

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

HETEROATOM MERKEZLİ ÇOK HALKALI KONJUGE Pİ SİSTEMLERİ
İLE BU SİSTEMLERİN OPTOELEKTRONİK VE GAZ TUTMA
ÖZELLİKLERİNİN HESAPSAL YAKLAŞIMLARLA İNCELENMESİ

ÖMER MEYDAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: DR. ÖĞR. ÜYESİ BURCU DEDEOĞLU

TEMMUZ 2025

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

HETEROATOM MERKEZLİ ÇOK HALKALI KONJUGE Pİ SİSTEMLERİ
İLE BU SİSTEMLERİN OPTOELEKTRONİK VE GAZ TUTMA
ÖZELLİKLERİNİN HESAPSAL YAKLAŞIMLARLA İNCELENMESİ

ÖMER MEYDAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: DR. ÖĞR. ÜYESİ BURCU DEDEOĞLU

TEMMUZ 2025

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

**COMPUTATIONAL INVESTIGATION OF HETEROATOM-CENTERED
POLYCYCLIC CONJUGATED PI SYSTEMS AND THEIR
OPTOELECTRONIC AND GAS ADSORPTION PROPERTIES**

ÖMER MEYDAN

A THESIS OF MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

ADVISOR: ASSIST. PROF. BURCU DEDEOĞLU

JULY 2025

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 30/06/2025 tarih ve 2025/34 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 24/07/2025 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Ömer MEYDAN' ın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Dr. Öğr. Üyesi Burcu DEDEOĞLU

ÜYE

: Prof. Dr. Alimet Sema ÖZEN

ÜYE

: Doç. Dr. Murta Oluş ÖZBEK

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Enerji maliyeti, verimliliği, erişilebilirliği ve sürdürülebilirliği, günümüz dünyasında yaşam kalitesini, çevresel dengeyi ve ekonomiyi etkileyen kritik faktörler arasındadır. Bu nedenle, yenilikçi enerji üretim ve verimlilik artırma çalışmaları büyük önem kazanmış güneş pilleri ve ışık yayan diyotlar (LED) gibi teknolojilere yönelik araştırmalar artmıştır.

Organik pi konjüge sistemler, geniş kullanım alanları nedeniyle dikkat çeken malzemeler olup, heteroatom merkezli çok halkalı konjüge pi sistemleri bu sınıfın özel bir alt grubunu oluşturur. Bu sistemler, doplanmış grafene benzer yapısal uyarlanabilirlik özellikleriyle öne çıkmaktadır. Özellikle enerji alanındaki potansiyelleri sebebiyle bu malzemeler üzerine yoğun araştırmalar yapılmış, daha iyi performans sergileyen yeni malzemeler sentezlenerek literatüre kazandırılmıştır.

Hesapsal yöntemler, moleküllerin işlevlerini anlamak, reaktivite öngörüsünde bulunmak ve deneysel çalışmalar öncesinde rehberlik etmek amacıyla kullanılmaktadır. Bu çalışmada, literatürde yer alan heteroatom merkezli çok halkalı konjüge pi sistemlerinin modellenmesi, yapısal değişikliklerin optoelektronik özelliklere etkisinin incelenmesi ve gaz sensörleri alanındaki uygulamalarının araştırılması amaçlanmıştır. Bu kapsamda kuantum mekaniksel hesaplamalar ve simülasyonlarda yaygın olarak kullanılan bir teori olan Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi DFT (M06-2X fonksiyoneli ve 6 - 31+G(d,p) temel seti) kullanılmıştır. Bu teori özellikle büyük sistemlerde daha verimli hesaplamalar yapılmasına olanak tanımaktadır. Hesaplamalar sonrasında sınır orbitalleri analizi yapılmış olup optoelektronik özelliklerin belirlenmesi için ise absorpsiyon spektrumları ve gaz sensör uygulama özellikleri zamana bağlı yoğunluk fonksiyoneli (TDDFT) ile incelenmiştir. Ayrıca, gaz adsorpsiyon bölgesinin tespiti için Fukui fonksiyonları ve DFT reaktivite tanımlayıcıları değerlendirilmiştir.

Bu çalışmanın sonuçlarının, organik fotovoltaik malzemelerin optoelektronik özelliklerinin geliştirilmesine katkı sağlaması ve gaz sensörü olarak kullanılabilecek yeni malzemelerin tasarımına yönelik önemli bulgular sunması beklenmektedir. Böylece, enerji sektöründeki problemlerin çözümüne ve çevresel iyileştirmelere yönelik katkılar sağlanması öngörülmektedir.

Anahtar Kelimeler: DFT, Konjuge pi Sistem, Optoelektronik, Heteroatom.

ABSTRACT

Energy cost, efficiency, accessibility, and sustainability are among the critical factors affecting quality of life, environmental balance, and the economy in today's world. Therefore, innovative studies on energy production and efficiency enhancement have gained great importance, leading to increased research on technologies such as solar cells and light-emitting diodes (LEDs).

Organic π -conjugated systems are materials that attract considerable attention due to their wide range of applications, and heteroatom-centered polycyclic conjugated π -systems constitute a specific subgroup within this class. These systems stand out with their structural adaptability characteristics, similar to those of doped graphene. Owing to their potential in the field of energy, extensive research has been conducted on these materials, and new materials with improved performance have been synthesized and introduced into the literature.

Computational methods are employed to understand the functions of molecules, predict their reactivity, and provide guidance prior to experimental studies. In this study, the aim is to model heteroatom-centered polycyclic conjugated π -systems reported in the literature, investigate the effects of structural modifications on their optoelectronic properties, and explore their potential applications in the field of gas sensors. Within this scope, Density Functional Theory (DFT), a widely used theoretical approach in quantum mechanical calculations and simulations, has been employed using the M06-2X functional and the 6-31+G (d,p) basis set. This method allows for more efficient calculations, particularly in large molecular systems. Following the completion of the calculations, frontier molecular orbital analysis was performed. In order to determine the optoelectronic properties and investigate the gas sensing applications, absorption spectra and related characteristics were examined using time-dependent density functional theory (TDDFT). Additionally, Fukui functions and DFT-based reactivity descriptors were evaluated to identify the potential gas adsorption regions. The results of this study are expected to contribute to the enhancement of the optoelectronic properties of organic photovoltaic materials and provide significant findings for the design of new materials with potential use as gas sensors. In this way, it is anticipated that contributions will be made toward addressing challenges in the energy sector and promoting environmental improvements.

Keywords: DFT, Conjugated π System, Optoelectronic, Heteroatom.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca bilgi, birikim ve tecrübesiyle çalışmalarımın her aşamasında rehberlik eden, bilimsel yaklaşımı ve kıymetli desteğiyle yol gösteren danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Burcu DEDEOĞLU'na en içten minnet ve teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca çalışmalarım esnasında desteklerini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Alimet Sema ÖZEN hocama sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında desteği ve yardımlarıyla bana motivasyon kaynağı olan kıymetli dostum Ercan COŞAR' a, tez yazımı konusunda bilgi ve tecrübelerini benim ile paylaşan değerli arkadaşım Fatmanur KOCAMAN KABİL'e tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde kuşkusuz en büyük paya sahip olan çok değerli annem Şahsenem MEYDAN' a ve babam İsmet MEYDAN' a, bütün yüksek lisans eğitimim boyunca ve her anımda yanımda olan hayat arkadaşım, sevgili eşim Korgül MEYDAN' a, bu süreçte biraz ihmal etmek zorunda kaldığım güzel kızlarım Eliz Gülce MEYDAN ve Güliz Ece MEYDAN' a sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KAPSAM, AMAÇ ve YÖNTEM	4
3. TEORİK TEMELLER	12
3.1. Kuantum Mekaniği (QM)	12
3.2. Hartree-Fock Teorisi (HF)	14
3.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)	16
3.3.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)	18
3.3.2. Genellendirilmiş Gradyan Yaklaşım (GGA)	20
3.3.3. Meta- Genellendirilmiş Gradyan Yaklaşım (Meta-GGA)	21
3.3.4. Hibrit Fonksiyonelleri	22
3.4. Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (TDDFT)	22
3.5. Temel Setler	23
3.6. Çözücü Modeli	25
4. BULGULARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	27
4.1. Polisiklik Aromatik Hidrokarbon Türevi Sistemler	27
4.2. Polisiklik Aromatik Hidrokarbon Türevi - Gaz Kompleks Sistemleri	37
4.3. TDDFT Yaklaşımıyla PAH ve Komplekslerinin Optoelektronik Özelliklerinin Karşılaştırmalı İncelenmesi	54
5. SONUÇLAR	67
KAYNAKLAR	70
ÖZGEÇMİŞ	75

