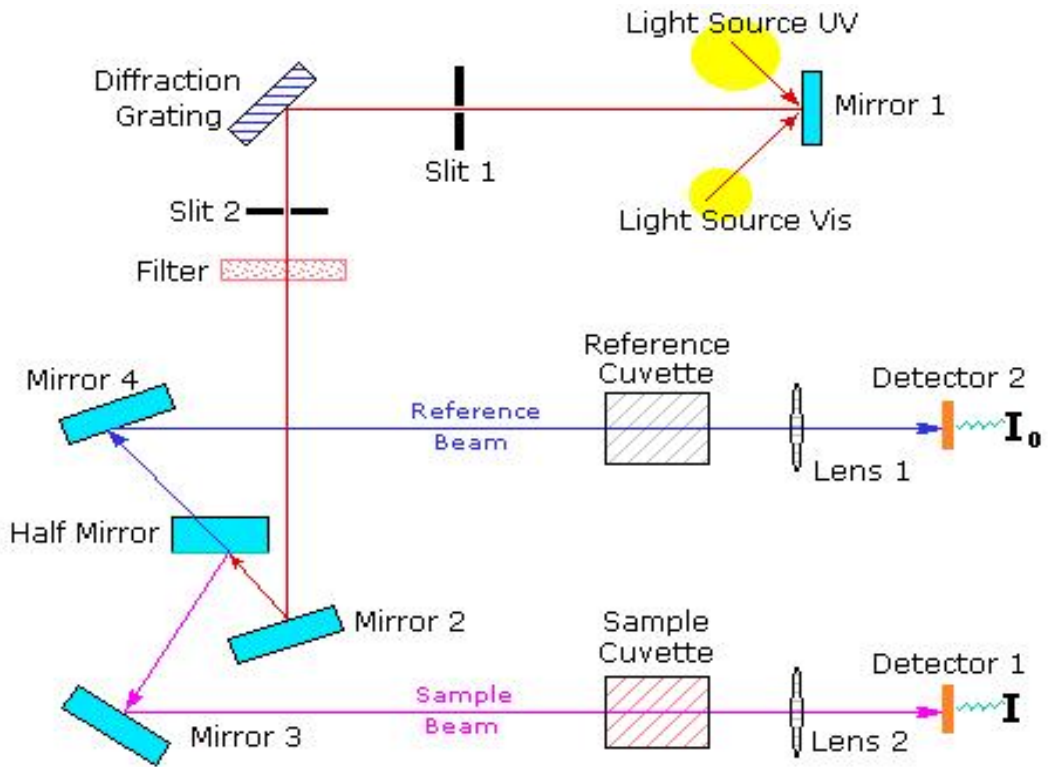
**$n \rightarrow \pi^*$  ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  Geçişleri:**  $n \rightarrow \pi^*$  ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri 200-700 nm arasındaki spektral bölgede absorpsiyon yaptıklarından UV/GB spektroskopisinde en çok karşılaşılan geçişlerdir. Bu geçişlerin her ikisi de,  $\pi^*$  orbitallerini içerdiğinden doymamış fonksiyonel grup içeren organik bileşiklerde gözlenir. Diğer bir deyişle, bu doymamış absorplayıcı merkezler kromofor olarak adlandırılır.  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin molar absorptiviteyi çoğu kez düşük olup, genellikle 10-100 L.cm<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> aralığında yer alırlar; buna karşılık  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine ait değerler normal olarak 1000-10000 arasına rastlar.

Bu iki absorpsiyon tipi arasındaki diğer bir karakteristik fark, çözücünün, piklerin dalga boyu üzerindeki etkisidir.  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine ilişkin pikler, genellikle çözücünün artan polarlığıyla daha düşük dalga boylarına kayar (hipsokromik veya maviye kayma). Her zaman olmasa bile çoğu kez  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri için karşıt eğilim (bathokromik veya kırmızıya kayma) geçerlidir. Hipsokromik kayma bağ yapmamış elektron çiftinin solvasyon etkisiyle n bağ yapmayan orbitalin enerji seviyesinin düşmesinden kaynaklanır. Bu çeşit etkilerin en şiddetlisi (300 nm veya daha fazla maviye kayma), su ya da alkol gibi polar hidrolitik çözücülerde, çözücü protonlarıyla bağ yapmamış elektron çifti arasındaki hidrojen bağı oluşumu ile ortaya çıkar. Bu durumda n orbitallerinin enerjisi, yaklaşık olarak hidrojen bağıнын enerjisi kadar düşer ve yaklaşık olarak hidrojen bağıнын enerjisine karşılık gelen bir maviye kayma görülür.

Molekül orbital yaklaşımında,  $\pi$  elektronlarının delokalizasyonu konjugasyonla artar. Böylece  $\pi^*$  orbitallerinin enerjisi düşerek daha az antibağ karakterine sahip olur. Organik moleküllerdeki çoklu kromofor absorpsiyonları yaklaşık olarak toplanabilir. Burada ön koşul söz konusu kromoforların birbirinden birden fazla tek bağ ile ayrılmış olmasıdır. Kromoforların konjugasyonları spektral özellikler üzerinde daha büyük etkilere sahiptir. Örneğin, 1,3-bütadien,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ , konjüge olmamış “dien”

lere karşılık gelen piklere göre 20 nm daha uzun dalga boyuna kayan kuvvetli bir absorpsiyon bandı gösterir. Eğer üç adet çift bağ konjüge durumda ise gözlenen bathokromik etki daha büyüktür.

Aldehit, keton ve karboksilik asitlerdeki çifte bağlı oksijen ile olefinik bir çifte bağ arasındaki konjugasyon benzeri bir davranışa neden olur. Konjüge sistemlerde soğurma bantlarının dalga boyları, çifte bağlı atomlara bağlı grupların cinslerine duyarlıdır. Bu tür süstitüsyonların soğurma maksimumları üzerindeki etkilerini tahmin etmek için çeşitli ampirik kurallar geliştirilmiştir ve bunların yapısal tayinlerinde yararlı oldukları kanıtlanmıştır. Aşağıdaki Şekil 5.4'te Ultraviyole (morötesi) / Görünür Bölge Moleküler Soğurma Spektroskopisi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.4. Ultraviyole (morötesi) / Görünür Bölge Moleküler Soğurma spektroskopisi.



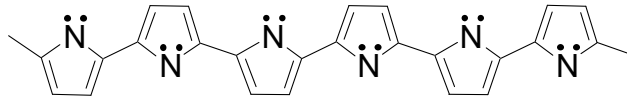
## BÖLÜM 6

### SONUÇLAR

Hesaplamalar sonrası elde edilen değerler adım adım analiz edilmiştir. Halka sayısı artırılarak elde edilen verilerdeki değişim ve bu değişimler arasında herhangi bir bağlantı olup olmadığı kontrol edilmiş, kaynak taramasına da paralel olarak devam edilmiştir. Böylelikle elde edilen veriler hem diğer yöntemlerle hem de deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Aşağıda elde edilen veriler daha anlaşılır olması açısından grafikler, çizelgeler ve simüle edilmiş spektrallerle gösterilmiştir.

Verilerin analizi sonucu elde edilen öngörü ve sonuçlar, aşağıda artan zincir uzunluklarıyla nötrden katyon ve dikatyona doğru sıralanmıştır.

#### 6.1. Nötr Oligomerler

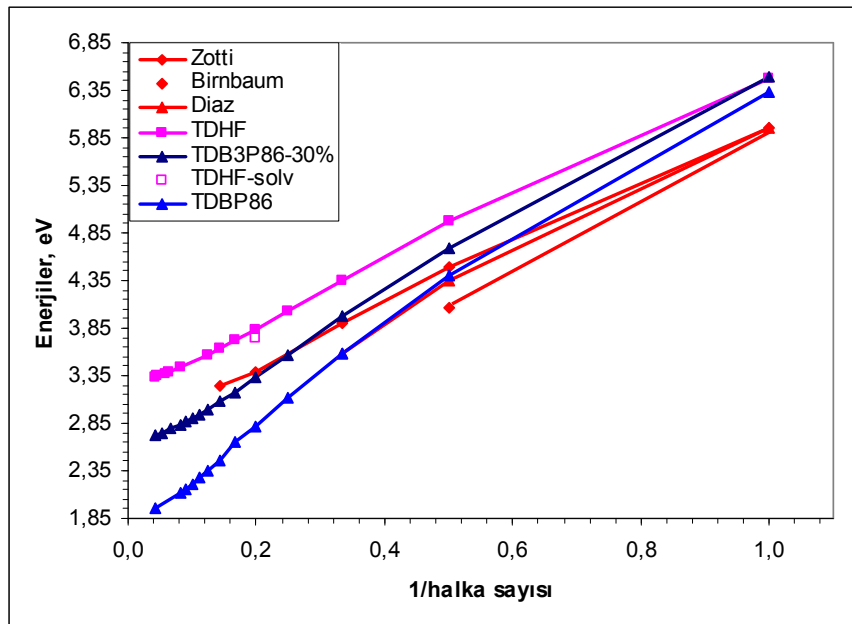


Nötr Pirol Oligomer

Oligomerlerin içteki halkaların bağ uzunlukları artan zincir uzunluklarıyla hızlı bir şekilde converge olur (yakınsar) ve yeterince uzun oligomerler için, zincir sonundan üç halkaya kadar yakınsamıştır. Pirol oligomerlerin içteki halkalar şu değerlere sahiptir: C-C 1,429 Å, C=C 1.402 Å, C-N 1,380 Å, halkalar arası tek bağ 1,458 Å. Böylece bağ uzunluğu değişim (BLA) değeri 0,056 Å'dir. Bu değerler Millefiori et al. (Tamm, Tamm et al. 2002) tarafından hesaplanan B3LYP/6-31G\* sonuçlarıyla uyum içindedir. Tek fark yalancı potansiyel temel setinin biraz daha uzun bağlar vermesidir. Pirol halkalarının geometrisi pratikte aynı C-C bağ uzunluklarına (1,427 ve 1,458 Å) ve

sadece biraz daha kısa C=C bağ uzunluklarına (1,396 Å) sahip tiofen halkalarının geometrisi ile oldukça fazla benzerlik göstermektedir.

B3P86-%30 geometrilerine üzerinde gaz fazında düzlemsel pirol oligomerlerinin TDHF, TDB3P86-%30 ve TDBP86 uyarılmış durum enerjileri, Zotti (Zotti, Martina et al. 1992) ve Diaz et al. (Diaz, Crowley et al. 1981) çözeltildeki verileriyle karşılaştırılmış ve sonuçlar Şekil 6.1 ve Çizelge 6.1’de verilmiştir. Birnbaum ve Kohler’in (Birnbaum and Kohler 1991) bitiofen için matris değerleri de Çizelgeye ilave edilmiştir. Pirol monomerleri için tüm değerler deneysel sonuçlarla uyum içindedir, fakat artan zincir uzunluklarında fark ortaya çıkmaktadır. En düşük matris değeri 2P’ye aittir. Diaz (Diaz, Crowley et al. 1981) sulu çözeltide Zotti et al. (Zotti, Martina et al. 1992) daha düşük değer elde etmiştir. Deneysel ve teorik sonuçlar arasındaki fark 3P’de artmaktadır. TDHF uyarılma enerjileri, deneysel sonuçlardan yüksektir. TDDFT deneysel sonuçlarla çok daha uyumludur ancak, artan zincir uzunluklarıyla bu uyumun oldukça hızlı düştüğü Şekil 6.1’de görülmektedir. Deneysel sonuçlarla teorik verilerin ayrıntılı karşılaştırılması ilerleyen bölümlerde yapılacaktır.



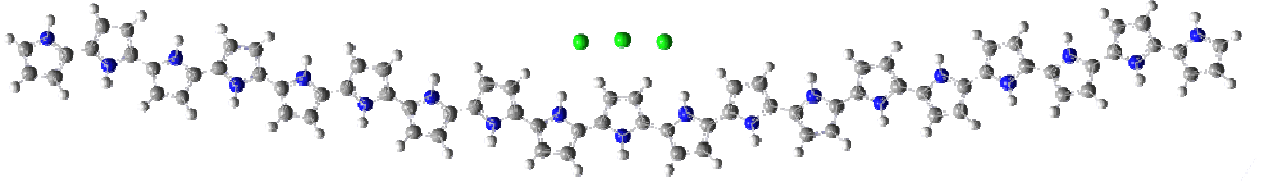
Şekil 6.1. Nötür pirol oligomerlerinin teorik ve deneysel uyarılma enerjileri.

Çizelge 6.1. Gaz fazdaki düzlemsel pirol oligomerlerin TDHF/CEP-31G\*, TDB3P86-%30/CEP-31G\*, ve TDBP86/CEP-31G\*'deki eV olarak uyarılma enerjileri, çözeltideki deneysel  $\epsilon_{\max}$  değerleriyle karşılaştırılmıştır.

Halka No	TDHF	TDB3P86-30%	TDBP86	Deneysel
1	6,47	6,49	6,34	5,96 (Zotti, Martina et al. 1992) /5,96(Street, Clarke et al. 1982)
2	4,97 / 4,84(solv)	4,69	4,41	4,49 (Zotti, Martina et al. 1992) /4,35(Street, Clarke et al. 1982) / 4,06(Birnbaum and Kohler 1991)
3	4,35	3,97	3,58	3,91 (Zotti, Martina et al. 1992) /3,59(Street, Clarke et al. 1982)
4	4,03/4,1 (non-pl)	3,57/3,63 (non-pl)	3,11	3,54(Guyard, Hapiot et al. 1997)
5	3,84 / 3,74 (solv)	3,34	2,81	3,38 (Zotti, Martina et al. 1992)
6	3,72	3,18	2,60	
7	3,63	3,08	2,46	3,25 (Zotti, Martina et al. 1992)
8	3,57	3,00	2,35	
9		2,94	2,27	
10		2,90	2,21	
11		2,87	2,16	
12	3,44	2,84	2,12	
15		2,79		
16	3,39			
18	3,37			
19		2,75		
22	3,35			
24	3,34	2,72/3,01	1,95/2,04/2,06	

## 6.2. Katyonlar

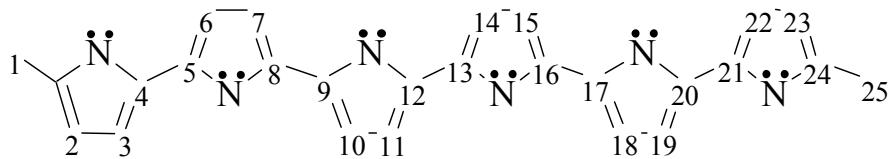
Katyonlar  $\text{Cl}_3^-$  karşıt iyon varlığında ve yokluğunda optimize edilmiştir.  $\text{Cl}_3^-$  karşıt iyonu zincir üzerinden ziyade zincir düzlemine yerleşmeyi tercih etmiştir.  $19\text{P}-\text{Cl}_3$  optimize edilmiş yapısının GaussView'03 programından alınmış görüntüsü Şekil 6.2'de gösterilmiştir.



Şekil 6.2.  $19\text{P}-\text{Cl}_3$ 'ün optimize edilmiş yapısı

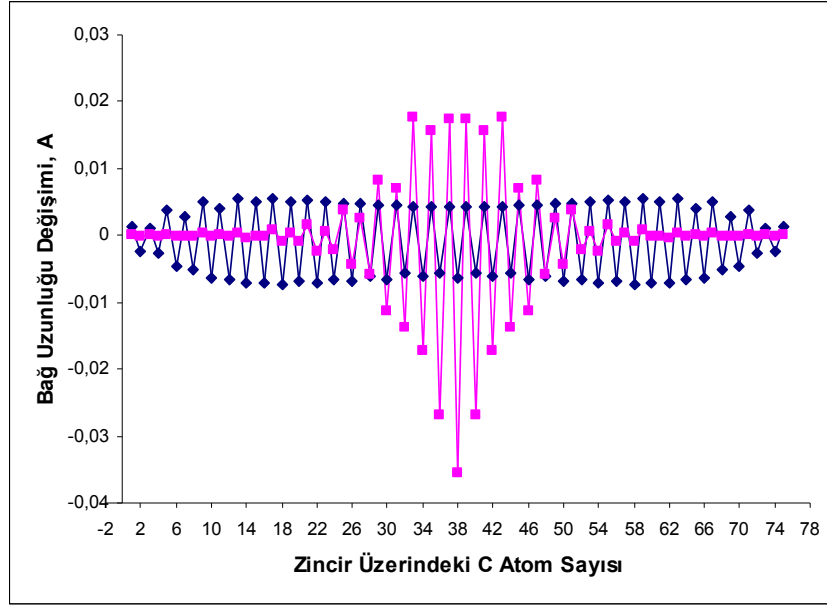
$19\text{P}^+$  ve  $19\text{P}-\text{Cl}_3$ 'ün nötr yapıya kıyasla bağ uzunlukları Çizelge 6.2'de verilmiştir. Nötr forma kıyasla,  $19-\text{P}^+$  katyonu ve  $19-\text{P}-\text{Cl}_3$  kompleksindeki bağ uzunluklarındaki değişim grafiğe geçirilmiş ve Şekil 6.3'de gösterilmiştir. Bağ uzunlukları değerleri zincir sonundan başlayarak sırasıyla C-C ve C=C bağlarının değerlerini ifade etmektedir.

Bağ uzunluklarının numaralanması aşağıda gösterilmiştir.



Çizelge 6.2. Nötür P, 19-P<sup>+</sup> kasyonu ve 19-P Cl<sub>3</sub> kompleksindeki bağ uzunlukları, Å. Bağ uzunlukları zincir sonundan başlayarak sırasıyla C-C ve C=C bağ uzunlukları değerlerini göstermektedir.