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

$\lambda_{\max}$	: Maksimum absorpsiyon dalga boyu
f	: Osilatör kuvveti
ϵ	: Molar absorpsiyon katsayısı
$\hat{H}$	: Hamilton operatörü
eV	: Elektron volt
μ	: Kimyasal potansiyel
η	: Kimyasal sertlik
ω	: Elektrofili indeksi
E	: Toplam enerji
Ψ	: Dalga fonksiyonu
h^2	: Plank sabiti
∇^2	: Laplacian operatörü
ΔE	: Enerji farkı
$\rho(r)$	: Elektron yoğunluğu
CO ₂	: Karbondioksit
DFT	: Yoğunluk fonksiyonel teorisi
GGA	: Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı
GTO	: Gauss tipi orbitaller
HF	: Hartree-fock teorisi
HOMO	: En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
IEF-PCM	: İntegral denklem formülizmi polarize süreklilik modeli
LDA	: Yerel yoğunluk yaklaşımı
LSDA	: Yerel spin yoğunluk yaklaşımı
LUMO	: En düşük enerjili dolu moleküler orbital
OFET	: Organik alan etkili transistörler
OLED	: Organik ışık yayan diotlar
OPV	: Organik fotovoltailer
MM	: Moleküler mekanik
MO	: Moleküler orbital
PAH	: Polisiklik aromatik hidrokarbonlar
PCM	: Polarize edilebilir süreklilik modeli
PHA	: Polisiklik heteroaromatik bileşikler
QM	: Kuantum mekaniği
SMD	: Çözücü modeli yoğunluğu
SO ₂	: Kükürt dioksit
STO	: Slater tipi orbitaller
TDDFT	: Zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi
THF	: Tetrahidrofur

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 : Hesapsal olarak çalışması yapılan farklı heteroatom merkezli sistemlerin yapıları (Grup A).	5
Şekil 2.2 : Hesapsal olarak çalışması yapılan farklı heteroatom merkezli sistemlerin yapıları (Grup B).	6
Şekil 2.3 : Grafen sistemi ve PAH (a), doplanmış grafen, PHA ilişkisi (b).	7
Şekil 2.4 : PHA temsilcisi olarak köprülü heterotriangulen yapısı modeli.	8
Şekil 2.5 : Model heterotriangulen (PHA) yapısı, uygulama alanları ve ilgili özellikleri.	9
Şekil 2.6 : Olası bir CO ₂ kompleksi.	10
Şekil 4.1 : Optimizasyon sonrası Grup A moleküllerine ait yapılar.	28
Şekil 4.2 : Optimizasyon sonrası Grup B moleküllerine ait yapılar.	29
Şekil 4.3 : A grubu moleküllerinin sınır orbitalleri ve bant aralıkları.	31
Şekil 4.4 : B grubu moleküllerinin sınır orbitalleri ve bant aralıkları.	32
Şekil 4.5 : A grubu moleküllerinin CO ₂ gazı ile oluşturduğu kompleksler ve etkileşim enerjileri (kkal/mol).	40
Şekil 4.6 : A grubu moleküllerinin SO ₂ gazı ile oluşturduğu kompleksler ve etkileşim enerjileri (kkal/mol).	41
Şekil 4.7 : B grubu moleküllerinin CO ₂ gazı ile oluşturduğu kompleksler ve etkileşim enerjileri (kkal/mol).	42
Şekil 4.8 : B grubu moleküllerinin SO ₂ gazı ile oluşturduğu kompleksler ve etkileşim enerjileri (kkal/mol).	43
Şekil 4.9 : Grup A heteroatom merkezli PAH türevi moleküllerin CO ₂ gazı molekülü ile etkileşimi sonucu oluşan kompleks yapıların bant aralığı şematik görselleri.	47
Şekil 4.10 : Grup A heteroatom merkezli PAH türevi moleküllerin SO ₂ gazı molekülü ile etkileşimi sonucu oluşan kompleks yapıların bant aralığı şematik görselleri.	48
Şekil 4.11 : Grup B heteroatom merkezli ve kodopant atomlu (-O ve -NH) moleküllerin CO ₂ gazı molekülü ile etkileşimi sonucu oluşan kompleks yapıların bant aralığı şematik görselleri.	49
Şekil 4.12 : Grup B heteroatom merkezli ve kodopant atomlu (-O ve -NH) moleküllerin SO ₂ gazı molekülü ile etkileşimi sonucu oluşan kompleks yapıların bant aralığı şematik görselleri.	51
Şekil 4.13 : A grubu PAH türevli yapıların teorik absorpsiyon spektrumları.	56
Şekil 4.14 : A grubu PAH türevli yapıların CO ₂ gazı etkileşimli teorik absorpsiyon spektrumları.	57
Şekil 4.15 : A grubu PAH türevli molekül – PAH türevi&CO ₂ gazı etkileşimi - CO ₂ moleküllerine ait teorik absorpsiyon spektrumları.	58
Şekil 4.16 : A grubu PAH türevli yapıların SO ₂ gazı etkileşimli teorik absorpsiyon spektrumları.	59
Şekil 4.17 : A grubu PAH türevli molekül – PAH türevi&SO ₂ gazı etkileşimi - SO ₂ moleküllerine ait teorik absorpsiyon spektrumları.	60

Şekil 4.18	: B grubu PAH türevli yapıların teorik absorpsiyon spektrumları.	61
Şekil 4.19	: B grubu PAH türevli yapıların CO ₂ gazı etkileşimli teorik absorpsiyon spektrumları.	62
Şekil 4.20	: B grubu PAH türevli molekül – PAH türevi&CO ₂ gazı etkileşimi - CO ₂ moleküllerine ait teorik absorpsiyon spektrumları.	63
Şekil 4.21	: B grubu PAH türevli yapıların SO ₂ gazı etkileşimli teorik absorpsiyon spektrumları.	64
Şekil 4.22	: B grubu PAH türevli molekül – PAH türevi&SO ₂ gazı etkileşimi - SO ₂ moleküllerine ait teorik absorpsiyon spektrumları.	65



TABLÖLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 4.1 : Grup A'nın HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve türetilmiş reaktivite tanımlayıcıları (μ , η , ω).	35
Tablo 4.2 : Grup B'nin HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve türetilmiş reaktivite tanımlayıcıları (μ , η , ω).	35
Tablo 4.3 : Etkileşim enerjisi (kkal/mol) değerlerine göre yorumlama.	44
Tablo 4.4 : Grup A molekülleri ve bu moleküllerin CO ₂ gazı ile oluşturduğu kompleks yapıların HOMO-LUMO enerji farkları (ΔE).	53
Tablo 4.5 : Grup A molekülleri ve bu moleküllerin SO ₂ gazı ile oluşturduğu kompleks yapıların HOMO-LUMO enerji farkları (ΔE).	53
Tablo 4.6 : Grup B molekülleri ve bu moleküllerin CO ₂ gazı ile oluşturduğu kompleks yapıların HOMO-LUMO enerji farkları (ΔE).	53
Tablo 4.7 : Grup B molekülleri ve bu moleküllerin SO ₂ gazı ile oluşturduğu kompleks yapıların HOMO-LUMO enerji farkları (ΔE).	54