Zincirdeki C Sayısı	19P	19P <sup>+</sup>	19P-Cl <sub>3</sub>	Zincirdeki C Sayısı	19P	19P <sup>+</sup>	19P-Cl <sub>3</sub>
(149,151)	1,393	1,395	1,393	(24,31)	1,402	1,406	1,419
(147,149)	1,433	1,431	1,433	(12,24)	1,458	1,452	1,431
(146,147)	1,403	1,404	1,403	(12,14)	1,402	1,406	1,418
(143,146)	1,460	1,458	1,460	(14,16)	1,429	1,422	1,411
(141,143)	1,401	1,405	1,401	(8,16)	1,402	1,406	1,420
(139,141)	1,429	1,425	1,429	(4,8)	1,458	1,452	1,444
(138,139)	1,402	1,404	1,402	(4,6)	1,402	1,406	1,409
(135,138)	1,458	1,453	1,458	(5,6)	1,429	1,422	1,417
(133,135)	1,402	1,407	1,402	(3,5)	1,402	1,406	1,410
(131,133)	1,429	1,422	1,429	(3,7)	1,458	1,451	1,452
(130,131)	1,420	1,406	1,402	(7,15)	1,402	1,406	1,404
(127,130)	1,458	1,451	1,458	(13,15)	1,429	1,422	1,424
(125,127)	1,402	1,408	1,402	(11,13)	1,402	1,406	1,406
(123,125)	1,429	1,421	1,428	(11,23)	1,458	1,451	1,455
(1122,123)	1,402	1,407	1,402	(23,32)	1,402	1,407	1,402
(110,122)	1,458	1,451	1,457	(30,32)	1,429	1,421	1,426
(108,110)	1,402	1,407	1,403	(28,30)	1,402	1,407	1,404
(106,108)	1,429	1,421	1,428	(28,56)	1,458	1,451	1,457
(105,106)	1,402	1,407	1,402	(56,58)	1,402	1,406	1,402
(93,105)	1,458	1,451	1,457	(58,61)	1,429	1,421	1,428
(93,94)	1,402	1,407	1,404	(59,61)	1,402	1,407	1,403
(91,94)	1,429	1,421	1,426	(59,63)	1,458	1,451	1,457
(89,91)	1,402	1,407	1,402	(63,66)	1,402	1,407	1,402
(85,89)	1,458	1,451	1,455	(66,68)	1,429	1,421	1,428
(85,86)	1,402	1,407	1,406	(68,79)	1,402	1,407	1,402
(83,86)	1,429	1,422	1,424	(71,79)	1,458	1,451	1,458
(81,83)	1,401	1,407	1,404	(71,73)	1,402	1,406	1,402
(80,81)	1,458	1,452	1,452	(73,76)	1,429	1,422	1,429
(53,80)	1,402	1,379	1,410	(75,76)	1,402	1,407	1,402
(51,53)	1,428	1,422	1,417	(75,97)	1,458	1,453	1,458
(48,51)	1,402	1,406	1,409	(97,99)	1,402	1,404	1,402
(44,48)	1,458	1,452	1,444	(99,102)	1,429	1,425	1,429
(44,46)	1,402	1,406	1,420	(101,102)	1,401	1,405	1,401
(43,46)	1,429	1,422	1,411	(101,113)	1,460	1,458	1,460
(41,43)	1,402	1,406	1,418	(113,114)	1,402	1,404	1,403
(27,41)	1,458	1,452	1,431	(114,116)	1,433	1,431	1,433
(27,29)	1,402	1,406	1,419	(116,118)	1,393	1,395	1,393
(29,31)	1,429	1,422	1,393				



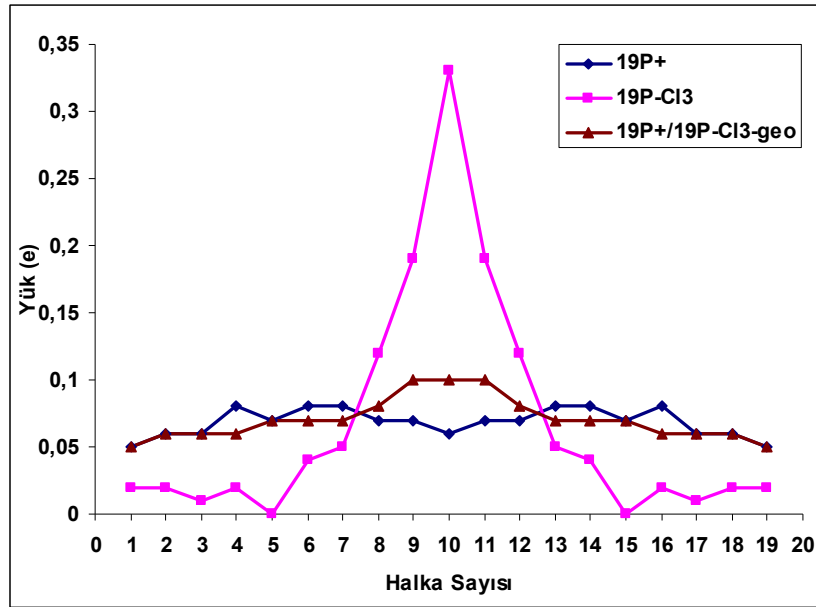
Şekil 6.3. Nötür forma kıyasla  $19\text{-P}^+$  katyonu (mavi eş kenar dörtgen) ve  $19\text{-P Cl}_3$  kompleksindeki (pembe kare) bağ uzunluklarındaki değişim. Bağ uzunlukları değişimi zincir sonundan başlayarak C-C ve C=C bağlarını göstermektedir.

Yalın katyondaki geometrik bozunma tüm zincir üzerinde dağılmıştır. C-C tek bağlar yaklaşık  $0,006 \text{ \AA}$  kısalmış ve C=C çift bağlar yaklaşık  $0,004 \text{ \AA}$  uzamıştır. Karşıt iyon varlığında, nötür sisteme kıyasla ilk dört halka geometrisinde değişiklik olmamıştır (Şekil 6.3) ve toplam defo 11 halka üzerinde oluşmuştur. Merkezdeki üç halka quinoid yapıya sahiptir ve bozunma karşıt iyondan uzaklaştıkça kademeli olarak azalmaktadır.

Karşıt iyonun neden olduğu geometrik bozukluk tamamlanmıştır. Geometrideki değişimin neden olduğu enerji değişimini belirlemek için, karşıt iyon kompleksten uzaklaştırılmış ve geriye kalan kompleks geometrisine sahip yalın katyona ( $19\text{P}^+//19\text{P-Cl}_3$ ) single point enerji hesaplaması yapılmıştır. Optimize edilmiş katyon  $19\text{P}^+$  ve  $19\text{P}^+//19\text{P-Cl}_3$  arasındaki enerji farkı  $3,78 \text{ kcal/mol}$  ve herbir halka için  $0,20 \text{ kcal/mol}$ 'dür.

$19\text{-P}^+$ ,  $19\text{P-Cl}_3$  ve  $19\text{P}^+//19\text{P-Cl}_3$ 'deki yük dağılımı grafiğe geçirilmiştir ve grafik Şekil 6.4'de gösterilmiştir. Halkalara numaraları zincir sonundan başlanarak

uçlara doğru verilmiştir. Yalın katyonda yük tüm molekül üzerine dağılmıştır.  $19P-Cl_3$  kompleksindeki  $Cl_3^-$  üzerinde toplanan yük  $-0,94 e^-$ 'dir. Sonuç olarak yük transferi hemen hemen tamamlanmıştır. Pozitif yükün keskin bir piki karşıt iyonu yakın olan merkez halkada elde edilmiştir. Takip eden dört halka üzerindeki pozitif yük hızlı bir şekilde düşmektedir.  $19P-Cl_3$  ile geometrisi aynı olmasına rağmen  $19P^+//19P-Cl_3$ 'deki pozitif yük zincir üzerinde delokalizedir. Kısaca, karşıt iyonun varlığı defonun lokalizasyonuna neden olduğu ancak geometride değişim oluşturmadığı anlaşılmaktadır.



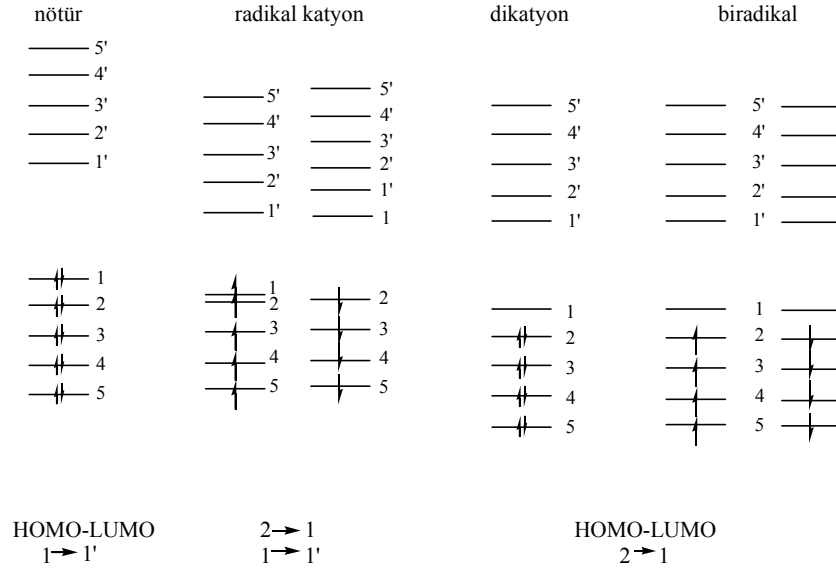
Şekil 6.4.  $19P^+//19P-Cl_3$  kompleks ana iskeletindeki,  $19P^+$  katyonundaki ve  $19P-Cl_3$  kompleksindeki pozitif yük dağılımı. Halka numaralanması zincir sonundan başlanarak uçlara doğru devam etmiştir.

$2P^+$ 'den  $19P^+$ 'ya kadar olan TDB3P86-30%/CEP-31G\* uyarılma enerjileri Çizelge 6.3'te sıralanmıştır. Uyarılmış durumlar Şekil 6.5'te gösterildiği gibi Pariser'in (Fesser, Bishop et al. 1983) yöntemi kullanılarak karakterize edilmiştir. Salınım kuvvet değeri 0,25'in altında olan zayıf değerler ihmal edilmiştir. Çizilen çubuk spektra Şekil 6.6 ve Şekil 6.7'de gösterilmiştir. Artan oligomer sayısı ile enerji ve salınım kuvvetlerindeki gelişmeler çizilen grafiklerle Şekil 6.8 ve Şekil 6.9'da gösterilmiştir.

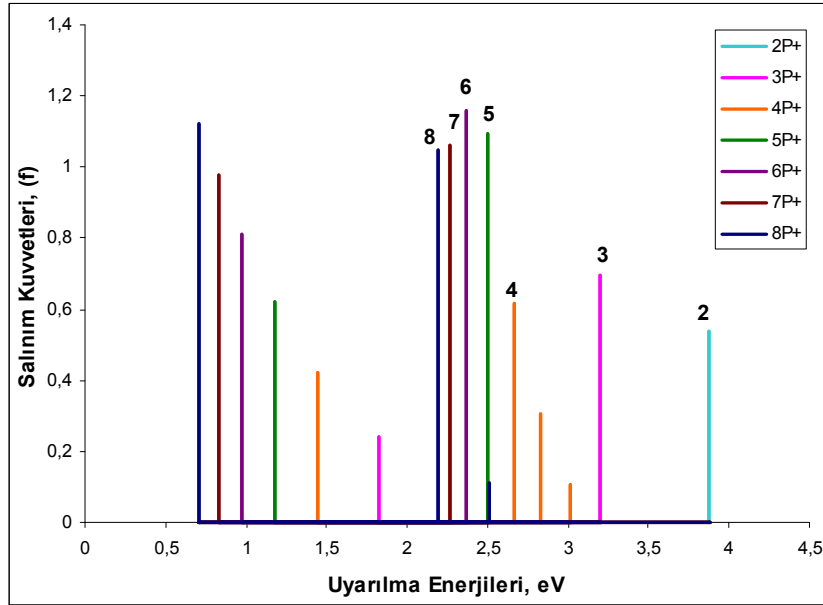
Çizelge 6.3. Pirel katyonlarının TDB3P86-30%/CEP-31G\* seviyedeki uyarılma enerjileri, (eV) ve salınım kuvvetleri (f). Nötür türlerin TDHF bant boşluğu üzerindeki tüm geçişleri ve salınım kuvvetlerinin 0,25 üzerindeki tüm değerleri Çizelge 6.3'e dahil edilmiştir.

	E1	E2	E3	E4	E5	E6
2P <sup>+</sup>	3,87 (0,54)					
3P <sup>+</sup>	1,83 (0,24)	3,19 (0,70)				
4P <sup>+</sup>	1,44 (0,42)	2,67 (0,61)	2,82 (0,31)			
5P <sup>+</sup>	1,17 (0,62)	2,51 (1,09)				
6P <sup>+</sup>	0,98 (0,81)	2,36 (1,16)				
7P <sup>+</sup>	0,82 (0,98)	2,27(1,06)	3,50 (0,41)			
8P <sup>+</sup>	0,71 (1,12)	2,19 (1,05)	3,29 (0,61)			
9P <sup>+</sup>	0,61 (1,23)	2,13 (0,95)	3,07 (0,50)	3,16 (0,47)		
9P-Cl <sub>3</sub>	0,89 (1,09)	2,19 (0,91)	2,48 (0,57)	-		
10P <sup>+</sup>	0,53 (1,31)	2,10 (0,84)	2,97 (0,82)	3,00 (0,49)		
11P <sup>+</sup>	0,47 (1,36)	2,06 (0,73)	2,90 (1,83)	3,26 (0,30)		
11P-Cl <sub>3</sub>	0,81 (1,24)	2,10 (0,63)	2,34 (1,00)	-		
12P <sup>+</sup>	0,42 (1,39)	2,04 (0,62)	2,85 (2,40)	-		
13P <sup>+</sup>	0,38 (1,14)	2,01 (0,55)	2,81 (2,99)	-		
13P-Cl <sub>3</sub>	0,75 (1,29)	2,03 (0,34)	2,28 (1,12)	3,25 (0,92)		
13P-Cl <sub>3</sub> (solv)	0,56 (1,58)	2,04 (0,32) 2,07 (0,30)	2,25 (0,93)	3,02 (0,38)	3,09 (0,93)	3,14 (0,58)
14P <sup>+</sup>	0,34 (1,42)	2,00 (0,48)	2,78 (3,51)	-		
15P <sup>+</sup>	0,31 (1,43)	1,98 (0,43)	2,76 (3,87)	-		
16P <sup>+</sup>	0,29 (1,43)	1,97 (0,39)	2,74 (4,41)	3,29 (0,32)		
19P <sup>+</sup>	0,23 (1,42)	1,94 (0,29)	-			
19P-Cl <sub>3</sub>	0,65 (1,08)	0,96 (0,41)	2,12 (0,72)	2,28 (1,14)	2,47 (0,30)	2,84 (0,69)



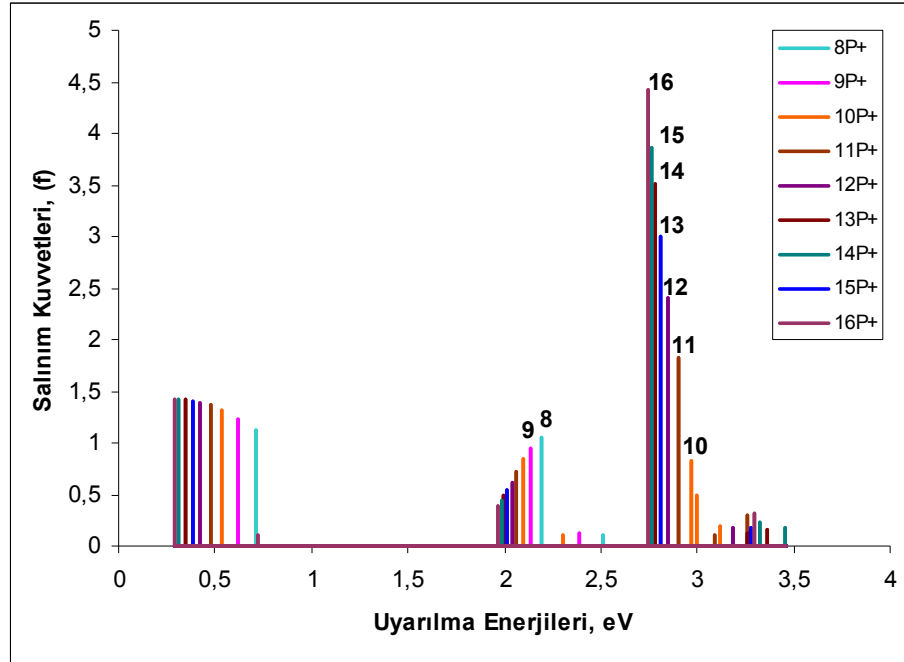


Şekil 6.5. Pariser yöntemi ile karakterize edilmiş uyarılmış durumların şematize gösterimi.



Şekil 6.6. TDB3P86-%30 seviyesindeki 2P<sup>+</sup>'den 8P<sup>+</sup>'ye kadar olan oligomerlerin çubuk spektrası.