1. GİRİŞ

21. yüzyılda sürdürülebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesi, çevresel sorunların çözümü ve yüksek performanslı elektronik malzemelerin tasarımı hem temel bilimlerin hem de uygulamalı mühendisliğin öncelikli araştırma alanları arasında yer almaktadır. Bu çerçevede, organik yarı iletkenler ve özellikle pi-konjuge sistemler, yenilenebilir enerji sistemlerinden gaz sensörlerine kadar geniş bir uygulama potansiyeli sunmaktadır [1]. Özellikle grafen ve türevlerinin keşfiyle birlikte, bu tür yapılar hem akademik hem de endüstriyel çevrelerde dikkat çekici biçimde artan bir ilgi görmektedir [2]. Karbon temelli nanoyapılar, özellikle grafen ve türevleri, Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH) ve Polisiklik Heteroaromatik (PHA) bileşikler, yüksek yüzey alanı, kimyasal kararlılık ve ayarlanabilir elektronik özellikleri sayesinde gaz algılama uygulamalarında yoğun olarak araştırılmaktadır [3]. Bu yapılar, hedef gaz moleküllerinin yüzey üzerine adsorbe olması sonucu elektriksel iletkenliklerinde meydana gelen değişimleri algılayarak, sensör işlevi görmektedir. Özellikle tek katmanlı grafen yüzeyi, adsorpsiyon sırasında yük transferini kolaylaştırarak sensörün hassasiyetini artırmaktadır. Gaz sensörleri, ortamda bulunan belirli gaz moleküllerinin varlığını veya yoğunluğunu algılayarak bunu ölçülebilir bir elektriksel sinyale dönüştüren cihazlardır. Özellikle yarı iletken tabanlı karbon temelli nanomalzemeler, geniş yüzey alanı ve yüksek yüzey reaktivitesi sayesinde gaz algılama performanslarını artırmaktadır [4]. Bir diğer yandan gaz algılama teknolojilerinde çevre izleme, endüstriyel proses kontrolü, tıbbi teşhis ve güvenlik uygulamaları gibi birçok alanda kritik rol oynayan optik gaz sensörleri hedef gaz moleküllerinin varlığını veya yoğunluğunu, ışığın madde ile etkileşiminden doğan optik parametre değişiklikleri (örneğin absorbans, floresans) üzerinden algılayan sistemlerdir. Elektronik temelli sensörlere kıyasla optik sensörler, yüksek hassasiyet, hızlı yanıt süresi ve temassız algılama gibi avantajlar sunmaktadır [5]. Özellikle π -konjuge sistemler, delokalize elektron yapıları sayesinde gaz molekülleri ile etkileşimlerinde optik özelliklerinde belirgin değişimler gösterir. Bu etkileşimler, özellikle HOMO-LUMO enerji seviyelerinde kaymalara neden olarak UV-Vis absorpsiyon spektrumunda bant pozisyonlarının ve yoğunluklarının değişmesine yol

açmaktadır. Böylece bu yapılar, gaz varlığını optik olarak algılayabilen sensör malzemeleri olarak öne çıkmaktadır [6].

Heteroatom merkezli çok halkalı konjuge pi sistemleri, geleneksel Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH)'ın gelişmiş bir formu olarak değerlendirilmekte ve hem optoelektronik hem de yüzey etkileşim özellikleri bakımından fonksiyonel moleküller olarak öne çıkmaktadır [7]. Bu sistemlerin en bilinen temsilcilerinden biri olan triangulen türevleri, merkez atoma göre heterotriangulen olarak adlandırılmakta ve üç aril grubunun merkez atom etrafında bağlandığı düzlemsel, aromatik bir iskelet sunmaktadır [8]. Bu yapılar, heteroatomun kimyasal doğasına ve köprülenme stratejisine göre hem yapısal kararlılık hem de elektronik özellikler bakımından büyük çeşitlilik gösterebilir.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, triangulen sistemlerine ikinci bir heteroatom (kodopant) eklenerek reaktivite ve yüzey özelliklerinde anlamlı değişimler elde edilmiştir [9]. Özellikle bor merkezli sistemlerde borun boş p-orbitali, pi-sisteme delokalize olarak katılmakta ve optoelektronik performansı arttırmaktadır. Bu durum, bu yapıların organik ışık yayan diyotlar (OLED), organik fotovoltailer (OPV) ve organik alan etkili transistörler (OFET) gibi cihazlarda kullanılmasını mümkün kılmaktadır [10].

Diğer yandan, bu tür yapılar çevresel açıdan zararlı gazların (özellikle CO₂ ve SO₂) algılanmasında potansiyel gaz sensörleri olarak da değerlendirilmektedir. Moleküler yüzeyin reaktif bölgelerine bu gazların bağlanması sonucu oluşan spektral değişiklikler, malzemenin sensör olarak işlev görebileceğini ortaya koymaktadır [11]. Bu bağlamda, heterotriangulen sistemleri hem enerji malzemeleri hem de çevre uygulamaları için çok yönlü çözümler sunmaktadır.

Hesaplamalı kimya, deneysel kimya ile birlikte bilimsel araştırmalarda önemli bir rol oynamakta olup, özellikle moleküler sistemlerin sentezlenmeden önce modellenmesine olanak tanımaktadır. Hesaplamalı yöntemler, kuantum mekaniği, moleküler mekanik ve moleküler dinamik gibi fiziksel prensiplere dayanan teorik kimya yaklaşımlarını kullanarak kimyasal sistemlerin atomik ve moleküler düzeyde bilgisayar ortamında incelenmesini sağlamaktadır. Bu yöntemler, sentez sürecine uygun olmayan bileşiklerin büyük bir kısmını önceden elemeye olanak tanıyarak zaman, maliyet ve hammadde açısından önemli avantajlar sunmaktadır. Özellikle uzun

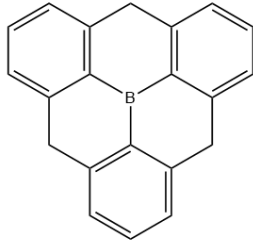
süren deneysel çalışmalar ile toksik veya yüksek maliyetli kimyasalların kullanılması gereken süreçlerde hesaplamalı kimya tahmin edici ve yönlendirici bir araç olarak öne çıkmaktadır. Bununla birlikte, hesaplamalı kimya deneysel çalışmaların yerini almamakta aksine bilinen kimyanın açıklanması, doğrulanması ve sentez süreçlerinin daha verimli hale getirilmesi açısından tamamlayıcı bir nitelik taşımaktadır. Dolayısıyla deneysel ve hesaplamalı yaklaşımlar kimya biliminde birbirini destekleyen ve bütünleyen iki temel bileşen olarak değerlendirilmektedir [12].



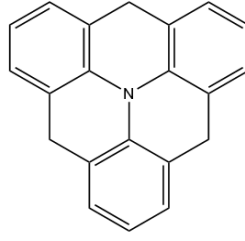
2. KAPSAM, AMAÇ ve YÖNTEM

Bu tez çalışması kapsamında elde edilecek bulguların, enerji sektöründe kullanılan malzemelerin optoelektronik özelliklerinin iyileştirilmesine katkı sağlaması ve böylece enerji sektöründeki temel problemlerin çözümüne yönelik önemli çıktılar sunması beklenmiştir. Ayrıca geliştirilecek yeni malzemelerin gaz sensörü olarak kullanım potansiyelinin araştırılması, bu alandaki ilerlemelere katkı sunarak çevresel iyileştirmelere yönelik çözümler geliştirilmesine olanak tanıyabileceği düşünülmektedir. Çalışmanın sonuçlarının organik fotovoltaiik malzemelerin optoelektronik özelliklerinin geliştirilmesine ışık tutması ve gaz sensörü olarak işlev görebilecek yeni malzemelerin tasarımına yönelik önemli veriler sağlaması öngörülmüştür. Böylece enerji sektöründe karşılaşılan mevcut sorunların giderilmesine ve sürdürülebilir teknolojilerin geliştirilmesine yönelik katkılar sağlanması mümkün hâle gelebilmesi hedeflenmiştir.

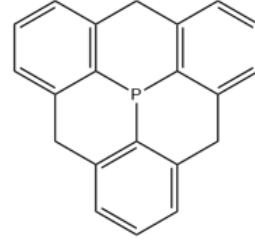
Bu çalışmada, yapı-aktivite ilişkisi detaylı olarak incelenmiş gerçekleştirilen yapısal değişikliklerin optoelektronik özellikler üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu sayede, daha iyi optoelektronik özelliklere sahip organik fotovoltaiik malzemelerin yapısının aydınlatılması amaçlanmıştır. Bu kapsamda, **Şekil 2.1** ve **Şekil 2.2**'de gösterilen farklı tasarımlar sistematik bir şekilde ele alınmıştır. Çalışma kapsamında, merkez heteroatomun değiştirilmesiyle oluşturulan sistemler (Grup A), kodopant heteroatom katkıları içeren sistemler (Grup B) detaylı olarak analiz edilmiştir. Kodopant etkisi için azot (N) ve oksijen (O) atomları yapıya dahil edilmiştir. Her bir yapısal değişikliğin optoelektronik özelliklere etkisi, bant aralıkları ve absorpsiyon spektrumları hesaplanarak değerlendirilmiştir. Bu tez çalışmasında, bor (B), azot (N), fosfor (P), karbon (C) veya silisyum (Si) gibi heteroatomlarla modifiye edilmiş çok halkalı konjuge pi sistemlerinin, özellikle heterotriangulen yapıların, optoelektronik ve gaz tutma özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ve zamana bağlı DFT (TDDFT) yöntemleri ile hesaplanmıştır. Moleküllerin HOMO-LUMO enerji seviyeleri, bant aralıkları ve absorpsiyon dalga boyları incelenmiş, ayrıca CO₂ ve SO₂ gibi gazların adsorpsiyon potansiyelleri ve etkileşim enerjileri detaylı bir şekilde değerlendirilmiştir. Bu bağlamda çalışma, gelecekteki deneysel sentezlere yol gösterici olacak teorik bilgiler sunmayı hedeflemiştir.



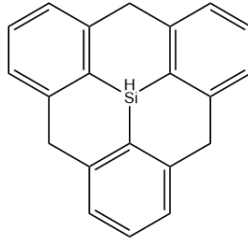
A1



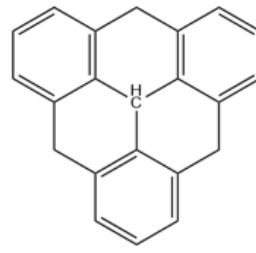
A2



A3

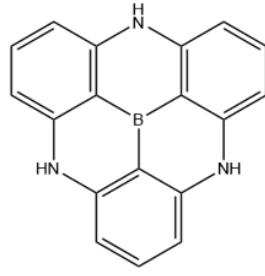


A4

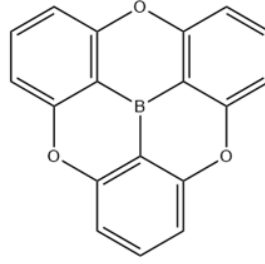


A5

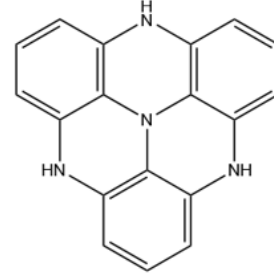
Şekil 2.1: Hesapsal olarak çalışılması yapılan farklı heteroatom merkezli sistemlerin yapıları (Grup A).



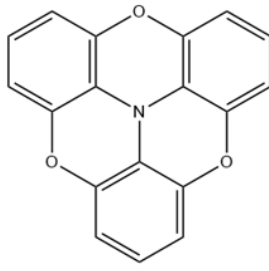
B1



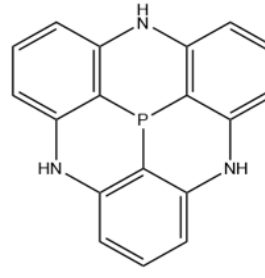
B2



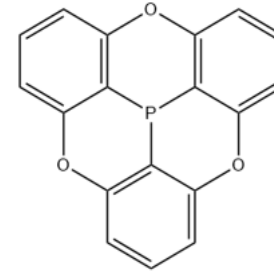
B3



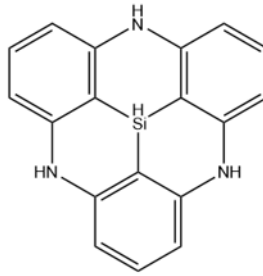
B4



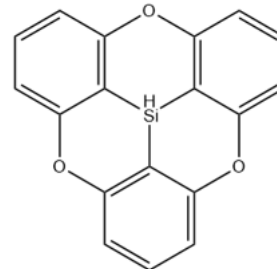
B5



B6



B7



B8

Şekil 2.2: Hesapsal olarak çalışılması yapılan kodopant ve heteroatom katkıları içeren sistemlerin yapıları. (Grup B).

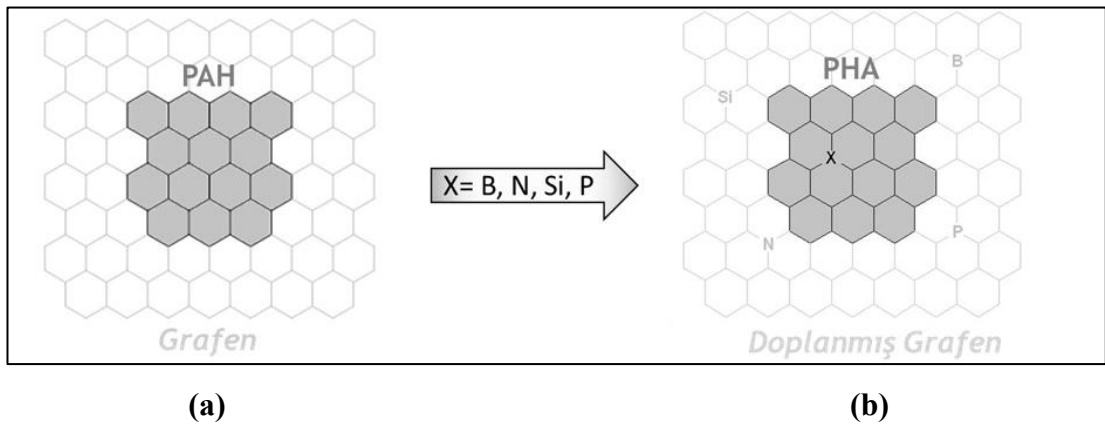
Konjuge π -sistemine sahip organik moleküller, özellikle de Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), yarı iletkenlik ve foto fiziksel özellikleri nedeniyle son yıllarda yoğun olarak incelenmektedir. Bu tür yapılar üzerinde heteroatom doplaması yapıldığında, HOMO ve LUMO enerji seviyelerinde belirgin değişimler gözlenmektedir. Örneğin, bor doplaması ile molekül içinde elektron-defisitli bölgeler oluşturulabilirken, azotla yapılan doplamalar elektron-donör karakteri kazandırabilmektedir. Böylece, bu değişimlerle elektronik bant aralığı istenilen şekilde ayarlanabilmektedir [13].

Heterotriangulen (Polisiklik Heteroaromatik Bileşikler, PHA) türevleri ise üçgen simetriye sahip rijit yapılarıyla dikkat çeken moleküllerdir. Bu yapılar, yüksek termal kararlılık ve geniş π -konjugasyon sayesinde organik elektronik alanında potansiyel göstermektedir. Bu tür moleküllerin özellikle gaz tutma özellikleri yönünden bor gibi elektronca fakir atomlarla fonksiyonelleştirilmesi, çevresel kirleticilerin seçici adsorpsiyonunu mümkün kılmaktadır [14].

Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), birden fazla aromatik halkadan oluşan düzlemsel ve yaygın olarak konjuge π -sistemlerine sahip organik bileşiklerdir. Bu moleküller, doğada ve sentetik yollarla kolayca elde edilebilmeleri nedeniyle özellikle malzeme bilimi ve elektronik uygulamalarda yoğun şekilde araştırılmaktadır. PAH'ların temel özelliği, elektron delokalizasyonunun geniş bir yapıya yayılmasıdır. Bu durum, onları yarı iletken özellikleri açısından değerli kılmaktadır [15].