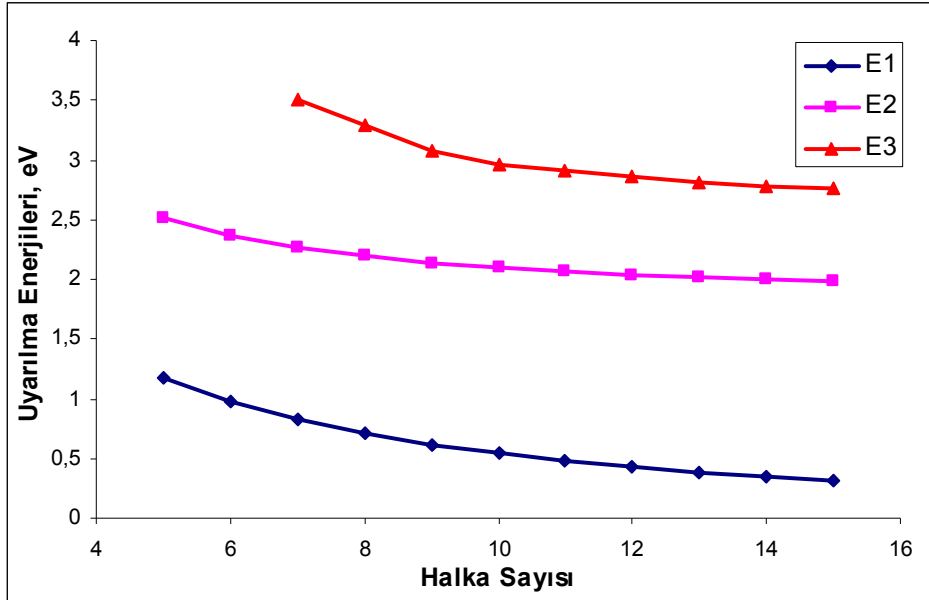
$2P^+$  için bir tane kuvvetli alt-bant geçişi vardır ve 1-1' geçişinden kaynaklanır (Şekil 6.6'daki radikal katyon).  $3P^+$ 'den  $5P^+$ 'ye kadar olan oligomerlerde iki pik öngörülmüştür. E1 (düşük enerjili pik) 2-1 geçişi ve E2 (yüksek enerjili pik) 1-1' geçişi tarafından bastırılmıştır.  $4P^+$  için E2 iki değere bölünmüştür.  $5P^+$  için oluşan pikler çok yakın uzanır ve yarıma ortadan kaybolur. Tertiofen için benzer pik yarıması TDDFT (Dreuw and Head-Gordon 2005) ve CASPT2'de (Rubio, Orti et al. 2001) öngörülmüştür.  $6P^+$  için ve tüm daha uzun oligomerler için, E2 iki bileşene ayrılmış ve üç ya da dört alt-bant piki öngörülmüştür.



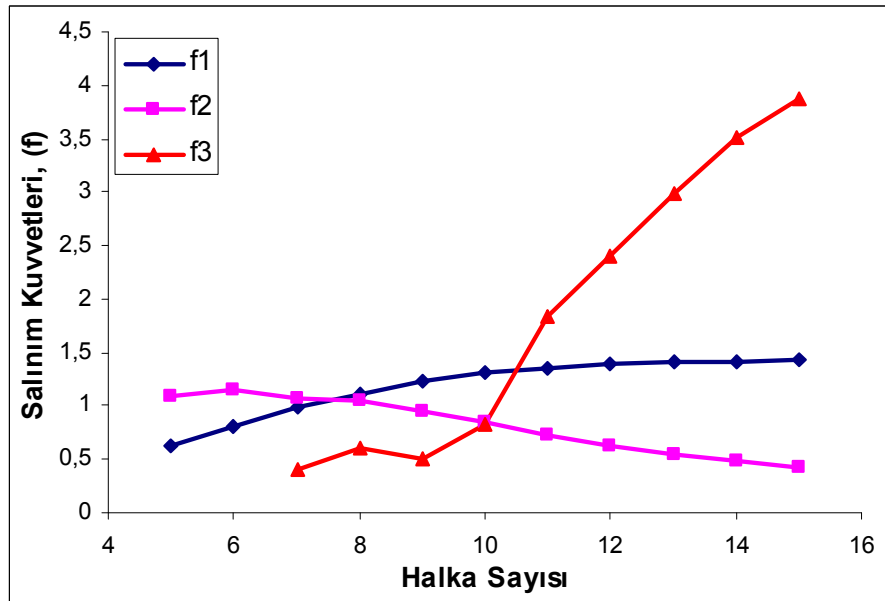
Şekil 6.7. TDB3P86-%30 seviyesindeki  $8P^+$ 'den  $16P^+$ 'ye olan oligomerlerin çubuk spektrası.

Şekil 6.8 ve Şekil 6.9'daki E1'e ait salınım kuvvetinin birincide arttığı ve yaklaşık  $12P^+$ 'de sabit olmaya başladığı gösterilmiştir. E2 seviyelerinin salınım kuvveti  $7P^+$ 'de bozuktur ve daha uzun oligomerlerde düşmektedir. Orta-uzun ve uzun oligomerlere ait E2 ve E3 1-1' geçişinden kaynaklanır ve 3-1' ve 2-2' geçişlerinden oluşur. Sonuç olarak, E2 artan zincir uzunluğuyla kaybolurken E3 önem kazanır.

11P<sup>+</sup>'da E3 dominant pik olmuştur. Oligomer uzadıkça kuvvetler artmakta ve E4 azalmaktadır fakat büyük, önemli bir değer gelişmemektedir.

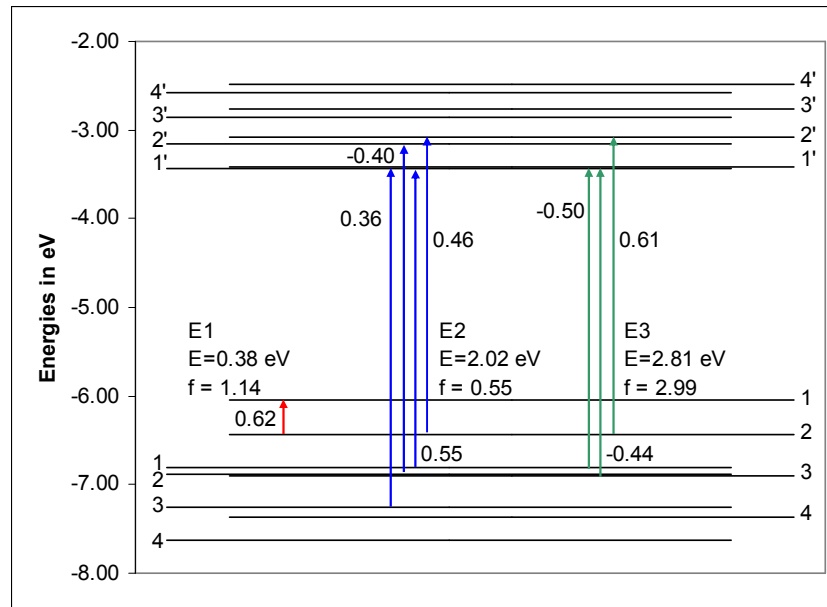


Şekil 6.8. 2P<sup>+</sup>'den 16P<sup>+</sup>'ye oligomerler için ilk üç soğurma enerjilerinin gelişimi.



Şekil 6.9. 2P<sup>+</sup>'den 16P<sup>+</sup>'ye ilk üç izinli singlet geçişlerinin salınım kuvvetlerinin değişimi. 9P<sup>+</sup> ve 10P<sup>+</sup>'nin birbirine yakın uzanan, E3 ve E4 piklerinin salınım kuvvetleri de grafiğe (f) eklenmiştir.

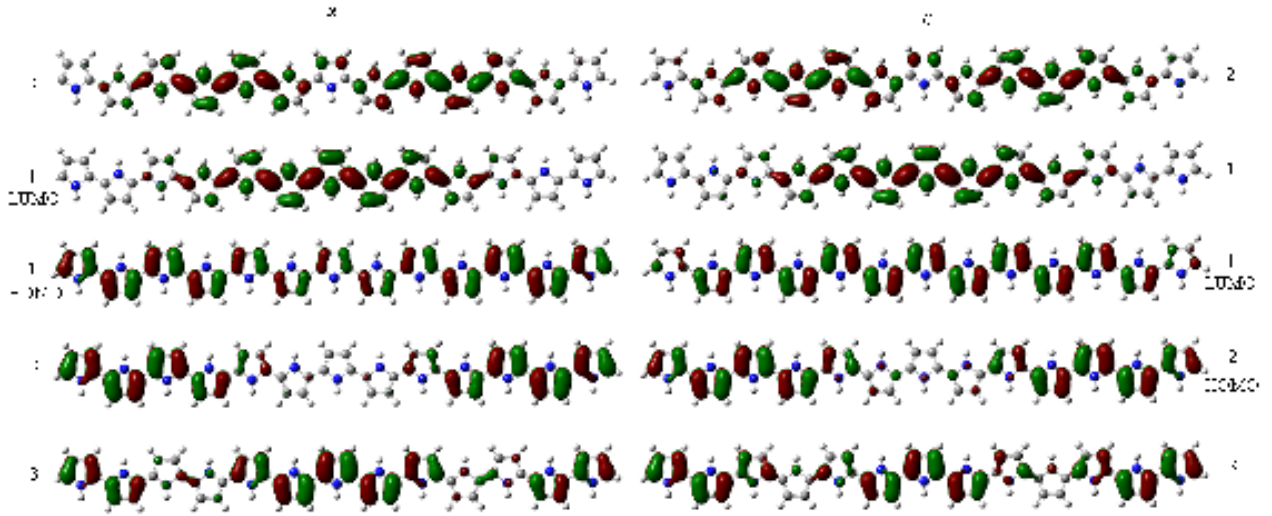
Orta büyüklükteki oligomerin elektronik seviyelerinin yapısı  $13P^+$  için Şekil 6.10'da gösterilmiştir. Sadece E1 tek elektronik geçiş tarafından bastırılmıştır. E2 ve E3 farklı işaret ve farklı genişlikte benzer elektronik geçişlerden kaynaklanır ve çoklu konfigürasyondur. E1 için, valans banttan boş polaron seviyesine bir geçiş olarak düşünülebilir (2-1 geçişi).



Şekil 6.10. TDB3P86-%30 seviyede  $13P^+$  kationundaki üç güçlü alt bant geçişlerine elektronik konfigürasyonların katkısı. Aralıklara yakın sayılar geçişlerin katkı oranlarını göstermektedir.  $\pi$ -elektron enerji seviyeleri  $\pi$ -seviyelerine göre sağda gösterilmiştir.

Geçişlere dahil olan moleküler orbitaller Şekil 6.11'de gösterilmiştir. Şekil 6.11'de elektron zincir sonundaki en fazla elektron yoğunluğuna sahip seviyeden, zincir sonundaki halkalar hariç hemen hemen tüm zincir üzerine eşit olarak dağılmış elektron yoğunluğuna sahip seviyeye taşınmış olduğu açıkça görülmektedir. E2 ve E3 nötür formun (1-1') bant geçişleriyle bağlantılıdır. 1-seviyesi (nötür türlerde HOMO) dalga fonksiyonunun  $\alpha$  ve  $\beta$  kısımları için çok benzer olduğu ve nötür pirol oligomerlerin delokalize olmuş HOMO orbitallerine benzerliği görülmektedir. Aksine 1', molekülün ortasında en büyük elektron yoğunluğuna sahiptir. Bu nedenle, 1-1' geçişiyle elektron yoğunluğu molekülün merkezine doğru hareket etmektedir. 1 ve 1' seviyeleri arasındaki

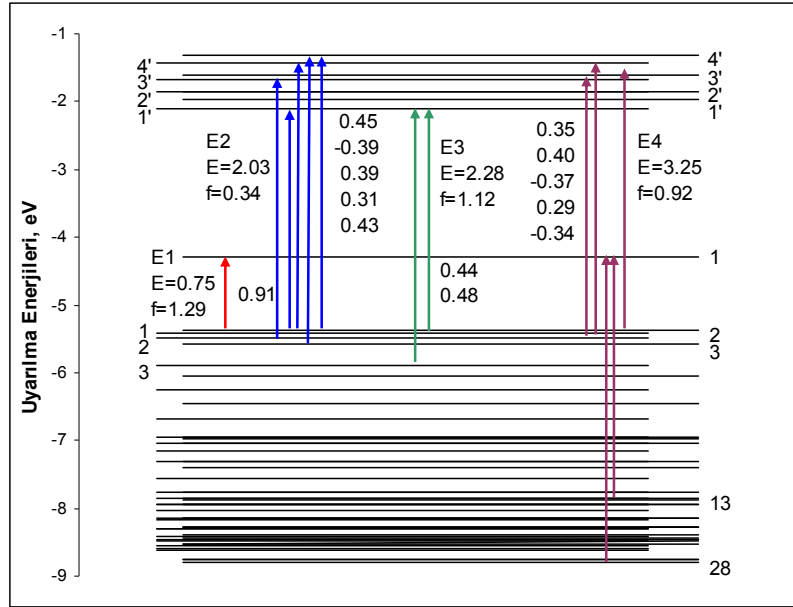
enerji farkı nötür oligomerden daha küçüktür. E2 ve E3 nötür formun bant geçişleriyle ilişkilidir. Uygun enerji seviyeleri arasındaki enerji farkı nötür oligomerlerden daha küçüktür. E1 ve E2 (0,38 eV + 2,02 eV = 2,40 eV) nötür benzerlerinin (3,42 eV (TDHF) ya da 2,82 eV (TDB3P86-30%)) uyarılma enerjileri üzerine ilave edilmemiştir.



Şekil 6.11.  $13P^+$ 'nin 3 - 2' Arasındaki Molekül Orbitaler.

Karşıt iyonların etkisi 9P-Cl<sub>3</sub>, 11P-Cl<sub>3</sub>, 13P-Cl<sub>3</sub> ve 19P-Cl<sub>3</sub> için araştırılmıştır. Veriler Çizelge 6.2'ye dahil edilmiştir. Karşıt iyon varlığındaki eğilim, E1 enerjisinde yaklaşık 0,3-0,4 eV artma ve yalın katyonların E1 enerjisine kıyasla biraz düşük salınım kuvvetine sahip olma yönündedir. E2 enerjisi hemen hemen hiç etkilenmemiştir, ancak salınım kuvveti biraz düşmüştür. E3 üzerindeki karşıt iyon etkisi oldukça fazladır. E3'ün salınım kuvvetleri karşıt iyon varlığındaki değerlerin yarısıdır ve 0,6 eV'den daha fazla düşmüştür. Sonuç olarak, oldukça zayıf bu ilave geçişler yüksek-enerji alt-bant bölgesinde görülmektedir. 13P-Cl<sub>3</sub> için elektronik konfigürasyonlar E1, E2, E3 ve E4'e katkıda bulunmaktadır ve bu konfigürasyon katkısı Şekil 6.12'de şematize edilerek gösterilmiştir.  $13P^+$ 'ya kıyasla, karşıt iyon elektronik geçişlere katkısı olan daha fazla elektron konfigürasyonlarına neden olmaktadır. Hiçbir elektronik geçişin

karşıt iyonu ait olmamasına rağmen ilave olan pikde yarılmaya neden olmaktadır. Çözücü etkisi  $13P-Cl_3$  için hesaplanmıştır ve oldukça küçük olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 6.12. TDB3P86-%30 seviyede  $13P-Cl_3$  kompleksindeki dört güçlü alt bant geçişlerine elektronik konfigürasyonların katkısı. Aralıklara yakın sayılar geçişlerin katkı oranlarını göstermektedir.  $\pi$ -elektron enerji seviyeleri,  $\pi$ -seviyelerine göre sağda gösterilmiştir.

### 6.3. Dikasyonlar

□ □

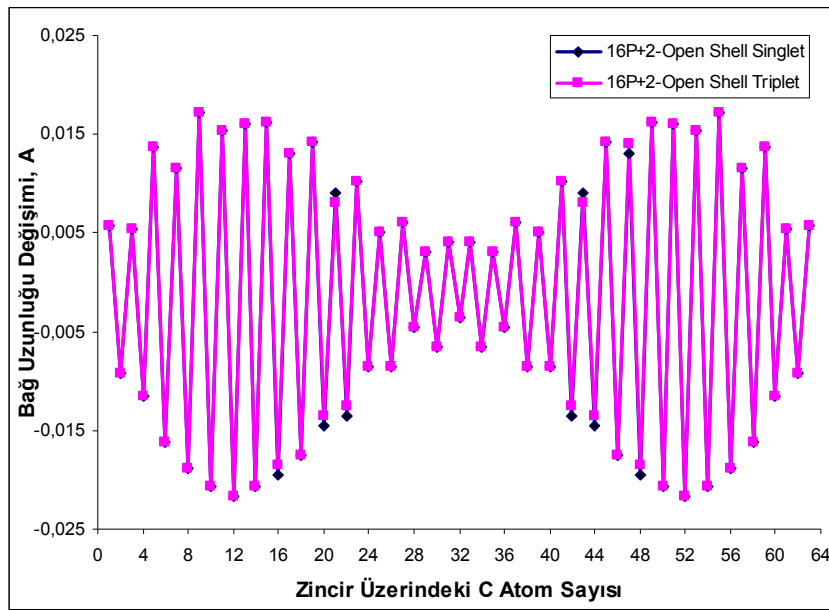
Dikasyonlar singlet (bipolaron), singlet biradikal (polaron çifti) ya da triplet temel seviyelerde olabileceği için open-shell (açık kabuk) ve closed-shell (kapalı kabuk) hesaplamaları yapılmıştır. B3P86-%30'da en kısa oligomer  $4P^{2+}$  dikasyonudur. Kapalı form biradikalın 0,56 kcal/mol üzerinde yer alır ve spin işlemcisinin beklenen değeri ( $\langle S^2 \rangle$ ) 0,40'dır. Zincir uzunluğunun artmasıyla öncelik biradikaller için artar ve  $\langle S^2 \rangle$  değeri 5P için 0,70'e, 6P için 0,86'ya artar ve 1'in çok az üzerine yaklaşır.  $\langle S^2 \rangle$  değeri singlet için 0, triplet için 2'ye eşittir.  $\langle S^2 \rangle$  değerinin 1 olması singlet ve triplet durumlarının eşit karıştığını göstermektedir. Bu, tüm dikasyonların esas temel seviyelerinin polaron çifti olduğu ve en yüksek moleküler orbitaldeki iki elektronun arasında etkileşim olmadığı anlamındadır.