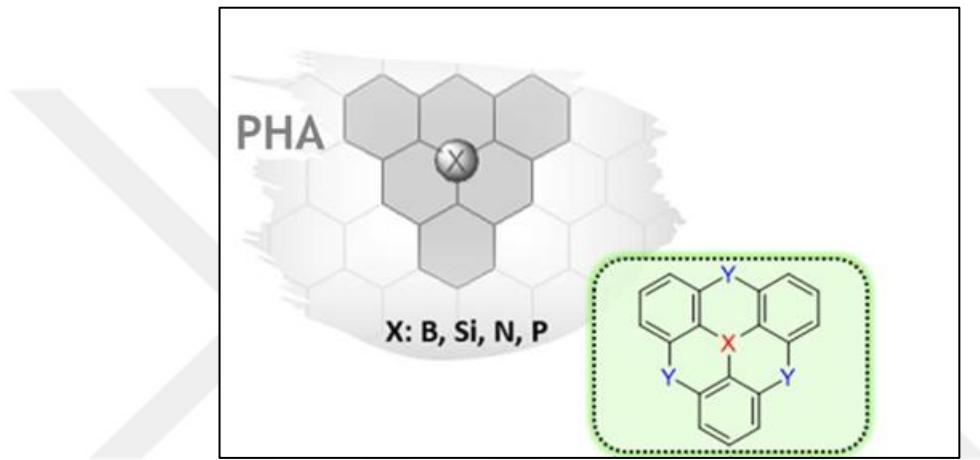
Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), karbon temelli düzlemsel yapıları ve geniş π -konjugasyonları sayesinde elektronik iletkenlik, optik emilim ve kimyasal stabilite açısından cazip özellikler sergilemektedir. Bununla birlikte, PAH sistemlerinin elektronik özelliklerinin sınırlandırılması, heteroatom doplanmasıyla aşılabilir hale gelmiştir (**Şekil 2.3**). Bu sayede doğrudan karbon iskeletine entegre edilen bor (B), azot (N), fosfor (P), oksijen (O) ve silisyum (Si) gibi p-blok elementleri, materyalin HOMO-LUMO aralığını, optik geçişlerini ve reaktivitesini önemli ölçüde değiştirebilmektedir [13]-[16].



Şekil 2.3: Grafen sistemi ve PAH (a), doplanmış grafen, PHA ilişkisi (b).

Polisiklik Heteroaromatik Bileşikler (PHA)

Polisiklik heteroaromatik hidrokarbonlar (PHA'lar) ise PAH yapılarına bor (B), azot (N), fosfor (P) ve silisyum (Si) gibi heteroatomların dahil edilmesiyle oluşturulmuş türevlerdir (**Şekil 2.4**). Bu heteroatomlar, bileşiklerin elektronik özelliklerini, polaritesini ve moleküler etkileşimlerini ciddi ölçüde değiştirmektedir. Bu heteroaromatik yapıların elektron yoğunluğu, dipol momenti ve intramoleküler hidrojen bağları gibi özellikleri, fonksiyonel materyallerin tasarımında oldukça önemlidir. Ayrıca, elektron taşıma kapasitesi de bu sayede iyileştirilir [17]-[19].



Şekil 2.4: PHA temsilcisi olarak köprülü heterotriangulen yapısı modeli.

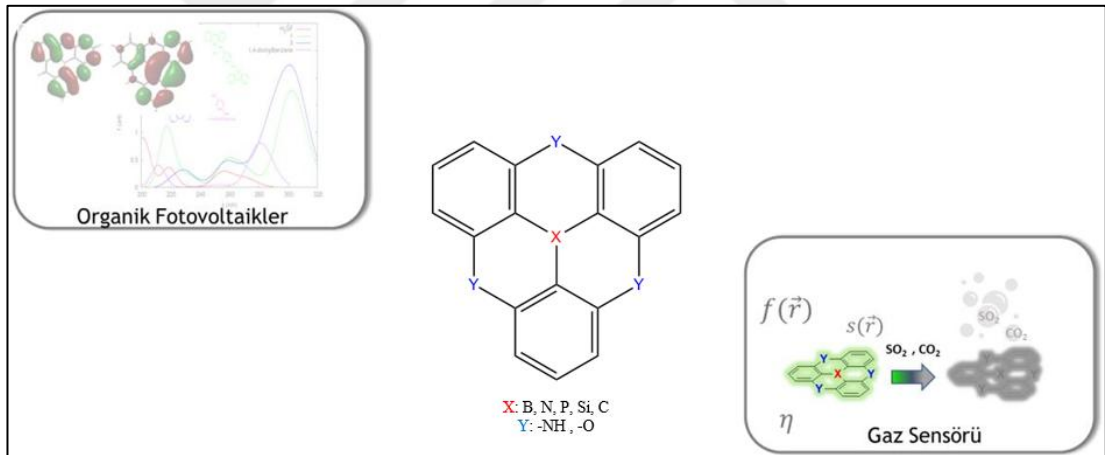
PAH ve PHA'ların optoelektronik ve gaz tutma özellikleri, yapılarının moleküler düzeyde tasarımı ile doğrudan ilişkilidir. Geniş π -konjugasyon sistemlerinin elektronik geçişleri kolaylaştırması ve heteroatom katkılarının moleküler orbital enerjilerini düzenlemesi sayesinde, bu bileşikler çok yönlü fonksiyonel materyaller olarak değerlendirilmektedir. Önümüzdeki süreçte, bu bileşiklerin daha fonksiyonel hale getirilmesi, özellikle sensör teknolojileri, akıllı gaz ayırma membranları ve esnek elektronik cihazlar gibi alanlarda yeni fırsatlar yaratması beklenmektedir [18]-[20].

Optoelektronik malzemeler hem elektriksel hem de optik yanıt verebilen yapılardır. Bu yanıtlar genellikle moleküllerin HOMO (en yüksek dolu moleküler orbital) ve LUMO (en düşük boş moleküler orbital) enerji seviyeleri arasındaki farkla (band gap) ilişkilidir. Konjuge π sistemleri, bu enerji farkını daraltarak, yapıların UV-Vis spektrumunda belirgin soğurum bantları göstermesine neden olur.

Hesaplamalı olarak, bu özelliklerin tahmin edilmesinde DFT tabanlı optimizasyonlar yapılmakta, TDDFT ile uyarılmış durumlara ait enerji seviyeleri ve osilatör kuvvetleri elde edilmektedir. Absorpsiyon maksimumları, yapının ışıqla etkileşimde bulunduğu dalga boylarını belirlemektedir [21].

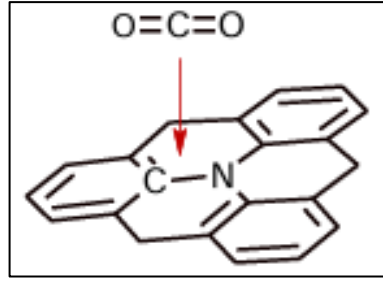
Gaz algılama uygulamalarında ise kullanılan malzemeler, hedef gaz molekülleri ile olan etkileşimleri sonucu fiziksel ya da kimyasal bir değışiklik oluşturur. Bu değışiklikler, genellikle elektriksel iletkenlikteki değışimler ya da optik bantlardaki kaymalar şeklinde gözlemlenir.

Bu çalışmada bu sistemlerin, çevreye zararlı SO₂ ve CO₂ gibi gazlara karşı gaz sensörü veya gaz yakalayıcı olarak kullanım potansiyelleri araştırılmıştır (**Şekil 2.5**). İlgili gaz molekülünün bağlanmasıyla sistemde meydana gelebilecek olası spektroskopik değışimler analiz edilerek, bu yapıların gaz sensörü olarak değerdendirilebilirliğı araştırılmıştır.



Şekil 2.5: Model heterotriangulen (PHA) yapısı, uygulama alanları ve ilgili özellikleri.

Gaz yakalama ve sensör uygulamalarına yönelik olarak, gaz molekülü (sübjat: CO₂ ve SO₂) ile model yapı arasındaki kompleks oluşumu, reaktif bölgelerin Fukui indeksleri temel alınarak belirlenip modellenerek incelenmiştir. Bunun yanı sıra, bağlanma enerjileri hesaplanarak sistemin gaz tutma kapasitesi değerdendirilmiştir. **Şekil 2.6**'da olası bir kompleksin oluşumu şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.6: Olası bir CO₂ kompleksi.

Şekil 2.1 ve **Şekil 2.2**'de gösterilen yapılar arasından üstün optoelektronik özellikler sergileyenlerin, CO₂ ve SO₂ substratları ile oluşturacağı komplekslerin absorpsiyon dalga boyları hesaplanmış ve bu değerler gaz molekülü bağlanmadan önceki veriler ile karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma, organik fotovoltaiik bileşenleri kapsamında gerçekleştirilen hesaplamalar ile ilişkilendirilerek yapılacak ve sinyal değişimleri doğrultusunda ilgili yapıların gaz sensörü olarak değerlendirilme potansiyeli ortaya konulmuştur. Ayrıca, gaz tutma potansiyeline sahip moleküller için TDDFT yöntemi kullanılarak spektrum çalışmaları gerçekleştirilerek analiz edilmiştir.

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory, DFT), kuantum kimyasında çok elektronlu sistemlerin temel hâl elektronik yapılarını çözümlmek amacıyla yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Elektron yoğunluğu üzerine inşa edilen bu yaklaşım, moleküllerin geometri optimizasyonu, reaktivite tanımlayıcılarının hesaplanması ve elektronik geçişlerin modellenmesinde oldukça etkilidir. DFT'nin başarısı, büyük ölçüde kullanılan değiş-tokuş (exchange) ve korelasyon fonksiyonellerine bağlıdır.

Bu çalışmada kullanılan M06-2X fonksiyoneli, Minnesota fonksiyonel ailesine ait, yüksek değiş-tokuş katkısı (%54 HF exchange) içeren ve özellikle termokimya, bariyer yükseklikleri, zayıf etkileşimler (örneğin van der Waals kuvvetleri) ve organik reaktivite analizleri için optimize edilmiş bir hibrit meta-GGA fonksiyonelidir [14]. M06-2X, hem dispersiyon içeren sistemlerin enerji hesaplamalarında, hem de optoelektronik özelliklerin güvenilir şekilde modellenmesinde literatürde önerilen gelişmiş fonksiyonellerden biridir.

M06-2X fonksiyonelinin kullanımı, PAH türevi yapılar ile gaz molekülleri arasındaki zayıf ve yönlendirilmiş etkileşimleri doğru bir şekilde tanımlayabilmeyi mümkün kılar. Ayrıca, sınır orbitallerin (HOMO–LUMO), enerji bant aralığının (ΔE), kimyasal

sertlik (η), kimyasal potansiyel (μ) ve elektrofilite indeksi (ω) gibi DFT reaktivite tanımlayıcılarının güvenilir biçimde hesaplanmasına olanak sağlamaktadır.

Sonuç olarak, M06-2X fonksiyonelinin tercih edilmesi, hem gaz-konak etkileşimlerinin enerji düzeyinde detaylı değerlendirilmesine hem de elektronik yapıların moleküler düzeyde hassas şekilde modellenmesine katkı sağlamaktadır[14].

Tüm hesaplamalar, Gaussian 16 [22] program paketi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Moleküllerin çizimi ve tasarımı GaussView 06 programı aracılığıyla yapılmıştır. Gaz optimizasyonu dışındaki çalışmalarda çözücü ortam olarak Tetrahidrofuran (THF) kullanılmıştır. Geometri optimizasyonları ve geçiş durumu hesaplamalarında ise DFT (Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi) tabanlı M06-2X [23] yöntemi ile birlikte singlet state 6-31+G(d,p) [24] temel seti kullanılmıştır. Bu sayede elde edilen HOMO-LUMO enerji seviyeleri, bant aralıkları ve absorpsiyon dalga boyları incelenmiş, ayrıca CO₂ ve SO₂ gibi gazların adsorpsiyon potansiyelleri ve etkileşim enerjileri gibi çalışmalar için uyumluluğunu ortaya koymuştur.

3. TEORİK TEMELLER

Hesaplamalı kimya, moleküler sistemlerin yapısal, elektronik ve termodinamik özelliklerini öngörmek amacıyla fiziksel kimya, kuantum mekaniği ve matematiksel modelleme tekniklerinin bir araya geldiği multidisipliner bir alandır. Özellikle yüksek maliyetli ve zaman alıcı deneysel süreçlerin tamamlayıcısı olarak teorik modellemeler, yeni moleküllerin tasarımı ve anlaşılması açısından oldukça önemli bir konuma sahiptir. İlk kez 1960'larda yapılan çalışmalarla temel yöntemler geliştirilmiş ve bu alandaki ilerlemeler, moleküler modelleme, moleküler dinamik simülasyonları, yoğunlaşma hali fiziği ve kuantum kimyası gibi birçok alt dalı ortaya çıkarmıştır.

Hesapsal kimyada üç ana metot bulunmaktadır. Bunlar, atomları yüklü kürecikler olarak kabul eden ve klasik fizik kurallarını uygulayan moleküler mekanik (MM), atom ve molekülleri kuantum mekaniği çerçevesinde tanımlamaya çalışan kuantum mekaniği (QM), ve kuantum mekaniği ile moleküler dinamiğin birleşiminden oluşan hibrit yöntemlerdir. Hibrit yöntemlerde, hesaplanacak molekülün boyutlarına bağlı olarak hassas ve kaba metotlar kullanılır. Ayrıca, kuantum mekaniği, ab-initio yöntemler, yarı deneysel yöntemler ve yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) olmak üzere üç ana kategoriye ayrılır [25]. Bu çalışmada, hesaplamalı kimyanın kuantum mekaniği temelli yaklaşımlarından biri olan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory – DFT) kullanılmıştır.

3.1. Kuantum Mekaniği (QM)

Kuantum mekaniği (QM), klasik fizik yasalarının geçerli olmadığı atom ve atom altı sistemlerde parçacıkların hem dalga hem de tanecik özelliklerini aynı anda ele alan matematiksel bir çerçevedir. QM, tek bir atom veya molekülün elektronik yapısını tanımlayarak, kimyasal ve fiziksel özelliklerinin öngörülmesine olanak tanır. Ancak kuantum mekanik denklemler yalnızca tek elektronlu sistemler için analitik olarak çözülebilmektedir. Çok elektronlu sistemler için ise bu denklemlerin doğrudan çözümü son derece karmaşık olup pratikte mümkün değildir. Bu nedenle, hesaplama sürecini kolaylaştırmak amacıyla çeşitli yaklaşık yöntemler geliştirilmiştir. Bu yaklaşımlar, kabul edilebilir hata sınırları içerisinde hesaplamaların gerçekleştirilmesine olanak tanımaktadır.

Kuantum Mekanik, moleküllerin elektronik yapısını ve kimyasal bağlarını Schrödinger denklemi temelinde açıklamayı amaçlar. Bir moleküler sistemin temel hali dalga fonksiyonu Ψ ile ifade edilirken, Hamilton operatörü (H), kinetik ve potansiyel enerji terimlerinin tamamını kapsar.

$$H\psi = E\psi \quad (3.1)$$

Schrödinger denkleminde H , Hamilton operatörünü; E , sistemin toplam enerjisini; Ψ ise dalga fonksiyonunu temsil etmektedir. Hamilton operatörü, bir sistemin toplam enerjisini belirleyen ve hem kinetik hem de potansiyel enerji terimlerini içeren bir operatördür. Kinetik enerji terimleri çekirdekler (E_I^{kin}) ve elektronlar (E_i^{kin}) için ayrı ayrı tanımlanırken, potansiyel enerji terimleri ise çekirdek-elektron (U_{Ii}), elektron-elektron (U_{ij}) ve çekirdek-çekirdek (U_{IJ}) Coulomb etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Burada m_I ve m_i sırasıyla çekirdek ve elektron kütlelerini, $\hbar$ Plank sabitini, ∇^2 Laplacian operatörünü, e elektron yükünü, Z atom numarasını ve r ise parçacıklar arası mesafeyi ifade etmektedir [26].

$$H = E_I^{kin} + E_i^{kin} + U_{Ii} + U_{ij} + U_{IJ} \quad (3.2)$$

$$H = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2m_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_I \frac{e^2 Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{I < J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{r_{IJ}} \quad (3.3)$$

Ancak günümüzde mevcut yazılımlarda yukarıda belirtilen Hamilton operatörü doğrudan kullanılmamaktadır. Bunun temel nedeni çok elektronlu sistemlerde bu denklemi doğrudan çözmek mümkün olmadığından genellikle Born-Oppenheimer yaklaşımı ile çekirdek hareketleri sabit kabul edilir ve sadece elektronlar için çözüm aranır [27]. Born-Oppenheimer yaklaşımı, bu karmaşık problemi sadeleştirmek amacıyla nükleer ve elektron hareketlerini birbirinden ayırarak sistemin çözümünü daha erişilebilir hâle getirmiştir.

$$H_{el} = E_I^{kin} + U_{Ii} + U_{ij} \quad (3.4)$$

Sonuç olarak, Born-Oppenheimer yaklaşımı ile ilgili Schrödinger denklemi, çekirdeklerin hareketini sabit kabul ederek yalnızca elektronların hareketine odaklanmakta ve böylece sistemin çözümünü önemli ölçüde basitleştirmektedir.

$$(H_{el} + V_{nn}) \psi_{el} = E_{el} \psi_{el} \quad (3.5)$$

V_{nn} nükleer-nükleer itme enerjisi iken E_{el} ise elektronik enerjidir.