Kısa oligomerlerde geometrik bozunma tüm zincir üzerinde uzanmaktadır. Yüzey sınırlaması olmaksızın tercihi araştırmak için, daha uzun oligomerlerin hesaba katılması zorunludur.  $16P^{2+}$  dikasyonunun triplet ve singlet durumundaki bağ uzunlukları Çizelge 6.4'de verilmiştir.

Çizelge 6.4.  $16P^{2+}$  dikasyonunun triplet ve singlet durumundaki bağ uzunlukları, ÅÅ.

Zincirdeki C Sayısı	16P	16P <sup>2+</sup> -OS	16P <sup>2+</sup> -CS	C Sayısı	16P	16P <sup>2+</sup> -OS	16P <sup>2+</sup> -CS
(116-118)	1,393	1,399	1,399	(2,4)	1,402	1,406	1,411
(116,114)	1,433	1,424	1,425	(4,6)	1,429	1,422	1,415
(114,113)	1,403	1,408	1,408	(6,8)	1,402	1,405	1,411
(113,109)	1,461	1,449	1,45	(8,16)	1,458	1,453	1,446
(109,110)	1,401	1,415	1,413	(16,18)	1,402	1,408	1,412
(110,107)	1,429	1,413	1,415	(18,20)	1,429	1,42	1,415
(107,105)	1,402	1,413	1,412	(20,22)	1,402	1,407	1,412
(105,62)	1,458	1,439	1,442	(22,65)	1,458	1,449	1,445
(62,60)	1,402	1,419	1,416	(65,66)	1,402	1,412	1,412
(60,58)	1,429	1,408	1,412	(66,68)	1,429	1,415	1,414
(58,57)	1,402	1,417	1,414	(68,70)	1,402	1,411	1,412
(57,54)	1,458	1,436	1,441	(70,73)	1,458	1,443	1,444
(54,52)	1,402	1,418	1,415	(73,74)	1,402	1,416	1,413
(52,50)	1,429	1,408	1,412	(74,76)	1,429	1,411	1,413
(50,49)	1,402	1,418	1,414	(76,78)	1,402	1,415	1,413
(49,46)	1,458	1,438	1,443	(78,81)	1,458	1,438	1,443
(46,44)	1,402	1,415	1,413	(81,82)	1,402	1,418	1,414
(44,42)	1,429	1,411	1,413	(82,84)	1,429	1,408	1,412
(42,41)	1,402	1,416	1,413	(84,86)	1,402	1,418	1,415
(41,38)	1,458	1,443	1,444	(86,89)	1,458	1,436	1,441
(38,36)	1,402	1,411	1,413	(89,90)	1,402	1,417	1,414
(36,34)	1,429	1,415	1,414	(90,92)	1,429	1,408	1,412
(34,33)	1,402	1,412	1,412	(92,94)	1,402	1,419	1,416
(33,21)	1,458	1,449	1,445	(94,97)	1,458	1,439	1,442
(21,19)	1,402	1,407	1,412	(97,99)	1,402	1,413	1,412
(19,17)	1,429	1,42	1,415	(99,102)	1,429	1,413	1,415
(17,15)	1,402	1,408	1,412	(102,101)	1,401	1,415	1,413
(15,7)	1,458	1,453	1,446	(101,121)	1,461	1,449	1,45
(7,5)	1,402	1,405	1,411	(121,122)	1,403	1,408	1,408
(5,3)	1,429	1,422	1,415	(122,124)	1,433	1,424	1,425
(3,1)	1,402	1,406	1,411	(124,126)	1,393	1,399	1,399

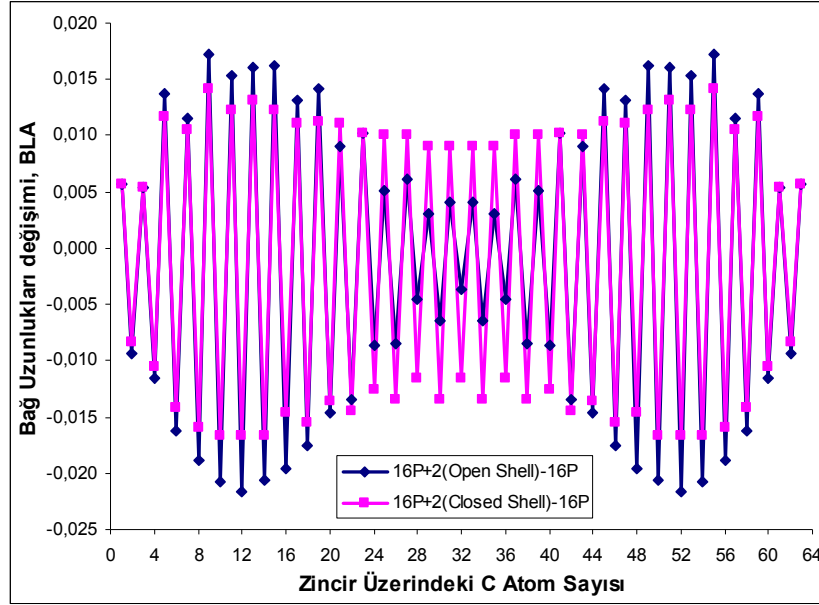
Çizelge 6.4'te nötür yapı, kapalı-kabuk ve açık-açık kabuk  $16P^{2+}$  dikasyonuna ait bağ uzunlukları da verilmiştir. Çizelge 6.4'teki veriler kullanılarak çizilen grafik Şekil 6.13'te gösterilmiştir. Şekil 6.13 incelendiğinde,  $16P^{2+}$  dikasyonunun triplet durumu ile singlet durumu arasındaki bağ uzunlukları değişimi görülmektedir ve  $16P^{2+}$  triplet durumunun geometrisi singlet biradikalle pratikte özdeştir ve her iki durumda da enerjileri dejeneredir.



Şekil 6.13.  $16P^{2+}$  dikasyonunun açık-kabuk (open-shell) triplet ile singlet durumu arasındaki bağ uzunlukları değişimi.

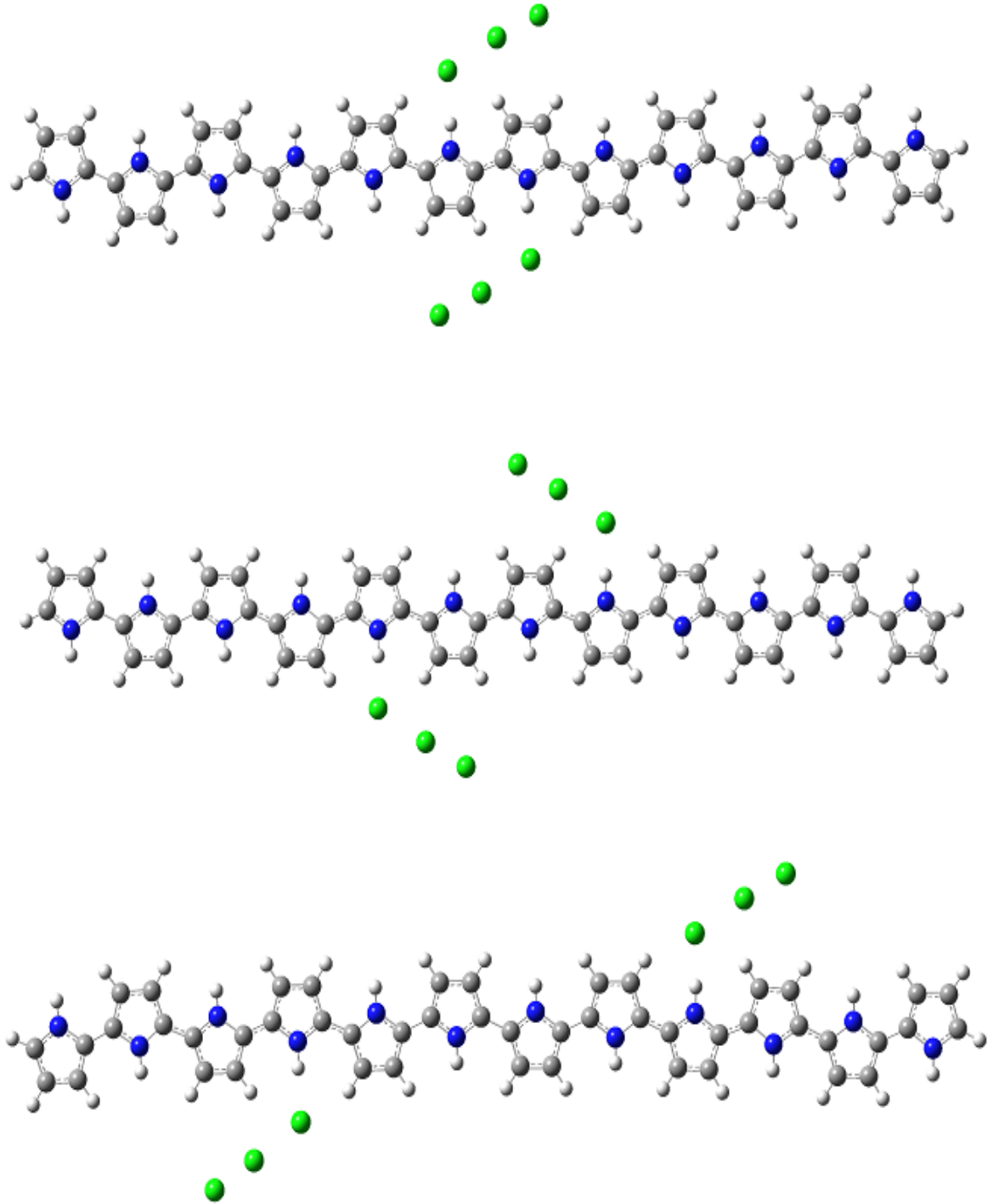
Çizelge 4'te verilen değerler kullanılarak nötür yapıya kıyasla kapalı-kabuk ve açık-açık kabuk  $16P^{2+}$  için, geometrideki değişimler grafik olarak çizilmiş ve Şekil 6.14'de gösterilmiştir. Her iki durumda da zincir ucundan üçüncü halka üzerine iki bölgeye ayrılan büyük bir geometrik bozunma eğilimi vardır (yaklaşık C12 çevresi). Ayrılma biradikal için daha belirgindir ancak, kapalı-kabuk singlet durumunda gözle görülür şekilde barizdir.





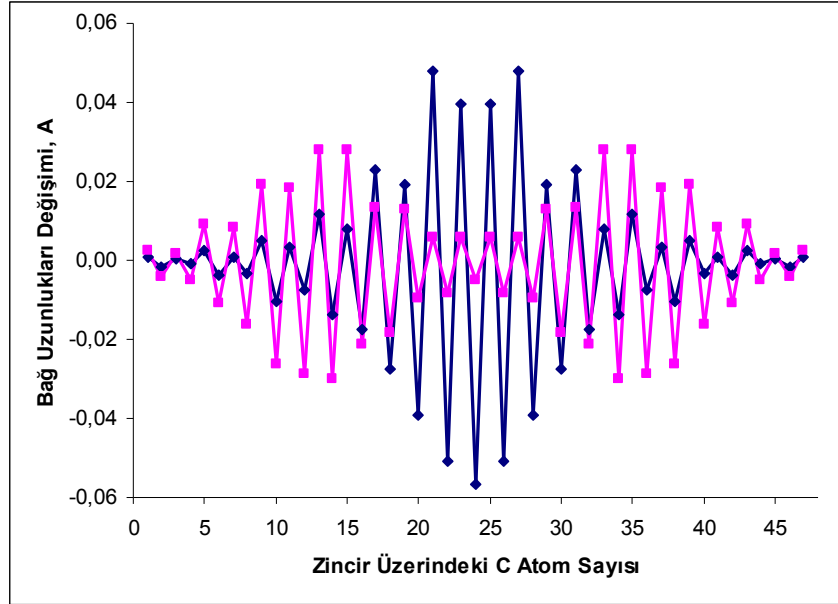
Şekil 6.14. Nötür 16P'ye kıyasla,  $16P^{2+}$ daki singlet ve biradikal kapalı-kabuk ve açık kabuktaki geometrik değişim.

Şekil 6.15'te gösterildiği gibi bipolaron oluşumu, birbirine yakın iki karşıt iyon yerleştirilerek zorlanabilir. İlk iki yapıda karşıt iyonlar merkez halkalara çapraz yerleşmiştir ve kapalı-kabuk singlet olarak optimize edilmiştir. Karşıt iyonların eğilme açısı anyonların pirol azotundaki pozitif yüklü hidrojen atomlarına yaklaştığını göstermiştir. Şekil 6.15'teki ilk yapının enerjisi ikinci yapının enerjisinden 2,59 kcal/mol kadar daha düşüktür. Üçüncü yapı bir polaron çifti göstermektedir. Birinci yapının 0,66 kcal/mol aşağısında uzanır ve en düşük değerdir. Karşıt iyonların kenara doğru hareket ettirilmesi enerjide artışa neden olmuştur. Böylece polaron çifti oluşumu karşıt iyonların varlığında oluşmuştur ve polaron oluşumu yönündeki tercih daha uzun oligomer boyutunda muhtemelen artacaktır.



Şekil 6.15. Geometrik bozukluklar gibi polaron- ve bipolaron- oluşturacak 12P-2Cl<sub>3</sub>'ün optimize edilmiş yapıları.

Nötür 12P'ye kıyasla 1. ve 3. yapılardaki geometrik bozukluk grafiğe geçirilmiş ve Şekil 6.15'de gösterilmiştir.



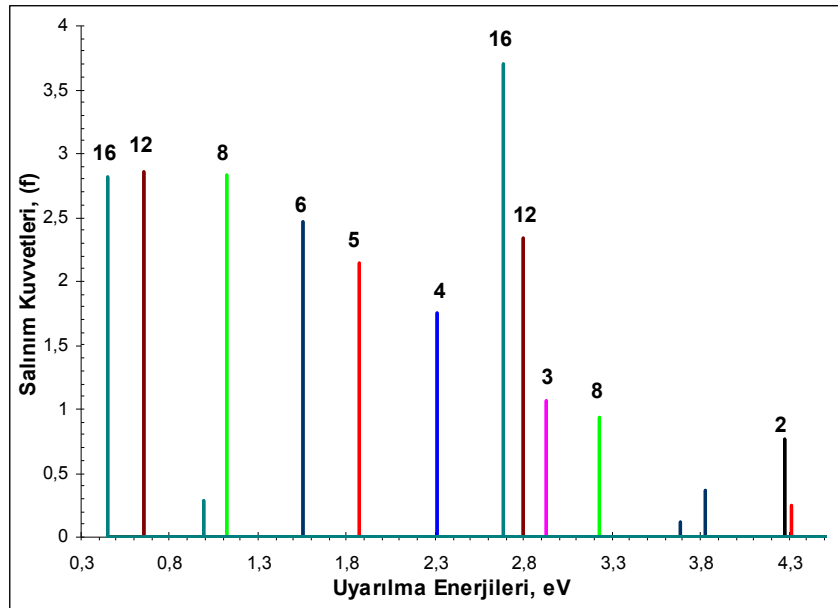
Şekil 6.16. Nötr yapıya kıyasla, 1. ve 3. yapıdaki 12P-(Cl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>'nin oluşturduğu polaron ve bipolaron çiftinin geometrik bozunmaları.

Bipolaron oluşumunu zorlamak için oluşturulan 1. yapının enerjisi diğer iki yapıdan daha yüksektir. Bilindiği gibi bir yapının kararlı kabul edilebilmesi için en düşük enerji değerine sahip olması gerekir. Bu çok karmaşık bilgi gerektirmeyen çok açık kimyanın temelinde öğretilen bir kuraldır. 2. yapıda karşıt iyonlar birer pirol birimi uzaklaştırılıp optimize edilmiştir ve daha önceki sayfalarda net fark kcal/mol olarak da verilmiştir. 1. yapıda azot atomundaki H'lere yakın konumlanan karşıt iyonlar daha düşük enerjiye neden olmuşlardır. Yapı 1. ve 2. yapılar kıyasla 3. yapı daha kararludur ve dört pirol birimi arada mesafe olmasına rağmen polaron oluşturma eğilimi gösterdiği Şekil 6.16'e bakıldığında açıkça anlaşılmaktadır. Oligomer uzadıkça durumun netlik kazanacağı öngörüsünde bulunmak yanlış olmayacaktır.