Schrödinger denklemi, teorik olarak çözülebilir olsa da çok elektronlu sistemler için çözümü son derece zordur. Bu denklem, yalnızca hidrojen atomu, hidrojen molekülü iyonu ve sınırlı bir kutu içerisindeki parçacık gibi basit sistemler için analitik olarak çözülebilmektedir. Daha karmaşık sistemlerde ise çözüm elde edebilmek için genellikle varyasyonel yöntemler gibi yaklaşımlar kullanılmaktadır [27].

$$\Psi H \Psi = E \Psi \quad (3.6)$$

Schrödinger denkleminin çok atomlu moleküller için doğrudan çözülememesi nedeniyle, bu sistemleri inceleyebilmek amacıyla Hartree-Fock (HF) teorisi ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) gibi yaklaşımlar geliştirilmiştir.

3.2. Hartree-Fock Teorisi (HF)

Hartree-Fock teorisi, çok elektronlu sistemlerin incelenmesinde tek elektron yaklaşımına dayanan bir yöntemdir. Bu yaklaşıma göre, her bir elektronun, diğer tüm elektronların oluşturduğu ortalama elektrostatik alan içerisinde hareket ettiği varsayılır. Elektron-elektron etkileşimleri, bu ortalama alan çerçevesinde dolaylı olarak hesaba katılır. Yöntem varyasyonel prensibe dayanır ve bu nedenle elde edilen hesaplamalı enerji değerleri, her zaman sistemin gerçek (tam) enerji değerinden daha yüksek olur [12].

$$\psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \cdots & \chi_N(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(N) & \cdots & \chi_N(N) \end{vmatrix} \quad (3.7)$$

Bu denklemde N , moleküldeki toplam elektron sayısını ifade etmektedir ve χ mekânsal dalga fonksiyonu ile çarpılan spin fonksiyonuna eşit olan bir spin orbitalini temsil eder. Minimum enerjiye sahip Slater determinantı, varyasyonel yöntem kullanılarak elde edilir; bu işlem, spin orbitallerinin χ fonksiyonları üzerinden optimize edilmesiyle gerçekleştirilir.

Bu doğrultuda, en uygun orbitalleri belirleyerek sistemin enerjisini minimize eden Hartree-Fock denklemleri kullanılır. Hartree-Fock denklemi şu şekilde ifade edilir:

$$f_i \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad (3.8)$$

Burada f_i , Fock operatörünü; χ_i ise f_i 'nin bir özfonksiyonunu; ε_i ise yörüngeye karşılık gelen enerjiyi temsil etmektedir.

Fock operatörü her bir elektron için şöyle tanımlanır;

$$f_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_k^{nuclei} \frac{Z_k}{r_{ik}} + V_{HF}(i) \quad (3.9)$$

$V_{HF}(i)$ terimi, Hartree-Fock potansiyelini temsil eder ve her bir elektronun, diğer elektronlarla olan ortalama elektrostatik etkileşimini dikkate alan itme potansiyelidir. Bu yöntemin temel avantajlarından biri, çok elektronlu Schrödinger denklemini, çözülebilirliği daha kolay olan tek elektronlu denklemlere indirgemesidir. Her bir elektron için elde edilen bu denklemler, “yörünge” olarak adlandırılan tek elektronlu dalga fonksiyonları ile birlikte, karşılık gelen yörünge enerjilerini verir.

Bununla birlikte, Hartree-Fock teorisi, elektronlar arasındaki korelasyon etkilerini ihmal etmektedir. Elektronlar, diğer elektronların konumuna göre anlık olarak konumlarını değiştirme eğilimindedir; ancak HF teorisi bu dinamik korelasyonu göz ardı ederek, elektronların yalnızca ortalama bir potansiyel altında hareket ettiğini varsayar. Bu nedenle, hesaplanan HF enerjisi, sistemin gerçek toplam enerjisinden daima daha yüksek olur ve bu enerji değeri, gerçek enerji için bir üst sınır (upper bound) teşkil eder. Bu yönüyle Hartree-Fock teorisi, nitel olarak faydalı olmakla birlikte, yeterince hassas nicel tahminler sunamamaktadır [12].

Elektron korelasyon etkilerinin de hesaba katıldığı bazı yöntemler geliştirilmiş olsa da, bu yöntemler hesaplama açısından oldukça maliyetlidir. Hartree-Fock yönteminin sınırlılıkları ve korelasyon etkilerinin doğruluğu artırmadaki önemi göz önünde bulundurulduğunda, yoğunluk fonksiyonel teorisi (Density Functional Theory, DFT) daha düşük hesaplama maliyetleriyle benzer doğrulukta sonuçlar sunabilen etkili bir alternatif olarak öne çıkmaktadır.

3.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory, DFT), özellikle çok elektronlu sistemlerin kuantum mekaniksel çözümünde büyük kolaylık sağlayan bir teorik yaklaşımdır. 1927'de Thomas-Fermi modeliyle temelleri atılan DFT, 1964 yılında Hohenberg ve Kohn'un yayınladıkları iki temel teoremlerle modern formuna kavuşmuştur. DFT'nin temel felsefesi, bir çok parçacıklı sistemin tüm özelliklerinin, karmaşık çok boyutlu dalga fonksiyonları yerine, üç boyutlu bir elektron yoğunluğu fonksiyonuyla tanımlanabileceğini savunur [28]-[29]. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT), Hartree-Fock (HF) teorisinden temel olarak, dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğunu kullanması yönüyle ayrılır. HF yönteminde, N elektronlu bir sistemin tanımlanması için her bir elektronun konumunu ve spinini içeren toplam $4N$ koordinata bağlı bir elektronik dalga fonksiyonu kullanılır. Buna karşın, DFT yaklaşımında sistemin tüm özellikleri, yalnızca üç uzaysal koordinata (x,y,z) bağlı olan $\rho(r)$ elektron yoğunluğu fonksiyonu aracılığıyla tanımlanır. DFT, özellikle büyük moleküler sistemler ve katı hal yapıları için hesaplama maliyeti ile doğruluk arasında başarılı bir denge kurduğu için sıklıkla tercih edilmektedir [30].

Kohn-Hohenberg teoremi, bir sistemin temel durum (yer durumu) elektron yoğunluğunun, o sistemin tüm temel durum özelliklerini belirlediğini ifade eder. Toplam temel durum elektronik enerjisi; çekirdek-elektron çekim potansiyel enerjisi, elektronların kinetik enerjisi ve elektron-elektron itme potansiyel enerjilerinin toplamından oluşur. Bu enerji bileşenlerinin her biri, yer durum elektron yoğunluğu $\rho(r)$ 'nin bir fonksiyonu olarak tanımlanabilir. Burada r , elektronların hem spin hem de uzaysal koordinatlarını temsil etmektedir.

$$E [\rho (r)] = \int V (r) \rho (r) dr + T [\rho (r)] + V_{ee} [\rho (r)] \quad (3.10)$$

$$P (r) = N \int \dots \int |\psi (r_1, r_2, \dots, r_n)|^2 dr_1 dr_2 \dots dr_n \quad (3.11)$$

1965 yılında Kohn ve Sham, etkileşmeyen elektronlardan oluşan bir referans sistem fikrini ortaya koymuşlardır. Bu yaklaşımla birlikte, toplam elektronik enerji ifadesi yeniden aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$E [\rho (r)] = \int V (r) \rho (r) d(r) + T_{ni} [\rho (r)] + J [\rho (r)] + E_{xc} [\rho (r)] \quad (3.12)$$

Bu ifadede $J[\rho]$, Coulomb enerjisini; $T_{ni}[\rho]$, etkileşmeyen elektronların kinetik enerjisini; $E_{xc}[\rho]$ ise değişim-korelasyon enerji fonksiyoneli temsil eder. Coulomb enerji terimi, elektronlar arasındaki istenmeyen elektrostatik itme etkileşimlerini ifade ettiğinden, toplam elektronik enerjiyi artırıcı yönde etkiler. Değişim-korelasyon enerji fonksiyoneli $E_{xc}[\rho]$, etkileşen ve etkileşmeyen sistemler arasındaki kinetik enerji farkını da kapsayan bir terimdir. Bu nedenle, değişim (exchange) ve korelasyon (correlation) katkılarının toplamı olarak, yani bir değişim fonksiyoneli $E_x[\rho]$ ile bir korelasyon fonksiyoneli $E_c[\rho]$ 'nin toplamı şeklinde ifade edilir.