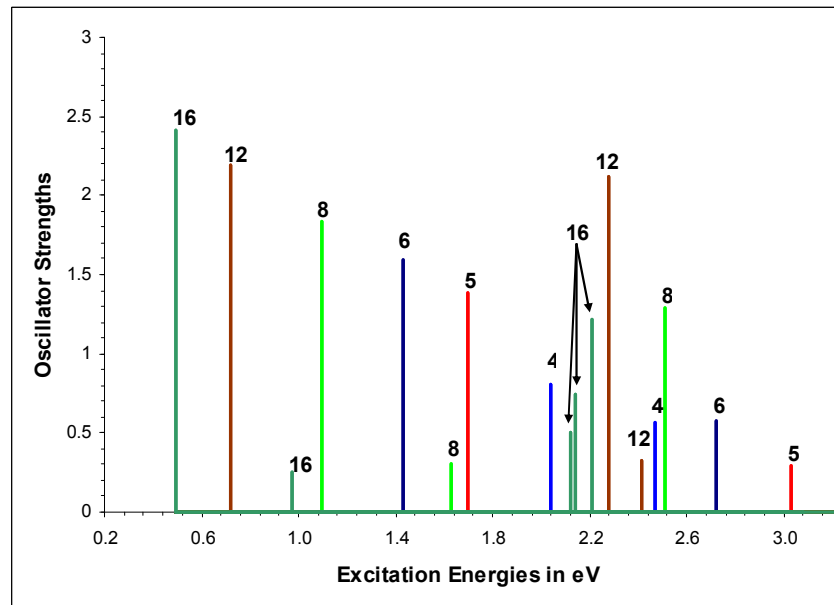
$2P^{2+}$ , den  $16P^{2+}$ , ye kadar olan uyarılma enerjileri Çizelge 6.5'te özetlenmiştir. Dikasyonların kapalı-kabuk çubuk spektrası çizilmiş Şekil 6.17'de gösterilmiştir. Kısa oligomerlerin kapalı-kabuk dikasyonlarının, nötür türlerin bant boşluğu altında bir soğurma piki vardır.  $2P^{2+}$  için 4-1 elektronik geçişi nedeniyle oluşan güçlü soğurma vardır. Diğer tüm oligomerler için, en düşük izinli uyarılmış durum 2-1 geçişi tarafından bastırılmıştır (dikasyonun HOMO-LUMO geçişi). Orta büyüklükteki oligomerler için nötür formun 1-1' geçişinin görüldüğü enerji bölgesinde 2-2' geçişinden kaynaklanan ikinci bir soğurma görülmektedir. Bu soğurma pikinin artan zincir uzunluğunda enerjisi azalmakta, yoğunluğu artmaktadır.  $16P^{2+}$  için E2, E1'den daha güçlüdür ve nötür  $16P$ 'nin TDHF bant genişliğinin yaklaşık 0,7 eV altında uzanmaktadır.

Çizelge 6.5.  $2P$ 'den  $16P$ 'ye kadar dikasyonların singlet (kapalı-kabuk) ve biradikal (açık-kabuk) durumlarındaki TDB3P86-%30 uyarılma enerjileri, (eV).

	E1	E2		
2	4,27 (0,76)			
3	2,93 (1,07)			
4 kapalı-kabuk	2,31 (1,75)			
açık-kabuk	2,04 (0,81)	2,47 (0,56)		
5 kapalı-kabuk	1,87 (2,14)			
açık-kabuk	1,69 (1,38)	3,03 (0,29)		
6 kapalı-kabuk	1,56 (2,47)	3,83 (0,36)		
açık-kabuk	1,43 (1,60)	2,72 (0,58)		
8 kapalı-kabuk	1,12 (2,83)	3,22 (0,94)		
açık-kabuk	1,09 (1,83)	2,51 (1,29)		
12 kapalı-kabuk	0,66 (2,86)	2,80 (2,34)		
açık-kabuk	0,72 (2,19)	2,28 (2,11)	2,41 (0,32)	
16 kapalı-kabuk	0,45 (2,81)	2,69 (3,70)		
açık-kabuk	0,49 (2,41)	2,12 (0,51)	2,14 (0,75)	2,21 (1,22)

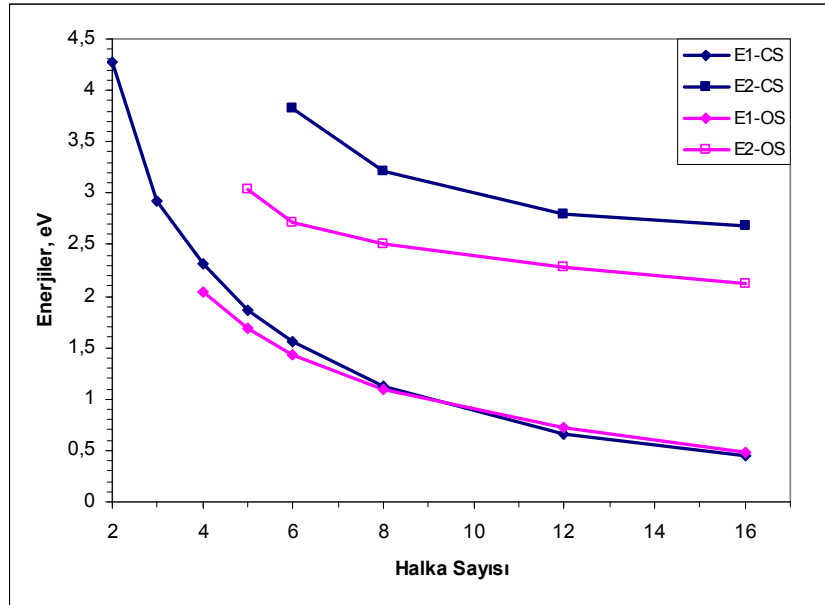


Şekil 6.17.  $2P^{2+}$ - $16P^{2+}$  dikasyonların kapalı-kabuk TDB3P86-%30 uyarılma enerjileri.



Şekil 6.18. TDB3P86-%30 seviyede  $4P^{2+}$ - $16P^{2+}$ 'nin açık-kabuk uyarılma enerjileri.

Biradikaller, çok kısa oligomer zincir uzunluklarında bile iki güçlü soğurma pikine sahiptir. E1, 2-1 ve 3-1 geçişlerinin doğrusal bileşiminden ortaya çıkmaktadır ve kapalı-kabuk türlerin E1 enerjisinden daha düşük enerjide görülmektedir. Fakat,  $8P^{2+}$  ile birlikte açık-kabuk formu biraz daha yüksek enerjide uzanan E1'e sahip olduğu için enerjisi daha yavaş düşmektedir. 2-1' geçişinin enerjisi olan E2'nin salınım kuvveti artan zincir uzunluğuyla hızlı bir şekilde artmaktadır. Tüm zincir uzunluklarında, E2 açık-kabuk türleri için kapalı-kabuk türlerinden daha düşük enerjide kalmaktadır. Kapalı-kabuk ve açık-kabuk türlerin uyarılma enerjilerinin gelişimi Şekil 6.19'da kıyaslanmıştır. Dikasyonların kapalı-kabuk ve açık kabuk türlerinin spektraları arasında gözle görülen temel fark E2'nin daha düşük enerjili olmasıdır.

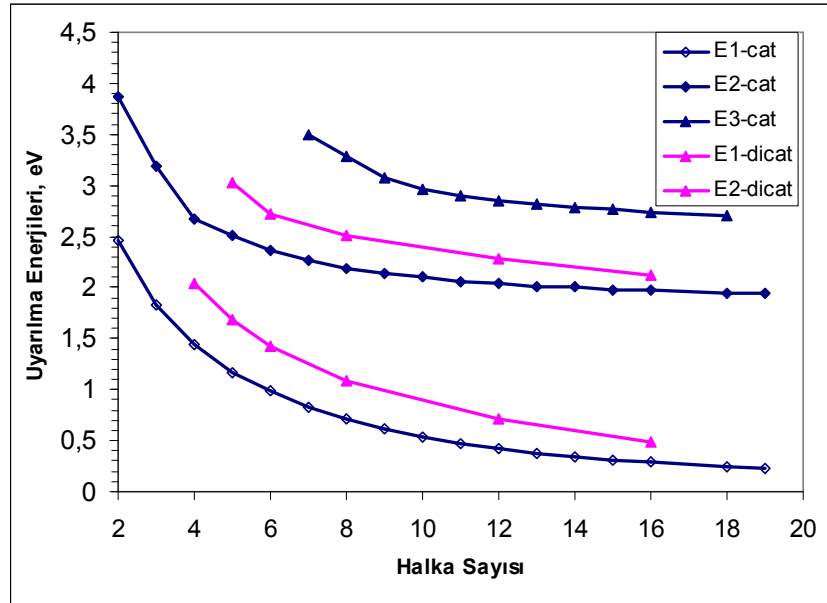


Şekil 6.19. Kapalı-kabuk ve açık-kabuk dikasyonların TDB3P86-%30 uyarılma enerjileri.

Şekil 6.20'de gösterildiği gibi mono katyonlara kıyasla açık-kabuk dikasyonların iki uyarılma enerjisi biraz daha yüksek enerjide oluşmaktadır. Katyon ve dikasyonların

uyarılma enerjileri arasındaki benzerlik, özellikle konjugasyon uzunluğu bilinmediği için pik pozisyonlarına bakılarak deneysel olarak ayırt edilmelerinin oldukça zor olduğunu göstermektedir. Katyon ve dikatyonlar arasındaki farklılık salınım kuvvetlerinde ortaya çıkmaktadır.

Dikatyonlar için öngörülenin tersine, orta büyüklükteki monokatyonlardan kısa monokatyonlara kadar olan sıralamada E2, E1'den daha kuvvetlidir. Katyon ve dikatyonlar için E1 ve E2'nin relative salınım kuvvetleri daha uzun oligomerlerde değişmektedir.



Şekil 6.20. OP'lerin mono- ve dikatyonlarının uyarılma enerjilerinin kıyaslanması.

## BÖLÜM 7

### TARTIŞMA

#### 7.1. Sonuçlardaki Kesinlik

Sulu fazdaki deneylere kıyasla gaz faz hesaplamalarında ihmal edilen iki etki vardır: Bunlar, muhtemel düzlemsellikten sapma ve çözücü etkisinin eksikliğidir. Sadece 2P düşük sıcaklıkta matriste araştırılmıştır (Birnbäum and Kohler 1991). Uyarılma enerjisi matriste, çözeltide 0,43 eV daha düşük olduğu bulunmuştur. Birnbäum ve Kohler tarafından 2P'nin matriste tamamen düzlemsel olmayabileceği önerilmesine rağmen matristeki daha düşük enerji artan düzlemsellikten kaynaklanmaktadır. 2P ve 4P için, düzlemsel olmama etkisi kontrol edilmiştir. 2P'deki iki halkanın dihedral açısı 23 derecede optimize edilmiştir. Düzlemsel olmayan yapı toplam enerjiyi 0,13 kcal/mol düşürmektedir. TDHF seviyesindeki birinci güçlü uyarılma yaklaşık 0,14 eV artmaktadır (4,97 eV (düzlemsel) ve 5,12 eV (düzlemsel olmayan)).

Çözelti ve matristeki deneyler arasındaki farktan 0,3 eV daha düşüktür. 4P için, hemen hemen hiç ayırım bulunmamıştır ve biraz bükülmüş şekil düzlemsel şekilden 0,08 eV daha yüksek uyarılma enerjisine sahiptir (4,03 eV (düzlemsel) ve 4,11 (düzlemsel olmayan)). Bu sonuçlar, PP'in uzun zincirlerde bükülmeye ait potansiyel meyili üzerinde muhtemelen düzlemsel olduğu öngörüsünde bulunan Millefiori et al. (Millefiori and Alparone 1998) tarafından açıklanan verilerle uyum içindedir. Bununla birlikte, Zade ve Bendikov'a göre (Zade and Bendikov 2006) enerjideki tercih bükülmüş yapılarda 6P için 1,3 kcal/mol ve 30P için 9,2 kcal/mol değerindedir.

DFT ve MP2 küçük temel setlerle elde edilmiş bükülme potansiyelleri arasındaki mukayese, bozulmuş yapıya kıyasla düzlemsel yapıların enerjilerini düşük tahmin eden DFT gösterdiği gibi görünmektedir. Ancak, MP2 seviyesinde yetersiz



temel set ve DFT problemleri nedeniyle bu enerjilerin düşük elde edildiği ikna edecek bir şekilde gösterilmiştir (Millefiori and Alparone 1998; Duarte, dos Santos et al. 2000, ; Raos, Famulari et al. 2003). Sıfır noktası titreşim düzeltmelerinin ilavesiyle potansiyel enerji yüzeyleri daha fazla düzleşmektedir (Millefiori and Alparone 1998). Böylece, pirol oligomerlerinin geometrileri oldukça esnektir ve düzleşme enerjisi küçüktür. Bu nedenle, uzun zincirlerin düzlemsellikten sapma eğilimindeki artış PP'in kısa konjugasyon uzunluklarındaki nitelikleri ve kısa oligomerler için düzlemsel yapılar kabul edilmiştir.

2P ve 5P için çözücü etkisi,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  çözücü olarak kullanılarak PCM yöntemi ile hesaplanmıştır. Çözücü etkisi uyarılma enerjilerini 2P için 0,13 eV, 5P için 0,10 eV düşürmüştür ve yani çözücü etkileri biraz daha düşük uyarılma enerjisine neden olmaktadır. Düzlemsel olmayan yapı da uyarılma enerjisinde biraz artışa meyilliydi. Bu iki etkinin kıyaslanabilir miktarları sonucu birbirinin etkisini ortadan kaldırmaktadır. Sonuç olarak, düzlemsel gaz faz sonuçlarının kullanılmasında temel bir sakınca yoktur. Şekil 1'de öngörülen uyarılma enerjilerinin 0,4 - 0,5 eV çok yüksek olduğunu gösterdiği için, temel setin etkileri genişletilerek test edilmiştir.

2P uyarılmış durumları 6-31+G\* (Hehre, Ditchfield et al. 1972) ve correlation consistent polarized valence quadruple zeta (CC-PVQZ) temel setleriyle tekrar hesaplandı (Dunning 1989). Her iki temel set ile de uyarılma enerjileri yaklaşık 0,16 eV düşürüldü. 6-31+G\* ve CC-PVQZ temel setleri arasındaki benzerlik uyarılma enerjisinin temel setin büyüklüğüyle ilişkisinin yakınsandığını göstermektedir. Yani, temel set meselesi, daha uzun oligomerler için setler artırılırken daha küçük düzeltmelerin gerekli olması beklense bile, sistem büyüdükçe daha az önemli olmaya başlar. Bu nedenle, nötür türlerin uyarılma enerjilerindeki hata TDHF yönteminde olmalıdır.

Referans hesaplamalar literatür taraması, yüksek seviye ab-initio hesaplamalarının sadece pirol için basılmış olan makaleleri göstermektedir (Serranoandres, Merchan et al. 1993; Christiansen, Gauss et al. 1999; Roos, Malmqvist et al. 2002; Schreiber, Silva et al. 2008). Uzun oligomerleri içermemektedir.

Pirolün  $\pi$ - $\pi^*$  geçişi için çiftleşmiş-küme seviyesinde en iyi tahmin 6,57 eV'dir ve hesapladığımız TDHF sonucundan bile daha yüksek, 6,47 eV'dir. Daha büyük türler dikkate alındığında, küçük sistemlerde hesaba katılan teorik zorluklar ortadan kaybolmaktadır. Örneğin, hegzatrien ve oktatetraen için sonuçların teorik zorluklara daha az meyilli olmasına rağmen bütadien polien serisinde en büyük probleme neden olmaktadır (Serranoandres, Merchan et al. 1993). Aynı şekilde, TDHF seviyesinde tiofen için hata olan 0,63 eV değeri önemlidir fakat tetratiofen için, çözücü etkisinin dahil edildiği TDHF sonuçları deneysel sonuçtan (Birnbäum and Kohler 1991) sadece 0,3 eV kadar fazla tahmin etmektedir. Daha uzun oligomerlerin uyarılma enerjileri deneysel sonuçlara doğru yakınsamaktadır. TDHF'deki hata tüm seriler üzerinde sabit kalmaktadır ve Çizelge 6.1 ve Şekil 6.1 pirol oligomerleri için durumun böyle olmadığını göstermektedir. İşte bu noktada deneysel sonuçlara oldukça yakın olan TDB3P86-%30 sonuçlarını kullanmak teşvik edici olacaktır. TDBP86 ve TDB3P86-%30 sonuçlarının (Şekil 6.1) eğilimini açığa vurmaktadır. Ancak TDBP86-%30'daki daha küçük hata kısa oligomerlerin uyarılma enerjilerinin fazla tahmini ve artan zincir uzunluklarında çok hızlı düşen uyarılma enerjilerinin arasındaki hatanın iptali nedeniyledir. Bu nedenle nötr oligomerler için TDHF kullanımına devam edilmiştir.

Konjugasyon uzunluğunun bilindiği yüklü türler için, teorik hesaplama sonuçları ile karşılaştırılabilecek, sadece Zotti et al.'s (Zotti, Martina et al. 1992)  $5P^+$  ve  $5P^{2+}$  için elde ettikleri araştırma sonuçları bulunabilmiştir. Yeniden düzenlenen yayınlardan birindeki vurgulandığı gibi pirol oligomerleri için üç halkadan daha uzun oligomerleri karakterize eden makale basılmamıştır. Bu nedenle deneysel sonuçlar dikkatle incelenmesi zorunludur.  $5P^+$  için 2,19 eV'de bir alt-bant soğurumu verilmiştir. TDB3P86-%30 yalın katyon için, 1,17 ve 2,51 eV'de iki alt-bant geçişi öngörmektedir.

Tiofen oligomer radikal katyonları için hem deneysel hem de teorik olarak iki alt-bant piki bulunmuştur (Fichou, Xu et al. 1991; Wintgens, Valat et al. 1994; Furukawa 1995; Salzner 2008 ). Referansta (Zotti, Martina et al. 1992) belirtildiği gibi 1,17 eV piki spektral bölge dışında bulunmaktadır. Spektral bölge daha geniş alınmış olsaydı bu pik doğrulanabilirdi. Daha yüksek enerjili pik TDB3P86-%30 ile yaklaşık 0,3 eV azla değerlendirilmiştir. Radikal katyonlar, halkalar arasındaki bağlarda

dayanıklı çift bağılara sahip oldukları için frekans hesaplamalarıyla doğrulandığı gibi çözültide düzlemseldir. Düzlemsel yapıları kullanmak bu nedenle yüklü türler için hata içermez.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  içinde bir  $\text{Cl}_3^-$  karşıt iyonuyla, iki pik 1,16 ve 2,46 eV'de sadece biraz değişmiştir. Böylece, pirol türleri için hata tiofen katyonlardaki hatadan yine daha büyüktür ama nötr pirol oligomerlerinden de küçüktür. 5P dikatyonu, kapalı-kabuk dikatyon (1,87 eV) için öngörülen değerin 0,3 eV aşağısında, biradikaller (1,69 eV) için öngörülen değere yakın 1,57 eV'de (Zotti, Martina et al. 1992) soğurmaktadır. Sonuç olarak, OP'ler için tüm teorik tahminler sınırların üzerindedir ve hata oranı nötr türlerden tek ve çift yüklü türlere doğru artıyor gibi görünmektedir.

## 7.2. Polipirol ve Pirol Oligomerlerinin Veri Analizi

Polipirol yoğun bir şekilde araştırılmıştır. Karakteristik deneysel veriler Çizelge 7.1'de özetlenmiştir. Zotti et al's oligomer verileri daha küçük değerlerde 2,85 eV (Zotti, Martina et al. 1992) yakınsanmasına rağmen, deneysel çalışmaların çoğu nötr polipirolün 3,0-3,2 eV (Street, Clarke et al. 1982; Kaufman, Colaneri et al. 1984; Zotti and Schiavon 1989; Rapta, Neudeck et al. 1998) değerlerinde en yüksek soğuruma sahip olduğu konusunda hemfikirdir. Hafifce dopedlanmış PP 0,7- 0,8 ve 2,1- 2,3 eV'de (Yakushi, Lauchlan et al. 1983; Kaufman, Colaneri et al. 1984; Fink, Scheerer et al. 1986; Zotti and Schiavon 1989) iki alt-bant geçişi vermektedir. İlave olarak, Yakushi et al. (Yakushi, Lauchlan et al. 1983) 1,4 eV'de oksidasyon oksijenin katkısıyla oluşan bir soğurma olduğunu açıklamıştır. Pirol azotundaki oksijenin reaksiyonları da diğer guruplar tarafından açıklanmıştır (Pfluger, Krounbi et al. 1983; Nishikawa and Kato 1986).

Daha yüksek doping seviyelerinde hem bantlar daha yüksek enerjiye kaymakta hem de iki soğurma 1,0 ve 2,7 eV'de oluşmaktadır (Yakushi, Lauchlan et al. 1983). Street et al. (Street, Clarke et al. 1982) oksijenle yükseltgenme sonrası 1,3 eV'de bir soğurma enerjisi olduğunun açıklanması, Zotti et al. (Zotti and Schiavon 1989) ve Rapta et al. (Rapta, Neudeck et al. 1998) 1,38 eV'de bir bant gözlemlerini açıklamalarının aksine, Fink et al. (Fink, Scheerer et al. 1986) daha yüksek doping seviyelerinde elektron enerji kaybı spektroskopisiyle 1,5- 2,0 ve 3,0 eV'de iki pik bulmuşlardır. Deneysel sonuçların açıklamaları ve bildirilen verilerdeki temel farklar

olmasına rağmen, oligomer ve polimer verilerinin birleştirilmesiyle aşağıdaki tablo ortaya çıkmaktadır.

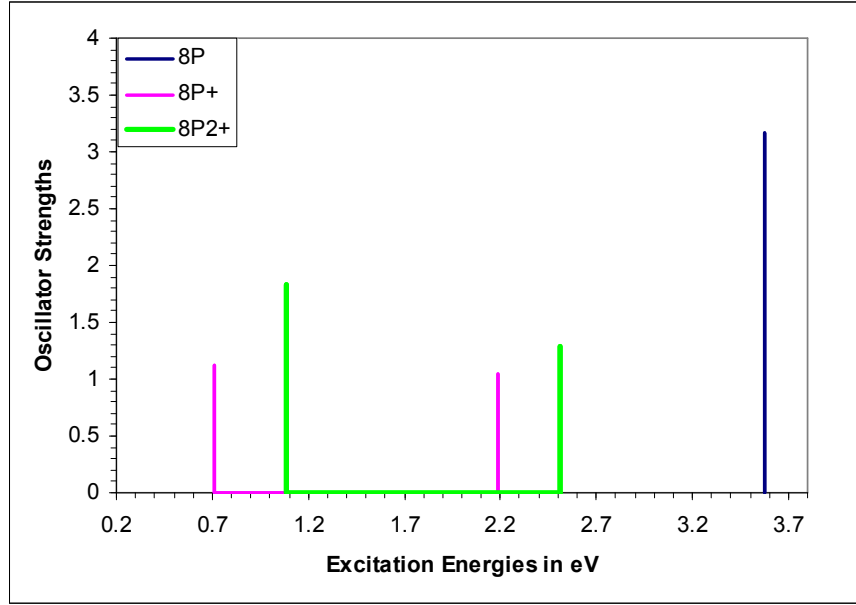
1. Polipirolün en yüksek soğurma 7P'nin pikine yakın ya da biraz aşağısında olduğu için, polipiroldeki konjugasyon uzunluğu, 7- 9 halkalı pirollerin bölgesine uygundur (Raman spektroskopisiyle (Zerbi, Veronelli et al. 1994) de bulunduğu gibi),
2. Monokasyonlar ve polaronlar yaklaşık 0,7- 0,8 eV ve 2,1-2,3 eV'de iki alt-bant piki verir, dikasyonlar ya da bipolaronlar 1,0-1,4 eV bölgesinde karakteristik bir soğuruma sahiptir. Bipolarondaki polaronların yeniden birleşmesini araştırmak için Kaufman et al. (Kaufman, Colaneri et al. 1984) kullandıkları 1,2 eV'deki "nadir polaron piki" büyük ihtimalle bir bipolaron pikidir.

Teorik veriler, kasyonlar ve dikasyonlar için 7-9 halkaların dışında zincir uzunlukları arttığında konfigürasyon etkileşimlerinden kaynaklanan spektradaki değişimleri öngörmektedir. Yukarıda vurgulandığı gibi, oligomer ve polimer deneysel verilerin kıyaslanması konjugasyon uzunluğunun nötr PP'de yaklaşık 7-10 halka olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, uzun oligomerler için öngörülen spektral değişimler muhtemelen deneylerde gözlenmez. Böylece, teorik ve deneysel çalışmaların karşılaştırılması için, 6P-8P iyi modeller olacağı görülmektedir.

Bu orta-boy oligomerler için, teori kasyonlar ve dikasyonlar için iki pik öngörmektedir. Şekil 7.1'de 8P, 8P<sup>+</sup> ve 8P<sup>2+</sup> için çubuk spektra gösterilmektedir. İlgili salınım kuvvetleri kasyonlar ve dikasyonlar için terstir. Kasyonlar için E1, başlangıçta daha zayıf olur ve 8P<sup>2+</sup>'de E2'ye eşit hale gelir. Dikasyonlar için E1 bu zincir uzunluğunda daha güçlüdür. 6P<sup>+</sup> ve 8P<sup>+</sup> için uyarılma enerjileri (E1), 0,98 ve 0,71 eV ve (E2), 2,36 ve 2,19 eV'dir. Dikasyonlar 1,09- 1,43eV ve 2,51- 2,72 eV arasında iki pik verirler. Bu, PP'ün düşük ve yüksek doping seviyeleri için deneysel verilerin kesin olarak alanıdır. Teorik sonuçların sınırların üzerinde olduğu göz önüne alındığında, PP'ün konjugasyon uzunlununun 8 halkadan fazla olması zorunludur. 6P<sup>2+</sup> ve 8P<sup>2+</sup> arasındaki dikasyonlar için E2'deki büyük değişim, yüksek doping seviyelerinde deneysel olarak gözlenen pik yerlerinin geniş alanının biraz farklı konjugasyon uzunlukları nedeniyle olduğunu göstermektedir.

Çizelge 7.1. PP ve OP üzerindeki deneysel UV verileri, (eV)

Referans	Nötür	Katyon	Dikatyon
Diaz (Diaz, Crowley et al. 1981) Monomer Dimer Trimer Polimer	5,96 4,35 3,59 3,02		
Street (Street, Clarke et al. 1982) Polimer	3,2	yükseltgenmiş 1,3 eV	
Pfluger (Pfluger, Krounbi et al. 1983)	0,8/1,4/2,1/3,1	Düşük doping 0,8/1,4/2,1/3,1	Yüksek doping 1,0/3,4/4,2
Yakushi (Yakushi, Lauchlan et al. 1983) Polimer	3,2/4,5	0,7/1,4/2,1	As grown 1,0/2,7/3,6
Kaufmann (Kaufman, Colaneri et al. 1984) Polimer	3,20	1,2	0,7/2,30/3,20
Fink (Fink, Scheerer et al. 1986) Polimer	3,20	0,8/2,2/boşluk: 2,5	1,5-2,0/3,0/boşluk: 3,5
Zotti (Zotti and Schiavon 1989) Polimer	3,10	2,30	1,38
Plugh (Plugh and Bloor 1989) ~ 10 halkalı		1,26/2,6	
Birnbaum (Birnbaum and Kohler 1991) Dimer	4,06		
Zotti (Zotti, Martina et al. 1992) Monomer Dimer Trimer Pentamer Heptamer Polimer	5,96 4,49 3,91 3,38 3,25 2,85	2,19	1,57
Guyard (Guyard, Hapiot et al. 1997) Dimethyl Tetramer	3,54	2,30	1,82
Rapta (Rapta, Neudeck et al. 1998) Polimer	3,10	2,06	1,38
Wenbo (Wenbo, Ohkubo et al. 2007) (substituentli) Dimer Trimer Tetramer	4,00 3,87 3,87	3,00 2,58 2,48	1,92 1,45/1,59 1,77



Şekil 7.1. 8P (TDHF), 8P<sup>+</sup> ve 8P<sup>2+</sup> (TDB3P86-%30) için soğurma pikleri.

Polipirol ve politiofen arasındaki ilginç bir fark, PP için bazı deneylerde düşük doping seviyelerinde 1,4 eV pikinin ortaya çıkmasıdır. TDB3P86-%30 verileri bu enerji alanındaki 6P<sup>2+</sup> için (kapalı- ve açık-kabuk) tek pikin E1 olduğunu göstermektedir. Her 6 halkadaki iki yük deneysel olarak uygulanabilen en yüksek %33 doping seviyesine uygundur. Teorik hesaplamalarda bu yönde hiçbir belirti bulunamamıştır. Ancak, 1,4 eV civarında bir bantın varlığı, düşük doping seviyelerinde 1,4 eV’de ortaya çıkan pikin karşılığı olarak katyonlara ait olabileceği düşünülebilir. Teorik olarak, 4 halkadan fazla katyonlar için her nedense 1,4 eV civarında hiç pik görülmemektedir. 1,4 eV’deki soğurma alternatif olarak Yakushi tarafından önerildiği gibi oksijenle reaksiyon nedeniyle olabilir (Yakushi, Lauchlan et al. 1983). Doping boyunca oksijen atomlarının PP ile reaksiyonu Pfluger et al. (Pfluger, Krounbi et al. 1983) tarafından da açıklanmıştı.

### 7.3. Tiofen Oligomerleri ile Pirol Oligomerlerinin Karşılaştırılması

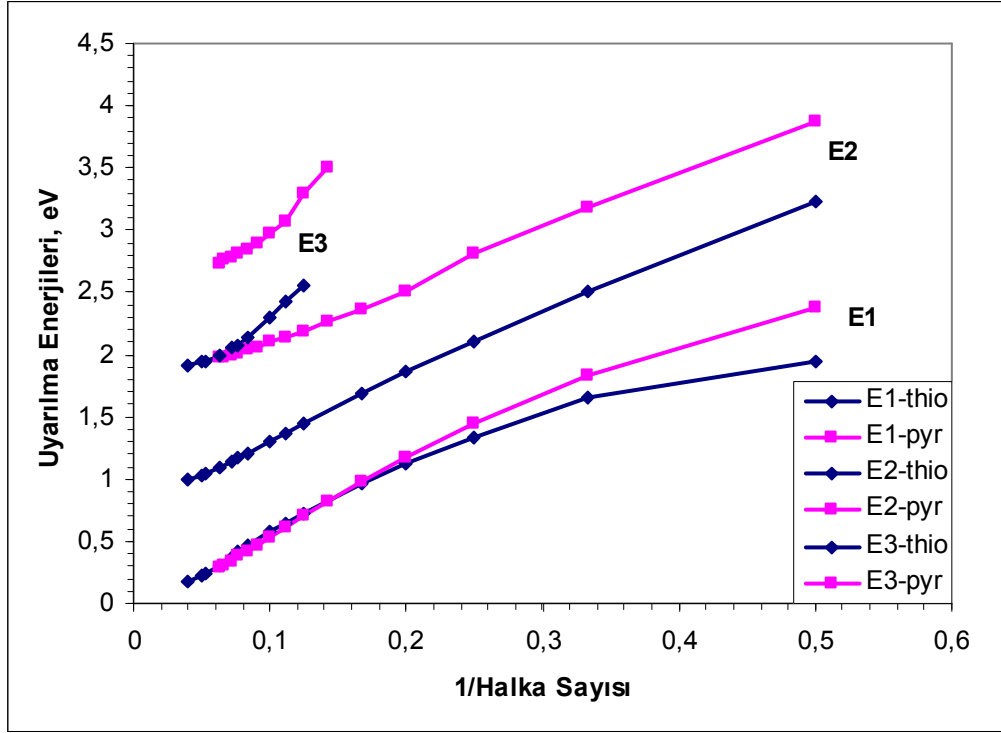
1-1' geçişinin CI (Configuration Interactions- Konfigürasyon Etkileşimleri) katsayısı uzun zincir boylarında dimerler için ~0,7’den ~0,4’e düşmesine rağmen;

tiofen ve pirol oligomerlerin birinci izinli uyarılma enerjileri HOMO-LUMO (1-1') geçişi tarafından bastırılmıştır. Nötür tiofen ve pirol oligomerlerinin uyarılma enerjisi referans ile karşılaştırılmıştır (Salzner 2006). Tiofen oligomerleri tüm zincir uzunluklarında pirol oligomerlerinden daha küçük HOMO-LUMO (1-1') boşluğuna ve daha düşük uyarılma enerjisine sahiptir. Uzun zincir limitlerinde tiofen oligomerleri için uyarılma enerjileri 2,5 eV'ye yakınsarlar. Pirol oligomerleri için sınır değeri yaklaşık 3,3 eV'dir. Böylece fark 0,8 eV olmaktadır ve 2,7 eV (PT) ve 3,1-3,2 eV (PP) arasındaki deneysel farktan 0,3 eV daha büyüktür.

Tiofen ve pirol oligomerlerinin katyonları kısa zincir uzunluklarında iki ve daha uzun zincirler için üç alt-bant soğurumuna oldukları öngörülmektedir. E1, nötür formun HOMO ve HOMO-1'e uygun orbitallerin karıştığı 2-1 geçişi tarafından bastırılır. Bu iki seviye arasındaki enerji farkı tiofen ve pirol oligomer katyonları arasındaki enerji farkı ile benzerdir. E2 nötür türlerin HOMO ve LUMO'sına karşılık gelen orbitaller arasında 1-1' geçişlerinden ortaya çıkar.

Nötür pirolün HOMO-LUMO boşluğu nötür tiofenden daha büyük olduğu için, oligopirol katyonları için 1-1' geçişindeki enerji farkı da daha büyüktür. E3, konfigürasyon etkileşimini de içermektedir. 2-29 halkalı tiofen ve pirol oligomerleri için E1, E2 ve E3, kıyaslanmış ve çizilen grafik Şekil 7.2'de gösterilmiştir. Her iki seride de E1, aynı değerde yakınsamaktadır. Kısa oligomerler için fark, 1-1' geçişlerinin karışmasından kaynaklanmaktadır. 2-1 geçişi baskın olurken, enerjiler özdeş olur. E2 ve E3, OP'ler ve OT'ler için daima daha yüksektir. Dikatyonlar da benzer davranışı göstermektedir. OP'ler ve OT'ler için E1 hemen hemen özdeştir. Pirol serileri için, E2 ve E3 daha büyüktür. Tüm bu sonuçlar 2, 1, ve 1' orbitalleri arasındaki enerji seviyelerindeki farklılıklardan oluşmaktadır.

Özetle, doping üzerine pirol oligomerlerinin davranışı tamamen tiofen oligomerlerinin davranışına benzerdir. Pirol oligomerleri için hesaplanan (bu çalışma çerçevesinde, yukarıda belirtilenlerden başka) ekstra bantlar yoktur.



Şekil 7.2. 2-19 halkalı oligotiofen ve oligopirol katyonlar için TDB3B86-%30 alt-bant geçişleri.

#### 7.4. Polaronların bipolaronlara olan göreceli kararlılıkları

Bipolaron oluşumu sipinlerin sayısı ve iletkenlik arasındaki ilişkinin eksikliği ve ESR (Electron Paramagnetic Resonance-Elektron paramanyetik Rezonans) sinyallerinin olmadığı durumda iletken polimerlerdeki iletkenliği açıklamak oldukça zor olmuştur (Scott, Pfluger et al. 1983; Kaufman, Colaneri et al. 1984). Diğer deneyler, polaron oluşumu yönündeki eğilimi, (Genoud, Guglielmi et al. 1985; Waller and Compton 1989; Batz, Schmeisser et al. 1990; Zotti and Schiavon 1991); polaron ve bipolaronların enerjilerindeki bozulması (Rapta, Neudeck et al. 1998) ve polaron ve bipolaronların aynı anda var olmaları (Santos, Brolo et al. 2007) gibi bazı konularda ortak görüş öne sürmüşlerdir. Teorik olarak bipolaron oluşumu, polipiroller için bir bipolaron bağlanma enerjisini sıkı bağlanma yöntemiyle 0,45 eV olarak bulan Bredas et al. (Bredas, Scott et al. 1984; Bredas and Street 1985) tarafından iletirilmiştir (Bredas, Themans et al. 1984). Polaronların yeniden birleşmelerini ve iki pozitif yüklü defo arasındaki Coulomb



itmesinin üstesinden gelmesini harekete geçiren güç, iki yükün aynı örgüde bir birim biçiminde eşlendiğinde oluşan rahatlama enerjisindeki artıştır. Bipolaronların kararlılığı self-consistent CNDO hesaplamalarıyla doğrulanmıştır (Fisher, Hayes et al. 1989). Bu çalışmanın aksine, Pariser-Parr-Pople yaklaşımı düşük doping seviyelerinde polaronların oluşumu yönünde eğilim olduğunu öngörmüştür (Shimoi and Abe 1994). Hartree-Fock exchange ilaveli ve ilavesiz Density functional teori, bipolaron oluşumu öngörülmemiştir (Dunning 1989; Tol 1995; Tol 1996; Brocks 1999; Brocks 2000; Moro, Scalmani et al. 2000; Gao, Liu et al. 2002; Zade and Bendikov 2006; Zade and Bendikov 2007; Zamoschik, Salzner et al. 2008).

Polaron çiftleri için eğilim tiofen oligomerleri için karşıt iyon varlığında doğrulanmıştır (Zamoschik, Salzner et al. 2008). Ab initio (Hartree-Fock, MP2) ve DFT sonuçları arasındaki farkların analizi korelasyonun ilavesiyle defo lokalizasyonunun düştüğünü ve DFT ve MP2'nin genelde ortak fikirde olduğunu göstermiştir (Shimoi and Abe 1994; Moro, Scalmani et al. 2000; Gao, Liu et al. 2002; Champagne and Spassova 2004; Salzner 2007). Bu nedenle, DFT ab initio ve semiempirik yöntemlerle ilişkilendirilmemiş daha önceki yöntemler üzerinde bir gelişmedir. Ayrıca DFT, sınırlandırılmamış açık-kabuk formülüzasyonda spin etkileşimi olmadan uzun konjuge  $\pi$ -radikallerin ele alınabildiği tek yaklaşım olduğu için de seçilen bir yöntemdir (Sakamoto, Furukawa et al. 1992; Salzner 2007; Salzner 2007).

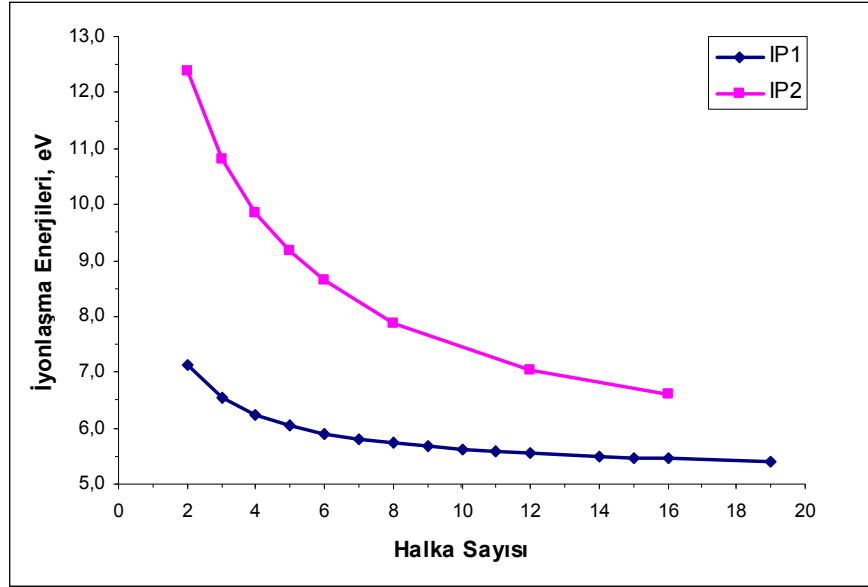
İki yük aynı yeri doldurduğunda, bipolaron oluşumu örgüde bir birim enerjisindeki düşüğe kesinlikle bağlı olduğu için; bir bipolaronun aslında bir polarona benzer enerji değerindeki gibi benzer bozunmaya neden olup olmayacağı ilginç bir sorudur. Bu soruyu test etmek için, karşıt iyonlar Şekil 6.15'te gösterilen 1 ve 3. yapılardan uzaklaştırılmış ve iki geometri de kullanılarak nötr 12P için tek nokta hesaplamaları yapılmıştır. Bipolaronların örgüde bir birim bozunma enerjisi tamamen optimize edilmiş 12P'ye kıyasla 15,3 kcal/mol olarak bulunmuştur. Polaron çiftleri için gerekli olan değer 8,8 kcal/mol'dür. Yani, iki polaron için gerekli örgüde bir birim bozunma enerjisi bipolaron oluşması için gerekli enerjiden yaklaşık 6,5 kcal/mol daha

az olduğu için, bipolaron oluşumuyla örgüde bir birim enerjisinde her hangi bir kazanım yoktur.

Buradaki DFT hesaplamaları polaron çiftlerinin bipolaronlar üzerinde tercih edileceğini göstermiştir ve bu nedenler birkaç madde ile aşağıda belirtilmiştir:

1. Dikasyonların temel seviyeleri biradikaldır, kapalı-kabuk türler 3 halkadan daha fazla halkalı tüm oligomerler için enerji daha yüksektir.
2. Hem açık-kabuk hem de kapalı-kabuk türler için (Şekil 6.13) defolar iki bölgeye ayrılmaktadır.
3. İkinci iyonlaşma enerjisi (IP2), birinci iyonlaşma enerjisinden (IP1) her zaman daha yüksektir (Şekil 7.3'ü kıyasla).
4. Örgüde bir birim bozunması, iki polaron için bir bipolarondan daha az enerjiye mal olmaktadır.
5. Deneysel sonuçlarla, polaron çiftleri kullanılarak öngörülen spektra bipolaronlar kullanılarak elde edilen spektradan daha iyi uyum içindedir.

Karşıt iyon varlığında, polaron çiftleri ve bipolaronlar arasında enerji farkı çok küçüktür. Örneğin,  $12P(Cl_3)_2$  için 0,66 kcal/mol'dür. Bu fark, neden bazı deneylerin (Rapta, Neudeck et al. 1998; Santos, Brolo et al. 2007) düşük doping seviyesinde polaron ve bipolaronları bir arada bulduklarını ve neden bunun yüksek doping seviyelerine ulaşmada muhtemel olduğunu açıklar. Polaron çiftleri, küçük ve orta-boyuttaki oligomerler için triplet temel durum yerine singlet temel durumu tercih ettiğinden, aynı zincir üzerindeki iki polaron için tercih, serbest spinlerin varlığında iletmenin mümkün olduğunu açıklayan deneylerle çelişkili değildir. Bipolaron bağlanma enerjisi olmamasına rağmen, alan kapatılması nedeniyle yüksek doping seviyelerinde bipolaron benzeri türler oluşmaktadır.



Şekil 7.3. 2P-19P'nin birinci ve ikinci iyonlaşma enerjileri.

### 7.5. Genel Sonuç ve Değerlendirmeler

Deneysel sonuçlar kadar TDDFT hesaplamalarından elde edilen sonuçlar, pirol türleri için, tiofen oligomerleri ve polienlerden daha az kesindir. Bununla birlikte, öngörülen çubuk spektra deneylerde elde edilen spektrumlarla uyumludur. Deneysel sonuçlarla DFT sonuçlarının kıyaslanması doping işleminin aşağıdaki gibi tanımlanmasına neden olmuştur:

- Polipirol örnekleri oldukça kısa, ~6'dan 8 halkaya kadar, konjugasyon uzunluğuna sahiptir. Doping sonrası polaronlar oluşur. Karşıt iyonların varlığında polaronlardaki rahatlama yaklaşık 9-11 halka genişliğindedir. Böylece, PP'deki konjugasyon uzunlukları rahatlamış polaronlardan daha kısadır. Polaron oluşumu UV-spektrada iki alt-bant geçişi ile ilişkilidir.
- Daha yüksek doping seviyelerindeki polaron çiftleri aynı zincir üzerinde oluşur. Yük defoları arasındaki gibi Coulomb itmelerinin üstesinden gelebilmesiyle bipolaron oluşumuna bağlantılı örgüde bir birim rahatlama enerji kazanımı yoktur.

- Polaron çiftleri ve bipolaronlar arasındaki enerji farkının birbirine çok yakın olduğunu gösteren buradaki hesaplamaların kesinliğine rağmen; bipolaronların kararsız olduğu ikna edici açıklamalarla gösterilmiştir. Bu açıklayıcı bulgular tiofen oligomerleri üzerinde daha önce hesaplanmış olan bulgularla da uyum içindedir ve 0,5 eV'ye kadar bipolaron bağlanması düşük seviye teorik yöntemlerin yapay olduğunu desteklemektedir.
- Yüksek doping seviyelerinde, aynı zincir üzerindeki polaronlar sınırlıdır ve yüksek doping seviyesinde iki polaronun büyüklüğünden aslında daha kısa konjuge zincir parçaları gibi üst üste gelmeye zorlamak mümkündür. Çünkü, iki polaron arasındaki itme karşıt iyon varlığında zayıftır ( $12P-(Cl_3)_2$  için 0,66 kcal/mol). Üst üste gelen polaronlar ayrı polaronlar gibi UV-spektrada iki alt-bant geçişi verir. Örtüşen polaronların alt-bant geçişlerinin enerjisi ayrı polaron hallerinden daha yüksek enerjilidir.
- Konjugasyon uzunlukları artırılsa, spektra yani öngörülen ilave piklerin görünüşü değişir. İlave pikler çok uzun oligomerlerin enerjileri birbirlerine giderek yaklaştığı ve konfigürasyon etkileşimi giderek güçlendiği için ortaya çıkmaktadır.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akdag, A., Okur, S., et al., 2006, "The stabilities of N-Cl bonds in biocidal materials." *Journal of Chemical Theory and Computation* **2**(3): 879-884.
- Atkins, P. W., Friedman, R. S., 1997, "Molecular Quantum Mechanics." Wiley, New York.
- Atkins, P. W., 1998, "Physical Chemistry. ", Oxford University Press, New York, s:387.
- Batz, P., Schmeisser, D. et al., 1990, "Polaron-Induced Metallic Polypyrrole." *Solid State Communications* **74**(6): 461-464.
- Birnbaum, D., Kohler, B. E., 1991, "Electronic-Structure of Thiophene and Pyrrole Dimers - 2,2'-Bithiophene, 2,2'-Thienylpyrrole, and 2,2'-Bipyrrole." *Journal of Chemical Physics* **95**(7): 4783-4789.
- Bolto, B. A., McNeil, R. et al., 1963, *Austral. J. Chem.* **16**: 1090.
- Bolto, B. A., Weiss, D. E., 1963, *Austral. J. Chem.* **6**: 1076.
- Bredas, J. L., Chance, R. R. et al., 1982, "Comparative Theoretical-Study of the Doping of Conjugated Polymers - Polarons in Polyacetylene and Polyparaphenylene." *Physical Review B* **26**(10): 5843-5854.
- Bredas, J. L., Scott, J. C. et al., 1984, "Polarons and Bipolarons in Polypyrrole - Evolution of the Band-Structure and Optical-Spectrum Upon Doping." *Physical Review B* **30**(2): 1023-1025.
- Bredas, J. L., Street, G. B., 1985, "Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers." *Accounts of Chemical Research* **18**(10): 309-315.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)**

- Bredas, J. L., Themans, B. et al., 1984, "Highly Conducting Polyparaphenylene, Polypyrrole, and Polythiophene Chains - an Abinitio Study of the Geometry and Electronic-Structure Modifications Upon Doping." *Physical Review B* **29**(12): 6761-6773.
- Brocks, G., 1999, "Polarons and bipolarons in oligothiophenes: a first principles study." *Synthetic Metals* **102**(1-3): 914-915.
- Brocks, G., 2000, "pi-dimers of oligothiophene cations." *Journal of Chemical Physics* **112**(12): 5353-5363.
- Cai, Z. L., Sendt, K. et al., 2002, "Failure of density-functional theory and time-dependent density-functional theory for large extended pi systems." *Journal of Chemical Physics* **117**(12): 5543-5549.
- Champagne, B., Spassova, M., 2004, "Structural properties of doped polyacetylene chains: a comparative theoretical investigation using Hartree-Fock, Moller-Plesset second-order perturbation theory, and density functional theory approaches." *Physical Chemistry Chemical Physics* **6**(12): 3167-3174.
- Chance, R. R., 1984, "Highly conducting polyparaphenylene, polypyrrole, and polythiophene chains: An ab initio study of the geometry and electronic-structure modifications upon doping, " *The American Physical Society*, **29**,: 6761-6773, .
- Chen, Y. J., Worley, S. D., et al., 2003, "Biocidal polystyrenehydantoin beads. 2. Control of chlorine loading." *Industrial & Engineering Chemistry Research* **42**(23): 5715-5720.
- Chiang, C. K., Drury, M. A., et al., 1978, *J. Am. Chem. Soc.* **100**: 1013.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)**

- Chiang, C. K., Fincher, C. R. et al., 1977, Phys. Rev. Lett. **39**: 1098.
- Christiansen, O., Gauss, J. et al., 1999, "The electronic spectrum of pyrrole." Journal of Chemical Physics **111**(2): 525-537.
- Colle, R. , Curioni, A., 1998, "Density-functional theory study of electronic and structural properties of doped polypyrroles." Journal of the American Chemical Society **120**(19): 4832-4839.
- Cossi, M., Barone, V. et al., 1996, "Ab initio study of solvated molecules: A new implementation of the polarizable continuum model." Chemical Physics Letters **255**(4-6): 327-335.
- Diaz, A. F., Crowley, J. et al., 1981, "Electrooxidation of Aromatic Oligomers and Conducting Polymers." Journal of Electroanalytical Chemistry **121**(APR): 355-361.
- Dkhissi, A., Beljonne, D. et al., 2003, "Density Functional Theory and Hartree-Fock Studies of the Geometric and Electronic Structure of Neutral and Doped Ethylenedioxythiophene, EDOT) Oligomers." Int. J. Quantum Chem., **91**: 517-523, .
- Dreuw, A., Head-Gordon, M., 2005, "Single-reference ab initio methods for the calculation of excited states of large molecules." Chemical Reviews **105**(11): 4009-4037.
- Dreuw, A., Weisman, J. L. et al., 2003, "Long-range charge-transfer excited states in time-dependent density functional theory require non-local exchange." Journal of Chemical Physics **119**(6): 2943-2946.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)**

- Duarte, H. A., dos Santos, D. A. et al., 2000, "Improved quantum mechanical study of the potential energy surface for the bithiophene molecule." *J. Chem. Phys.* **113**: 4206-4215.
- Dunning, T. H., 1989, "Gaussian-Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations .1. the Atoms Boron through Neon and Hydrogen." *Journal of Chemical Physics* **90**(2): 1007-1023.
- Elrod, D. B., Worley, S. D., 1999, "A facile synthetic approach to imidazolidinone biocides." *Industrial & Engineering Chemistry Research* **38**(11): 4144-4149.
- Eyring, H. J., Kimball, W. et al., 1944, "Quantum Chemistry.", New York, USA.
- Fesser, K., Bishop, A. R., et al., 1983, "Optical-Absorption from Polarons in a Model of Polyacetylene." *Physical Review B* **27**(8): 4804-4825.
- Fichou, D., Horowitz, G. et al., 1990, "Polaron and Bipolaron Formation on Isolated-Model Thiophene Oligomers in Solution." *Synthetic Metals* **39**(1): 125-131.
- Fichou, D., Xu, B. et al., 1991, "Generation of Stabilized Polarons and Bipolarons on Extended Model Thiophene Oligomers." *Synthetic Metals* **41**(1-2): 463-469.
- Fink, J., Scheerer, B. et al., 1986, "Electronic-Structure of Pyrrole-Based Conducting Polymers - an Electron-Energy-Loss-Spectroscopy Study." *Physical Review B* **34**: 1101-1115.
- Fisher, A. J., W. Hayes et al., 1989, "Polarons and Solitons. " *Journal of Physics: Condensed Matter* **1**: 5567-5593.
- Foresman, J. B., Frish, E., 1996, "Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods.", Pittsburg, U.S.A., ss:11,253.



**KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)**

- Frisch, A., Frisch, M. J., 1999, "Gaussian 98 Users Reference." New York, USA.
- Frisch, A., Nielsen, A.B. et al., 2000, "Gauss View Users Reference, Version 2.0".
- Frisch, M. J., Trucks, G. W. et al., 2004., "Gaussian 03; revision D. 01".
- Furukawa, Y., 1995, "Reexamination of the Assignments of Electronic Absorption-Bands of Polarons and Bipolarons in Conducting Polymers." *Synthetic Metals* **69**(1-3): 629-632.
- Furukawa, Y., 1996, "Electronic absorption and vibrational spectroscopies of conjugated conducting polymers." *Journal of Physical Chemistry* **100**(39): 15644-15653.
- Gao, Y., Liu, C. G. et al., 2002, "Electronic structure of thiophene oligomer dications: An alternative interpretation from the spin-unrestricted DFT study." *Journal of Physical Chemistry A* **106**(21): 5380-5384.
- Genoud, F., Guglielmi, M. et al., 1985, "Electron-Spin-Resonance Study of Electrochemical Doping in the Conducting Polymer Polypyrrole." *Physical Review Letters* **55**(1): 118-121.
- Guay, J., Diaz, A. et al., 1992, "Electrooxidation of Soluble Alpha,Alpha-Coupled Thiophene Oligomers." *Chemistry of Materials* **4**(2): 254-255.
- Guyard, L., Hapiot, P. et al., 1997, "Redox chemistry of bipyrrroles: Further insights into the oxidative polymerization mechanism of pyrrole and oligopyrroles." *Journal of Physical Chemistry B* **101**(29): 5698-5706.
- Hehre, W. J., Ditchfield, R. et al., 1972, *The Journal of Chemical Physics* **56**: 2257-2268.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)**

- Hinchliffe, A., 1997, "Modelling Molecular Structures." John Wiley&Sons, s:46, New York, USA.
- Hirata, S., Head-Gordon, M., 1999, "Time-dependent density functional theory for radicals - An improved description of excited states with substantial double excitation character." *Chemical Physics Letters* **302**(5-6): 375-382.
- Hirata, S., Head-Gordon, M., et al., 1999, "Configuration interaction singles, time-dependent Hartree-Fock, and time-dependent density functional theory for the electronic excited states of extended systems." *Journal of Chemical Physics* **111**(24): 10774-10786.
- Jano, I. C., 1965, *Acad. sci. Paris.* **261**(7): 103-107.
- Jensen, F., 1999, "Introduction to Computational Chemistry." Wiley-VCH.
- Kaufman, J. H., Colaneri, N. et al., 1984, "Evolution of Polaron States into Bipolarons in Polypyrrole." *Physical Review Letters* **53**(10): 1005-1008.
- Kawashima, Y., Nakayama, K. et al., 1997, "Theoretical study of the  $\pi \rightarrow \pi^*$  excited states of linear polyene radical cations and dications." *Chemical Physics Letters* **267**(1-2): 82-90.
- Klopman, G. K., 1967., *Chem. Phys. Lett.* **1**(2): 200-203.
- Lauten, S. D., Sarvis, H. et al., 1992, "Efficacies of Novel N-Halamine Disinfectants against Salmonella and Pseudomonas Species." *Applied and Environmental Microbiology* **58**(4): 1240-1243.
- Luo, Y., Ruud, K. et al., 1998, "Saturation of the optical band gap and properties of five-membered heteroaromatic oligomers." *Journal of Physical Chemistry B* **102**(10): 1710-1712.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)**

- Mailey, E. A., Day, A. R. 1957, *Journal of Organic Chemistry* **22**: 1061-1065.
- McKee, M. L., 2003, "Comparison of gas-phase and solution-phase reactions of dimethyl sulfide and 2-(methylthio)ethanol with hydroxyl radical." *Journal of Physical Chemistry A* **107**(35): 6819-6827.
- McKee, M. L., 2003, "Comparison of gas-phase and solution-phase reactions of dimethyl sulfide and 2-(methylthio)ethanol with hydroxyl radical, vol 107A, pg 6825, 2003, " *Journal of Physical Chemistry A* **107**(47): 10221-10221.
- McNeil, R., Wardlaw, J. H. et al., 1963, *Austral. J. Chem.* **16**: 1056.
- Miliefiori, S., Alparone, A. 1998, "Theoretical study of the structure and torsional potential of pyrrole oligomers." *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **94**(1): 25-32.
- Moro, G., Scalmani, G. et al., 2000, "On the structure of polaronic defects in thiophene oligomers: a combined Hartree-Fock and Density Functional Theory study." *Synthetic Metals* **108**(2): 165-172.
- Murrell, J. N., Harget, A. J., 1971, "Semiempirical Self-Consistent Field Molecular Orbital Theories of Molecules." John Wiley & Sons.
- Nishikawa, O., Kato, H. 1986, "Atom-Probe Study of a Conducting Polymer - the Oxidation of Polypyrrole." *Journal of Chemical Physics* **85**(11): 6758-6764.
- Okur, S., Salzner, U., 2008, "Theoretical Modeling of the Doping Process in Polypyrrole by Calculating UV/vis Absorption Spectra of Neutral and Charged Oligomers.", *J. Phys.Chem. A*, **112**(46), 11842-11853.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)**

- Öğretir, C., Arslan, T., Yarılgan, S., 2000, "A Theoretical approach to design unconvventional superconductors by heterocyclic molecules.":259-264, NASA.
- Parac, M. , Grimme, S., 2003, "A TDDFT study of the lowest excitation energies of polycyclic aromatic hydrocarbons." *Chemical Physics* **292**(1): 11-21.
- Pfluger, P., Krounbi, M. et al., 1983, "The Chemical and Physical-Properties of Pyrrole-Based Conducting Polymers - the Oxidation of Neutral Polypyrrole." *Journal of Chemical Physics* **78**(6): 3212-3218.
- Pugh, S., Bloor, D., 1989, "The Use of Short Chain Oligomers as a Model for Soluble Polypyrrole. " *Synth. Met.* **28**: C187-C192.
- Pople, J. A., Beveridge D. L.,1970,"Approximate Molecular Orbital Theory."NY, USA.
- Qian, L., Sun, G. 2003, "Durable and regenerable antimicrobial textiles: Synthesis and applications of 3-methylol-2,2,5,5-tetramethylimidazolidin-4-one, MTMIO, " *Journal of Applied Polymer Science* **89**(9): 2418-2425.
- Qian, L., Sun, G., 2004, "Durable and regenerable antimicrobial textiles: Improving efficacy and durability of biocidal functions." *Journal of Applied Polymer Science* **91**(4): 2588-2593.
- Raos, G., Famulari, A. et al., 2003, "Computational reinvestigation of the bithiophene torsion potential." *Chemical Physics Letters* **379**(3-4): 364-372.
- Rapta, P., Neudeck, A. et al., 1998, "In situ EPR/UV-VIS spectroelectrochemistry of polypyrrole redox cycling." *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **94**(24): 3625-3630.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)**

- Roos, B. O., Malmqvist, P. A. et al., 2002, "Theoretical characterization of the lowest-energy absorption band of pyrrole." *Journal of Chemical Physics* **116**(17): 7526-7536.
- Rubio, M., Orti, E. et al., 2001, "Electronic spectra of 2,2'-bithiophene and 2,2':5',2''-terthiophene radical cations: A theoretical analysis." *Journal of Physical Chemistry A* **105**(42): 9788-9794.
- Sakamoto, A., Furukawa, Y. et al., 1992, "Resonance Raman Characterization of Polarons and Bipolarons in Sodium-Doped Poly(Para-Phenylenevinylene, " *Journal of Physical Chemistry* **96**(9): 3870-3874.
- Salem, L., Benjamin W.A., 1966, "The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems.", New York, pp:576.
- Salzner, U., 2004, *Current Organic Chemistry* **8**: 569-590.
- Salzner, U., 2006, *Handbook of Theoretical and Computational Nanotechnology*; Rieth, M., Schommers, W., Eds.; ASP **8**: 203.
- Salzner, U., 2007, "Theoretical investigation of excited states of large polyene cations as model systems for lightly doped polyacetylene." *Journal of Chemical Theory and Computation* **3**(1): 219-231.
- Salzner, U., 2007, "Theoretical investigation of excited states of oligothiophenes and of their monocations." *Journal of Chemical Theory and Computation* **3**(3):1143-1157.
- Salzner, U., 2008, "Investigation of charge carriers in doped thiophene oligomers through theoretical modeling of their UV/vis spectra. " *J. Phys. Chem. A*, **112**(24): 5458-5466.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)**

- Salzner, U., Karalti, O. et al., 2006, "Does the donor-acceptor concept work for designing synthetic metals?III.Theoretical investigation of copolymers between quinoid acceptors and aromatic donors." *Journal of Molecular Modeling* **12**(5):687-701.
- Salzner, U., Lagowski, J. B. et al., 1998, "Comparison of geometries and electronic structures of polyacetylene, polyborole, polycyclopentadiene, polypyrrole, polyfuran, polysilole, polyphosphole, polythiophene, polyselenophene and polytellurophene." *Synthetic Metals* **96**(3): 177-189.
- Santos, M. J. L., Brolo, A. G. et al., 2007, "Study of polaron and bipolaron states in polypyrrole by in situ Raman spectroelectrochemistry." *Electrochimica Acta* **52**(20): 6141-6145.
- Schreiber, M., Silva, M. R. et al., 2008, "Benchmarks for electronically excited states: CASPT2, CC2, CCSD, and CC3." *Journal of Chemical Physics*, **128**(13),1023-1031.
- Scott, J. C., Pfluger, P. et al., 1983, "Electron-Spin-Resonance Studies of Pyrrole Polymers - Evidence for Bipolarons." *Physical Review B* **28**(4): 2140-2145.
- Serranoandres, L., Merchan, M. et al., 1993, "Towards an Accurate Molecular-Orbital Theory for Excited-States - Ethene, Butadiene, and Hexatriene." *Journal of Chemical Physics* **98**(4): 3151-3162.
- Serranoandres, L., Merchan, M. et al., 1993, "Theoretical-Study of the Electronic-Spectra of Cyclopentadiene, Pyrrole, and Furan." *Journal of the American Chemical Society* **115**(14): 6184-6197.
- Shimoi, Y., Abe, S., 1994, "Competition between Polarons and Bipolarons in Nondegenerate Conjugated Polymers." *Physical Review B* **50**(20): 14781-14784.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)**

- Shirakawa, H., Louis, E. J. et al., 1977, " J. Chem. Soc. Chem. Commun. ",**12(3)**: 578-584.
- Simons, I., Nichols, J., 1997, "Quantum Mechanics in Chemistry."Oxford Press.
- Stafstrom, S., Bredas, J. L. 1988, "Evolution of the Electronic-Structure of Polyacetylene and Polythiophene as a Function of Doping Level and Lattice Conformation." Physical Review B **38(6)**: 4180-4191.
- Stevens, W. J., Basch, H. et al., 1984, "Compact Effective Potentials and Efficient Shared-Exponent Basis-Sets for the 1st-Row and 2nd-Row Atoms." Journal of Chemical Physics **81(12)**: 6026-6033.
- Street, G. B., Clarke, T. C. et al., 1982, "Preparation and Characterization of Neutral and Oxidized Polypyrrole Films. " Mol. Cryst. Liq. Cryst. **83(1-4)**: 1285-1296.
- Streitwieser, A. J., 1961, "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists." Plenum Press, New York,USA.
- Su, W. P., Schrieffer, J. R. et al., 1979, "Solitons in polyacetylene. " J. Phys. Rev. Lett. **42(25)**: 1698-1701.
- Su, W. P., Schrieffer, J. R. et al., 1980, "Soliton Excitations in Polyacetylene." Physical Review B **22(4)**: 2099-2111.
- Sun, G., Wheatley, W. B. et al., 1994, "A New Cyclic N-Halamine Biocidal Polymer." Industrial & Engineering Chemistry Research **33(1)**: 168-170.
- Tamm, T., Tamm, J. et al., 2002, "Theoretical study of the effect of counterions on the structure of pyrrole oligomers." International Journal of Quantum Chemistry **88(2)**: 296-301.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)**

- Tol, A. J. W., 1995, "The Instability of a Bipolaron Versus 2 Polarons - Charge Localization in Cyclo-Dodecathiophene." *Synthetic Metals* **74**(1): 95-98.
- Tol, A. J. W., 1996, "The electronic and geometric structure of dications of oligothiophenes." *Chemical Physics* **208**(1): 73-79.
- Tolbert, L. M., 1992, "Solitons in Box: The Organic Chemistry of Electrically Conducting Polyenes,." *Acc. Chem. Res.*, : 561-568.
- Tsao, T. C., Williams, D. E. et al., 1991, "Novel N-Halamine Disinfectant Compounds." *Biotechnology Progress* **7**(1): 60-66.
- Tsao, T. C., Williams, D. E. et al., 1990, "A New Disinfectant Compound." *Industrial & Engineering Chemistry Research* **29**(10): 2161-2163.
- van Faassen, M. , de Boeij, P. L. 2004, "Excitation energies of pi-conjugated oligomers within time-dependent current-density-functional theory." *Journal of Chemical Physics* **121**(21): 10707-10714.
- Villar, H. O., Dupuis, M. et al., 1988, "Abinitio Study of Charged Polyenes as Charge-Carrier Models in Conducting Polymers." *Physical Review B* **37**(5): 2520-2528.
- Waller, A. M., Compton, R. G., 1989, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **85**: 977.
- Wenbo, E., Ohkubo, K. et al., 2007, "Electron-Transfer Oxidation Properties of Substituted Bi-,Ter-, and Quaterpyrroles.", *J. Phys. Chem.B* **111**(17): 4320-4326.
- Winokur, M. J., Chunwachirasiri, W., 2003, "Nanoscale structure-property relationships in conjugated polymers: Implications for present and future device applications." *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **41**(21): 2630-2648.



**KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)**

- Wintgens, V., Valat, P. et al., 1994, "Photochemical Generation of Radical Cations from Thiophene Oligomers." *Journal of Physical Chemistry* **98**(1): 228-232.
- Worley, S. D., Sun, G., 1996, "Biocidal polymers." *Trends in Polymer Science* **4**(11): 364-370.
- Worley, S. D., Williams, D. E., 1988, "Halamine Water Disinfectants." *Crc Critical Reviews in Environmental Control* **18**(2): 133-175.
- Worley, S. D., Williams, D. E. et al., 1987, "The Stabilities of New N-Halamine Water Disinfectants." *Water Research* **21**(8): 983-988.
- Yakushi, K., Lauchlan, L. J. et al., 1983, "Optical Study of Polypyrrole Perchlorate." *Journal of Chemical Physics* **79**(10): 4774-4778.
- Yarkony, D. R., 1995, "Modern Electronic Structure Theory." Yarkony, World Scientific Press.
- Yenikaya, C., Ogretir, C. et al., 2004, "A quantum chemical study on structure of 1,2-bis(diphenylphosphinoyl)ethane and phenol cocrystal." *Journal of Molecular Structure-Theochem* **686**(1-3): 153-157.
- Yenikaya, C., Ogretir, C. et al., 2004, "A quantum chemical study on structure of 1,2-bis(diphenylphosphinoyl)ethane and phenol cocrystal." *Journal of Molecular Structure-Theochem* **686**(1-3): 153-157.
- Zade, S. S., Bendikov, M., 2006, "From oligomers to polymer: Convergence in the HOMO-LUMO gaps of conjugated oligomers." *Organic Letters* **8**(23): 5243-5246.
- Zade, S. S., Bendikov, M., 2006, "Theoretical study of long oligothiophene dications: Bipolaron vs polaron pair vs triplet state." *Journal of Physical Chemistry B* **110**(32): 15839-15846.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)**

- Zade, S. S., Bendikov, M., 2007, "Theoretical study of long oligothiophene polycations as a model for doped polythiophene." *Journal of Physical Chemistry C* **111**(28): 10662-10672.
- Zamoshchik, N., Salzner, U. et al., 2008, "Nature of charge carriers in long doped oligothiophenes: The effect of counterions." *Journal of Physical Chemistry C* **112**(22): 8408-8418.
- Zerbi, G., Veronelli, M. et al., 1994, "Delocalization Length and Structure of Oligopyrroles and of Polypyrrole from Their Vibrational-Spectra." *Journal of Chemical Physics* **100**(2): 978-984.
- Zotti, G., Martina, S. et al., 1992, "Well-Defined Pyrrole Oligomers - Electrochemical and Uv Vis Studies." *Advanced Materials* **4**(12): 798-801.
- Zotti, G., Schiavon, G., 1989, "Spectroelectrochemical Determination of Polarons in Polypyrrole and Polyaniline." *Synthetic Metals* **30**(2): 151-158.
- Zotti, G., Schiavon, G., 1991, "Spin and Spinless Conductivity in Polypyrrole - Evidence for Mixed-Valence Conduction. " *Chem. Mater.*, **3**(1): 62-65.

**ÖZGEÇMİŞ**  
**ŞERİFE OKUR**

serifetetik@gmail.com

***EĞİTİM :***

- 2004- **Bilkent Üniversitesi, Ankara**  
Kimya Bölümünde Misafir Doktora Öğrencisi Olarak Tez Çalışması  
Danışman Doç.Dr. Ulrike SALZNER
- 2001- 2002 **Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir**  
Doktora Kaydı ve Doktora Dersleri  
Danışman Prof.Dr.Cemil ÖĞRETİR
- 1998-2001 **Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir**  
Yüksek Lisans Eğitimi
- 1998-2000 **Anadolu Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Eskişehir**  
Pedagojik Formasyon Eğitimi (Öğretmenlik Sertifikası)
- 1994-1998 **Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Eskişehir**  
Lisans Eğitimi
- 2001 **Yüksek Lisans Tezi**  
• Killer Üzerine Asit Boyalarının Adsorpsiyonunun İncelenmesi  
Danışman : Yrd.Doç.Dr.A.Safa ÖZCAN
- 2004 **TÜBİTAK' tan Bilimsel Yayınları Teşvik Programı Çerçevesinde Alınan**  
**Teşvik Ödülü**

10.03.2004 gün, B.02.1.BAK.0.65.02.00.BYTP.130 Sayılı Karar.

2005 Auburn Üniversitesi, Alabama, Amerika Birleşik Devletleri, Teorik Hesaplamalar üzerine bir proje ve sonunda bilimsel yayın.

**YAYINLAR :**

- A.Safa Özcan, Şerife Tetik, and Adnan Özcan, 2004, " Adsorption of Acid Dyes from Aqueous Solutions onto Sepiolite." Separation Science and Technology, 39 (2), pp:301-320.
- Akdağ, A., Okur, S., McKee, M.L., Worley, S.D., 2006, "The Stabilities of N-Cl Bonds in Biocidal Materials." J. Chem. Theory. Comput., 2(3): 879-884
- Okur, S., Salzner, U., 2008, " Theoretical Modeling of the Doping Process in Polypyrrole by Calculating UV/vis Absorption Spectra of Neutral and Charged Oligomers." J. Phys.Chem.A, 2008,112(46), pp: 11842