Kohn-Sham yoğunluk fonksiyonel teorisinde, toplam enerjinin en aza indirgenmesi ilkesi doğrultusunda, Kohn-Sham potansiyeli (V_{KS}) dikkate alınır.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS} \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (3.13)$$

V_{KS} şöyle ifade edilir;

$$V_{KS} = v(r) + \frac{\partial J[\rho]}{\partial \rho[r]} + \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (3.14)$$

$$V_{KS} = v(r) + \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}(r) \quad (3.15)$$

Burada $V_{XC}(r)$, değişim-korelasyon potansiyelini ifade ederken, ψ_i bağımsız orbitalleri ise Kohn-Sham orbitalleri olarak adlandırılır. Değişim-korelasyon fonksiyonelinin tam formu bilinseydi, sistemin kesin elektron yoğunluğu elde edilebilirdi. Ancak bu işlevin tam analitik biçimi bilinmediğinden, Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation- LDA) ve Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation- GGA) ile başlayan çeşitli yaklaşık fonksiyonel biçimleri geliştirilmiştir [31]-[32].

3.3.1 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'nin (DFT) Kohn-Sham yaklaşımı temelinde moleküler sistemlere uygulanabilmesini mümkün kılan ilk yöntem, Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation, LDA) olmuştur. LDA, tüm değişim-korelasyon fonksiyonellerinin temelini oluşturan en basit yaklaşımlardan biridir ve yalnızca elektron yoğunluğuna dayanmaktadır. Bu yaklaşım, yoğunluk fonksiyonelinin her bir noktasında yalnızca o noktadaki yerel elektron yoğunluğunu dikkate alarak değişim-korelasyon enerjisini hesaplar. LDA'nın temel varsayımı, değişim-korelasyon enerjisinin yalnızca elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olduğudur. Modelin merkezinde ise elektronların, toplam sistemin nötrlüğünü sağlamak amacıyla pozitif bir arka plan yük dağılımı üzerinde hareket ettiği tek tip bir elektron gazı düşüncesi yer alır [32].

Yerel yoğunluk yaklaşımı, yoğunluk fonksiyonelinin tam formunun bilinmediği durumlarda sıklıkla kullanılmakta olup, özellikle katı hâl fiziğinde bant yapısı hesaplamalarında yaygın şekilde uygulanmıştır. Ancak, moleküler sistemlere uygulandığında hem niteliksel hem de niceliksel hatalar ortaya çıkabilmektedir. Bu hatalar genellikle bağ uzunluklarının gerçekte olduğundan daha kısa, bağ kuvvetlerinin ise daha güçlü olarak tahmin edilmesi şeklinde kendini gösterir. LDA'nın moleküler geometri tahminlerinde yetersiz performans sergilemesine karşın, bağlanma enerjilerinin hesaplanmasında tatmin edici sonuçlar verebildiği bilinmektedir. Öte yandan, yüksek spinli sistemlerde LDA'nın genişletilmiş bir versiyonu olan Yerel Spin Yoğunluk Yaklaşımı (Local Spin Density Approximation, LSDA) kullanılmaktadır [26]. Enerji ifadesi;

$$E[\rho]=Ts[\rho]+\int v_{ext}(r)\rho(r)dr+J[\rho]+E_{xc}[\rho]+E_b \quad (3.16)$$

Burada E_b , pozitif arka planın elektrostatik enerjisini temsil etmektedir. Pozitif yük yoğunluğu, parçacıkların homojen dağılımı nedeniyle elektron yoğunluğunun negatifine eşit olduğundan, sistemin toplam elektrostatik enerji ifadesi aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.17)$$

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (3.18)$$

Kinetik enerji işlevselliği şöyle yazılır;

$$T_s[\rho]=C_F \int \rho(r)^{5/3} dr \quad (3.19)$$

Burada C_F 2.8712'ye eşit sabit olarak verilmiştir. Değişim fonksiyonelliği ise şöyledir;

$$E_x[\rho]=-C_x \int \rho(r)^{4/3} dr \quad (3.20)$$

C_x sabiti 0.7386 olarak verilmiştir. Homojen elektron gazı için korelasyon enerjisi $E_c[\rho]$, Monte Carlo hesaplama sonuçlarının belirli parametrelerle modellenmesi yolu ile elde edilmiştir. Sonlu sayıda elektrona sahip herhangi bir sistemde, değişim enerji yoğunluğunun asimptotik davranışı ise aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} U_x^\sigma = -\frac{1}{r} \quad (3.21)$$

U_x^σ ise $E_x[\rho]$ ile ilişkilidir;

$$E_x[\rho] = \frac{1}{2} \sum_\sigma \int \rho_\sigma U_x^\sigma dr \quad (3.22)$$

Yerel yoğunluk yaklaşımında, elektron yoğunluğunun tüm uzayda sabit olduğu varsayılmaktadır. Ancak bu yöntem, bağlanma enerjilerini genellikle olduğundan daha yüksek hesaplamakta ve bu nedenle kimyasal reaksiyonların detaylı incelenmesi için yetersiz kalmaktadır [33]. Bu eksiklikleri gidermek amacıyla geliştirilen Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation - GGA), değişim ve korelasyon enerjilerini yalnızca yoğunluğa değil, aynı zamanda yoğunluğun gradyanına da bağlı olarak tanımlar. Böylece, elektron yoğunluğunun uzaydaki değişimini daha hassas bir şekilde dikkate alarak daha gerçekçi sonuçlar elde edilmesini sağlar.

3.3.2 Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşım (GGA)

Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation - GGA), Yerel Yoğunluk Yaklaşımı'nın (Local Density Approximation - LDA) bir genelleştirmesi olarak geliştirilmiştir ve yoğunluk değişimlerini de dikkate alarak daha hassas hesaplamalar yapılmasına olanak tanır. GGA, yalnızca bir noktadaki elektron yoğunluğunun değerini değil, aynı zamanda bu yoğunluğun uzaydaki gradyanını da hesaba katar. Böylece, yerel spin gradyentlerini de içeren denklemler aracılığıyla LDA'nın sağladığı doğruluk düzeyi önemli ölçüde artırılmış olur [34]. Bu yöntem, özellikle moleküllerin geometrik yapılarının, enerji seviyelerinin ve diğer elektronik özelliklerinin daha gerçekçi ve güvenilir bir biçimde tahmin edilmesine katkı sağlamaktadır [35].

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int n(r) \epsilon_{XC}(n(r), |\nabla n(r)|) dr \quad (3.23)$$

Çoğu Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA) fonksiyoneli, Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) fonksiyoneline gradyan terimlerini içeren bir düzeltme ifadesinin eklenmesiyle elde edilmektedir;

$$E_{X/c}^{GGA}[n] = E_{X/c}^{LDA}[n] + \Delta \epsilon_{XC} \left[\frac{|\nabla n(r)|}{n^{4/3}(r)} \right] \quad (3.24)$$

Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA) fonksiyonelleri üzerinde, hibrit-GGA ve meta-GGA gibi çeşitli geliştirmeler bulunmaktadır. Hibrit-GGA yaklaşımı, değişim-

korelasyon etkilerini bir kısmı Hartree-Fock (HF) değişim enerjisinden, kalan kısmı ise yoğunluk fonksiyonel teorisine (DFT) dayalı değişim-korelasyon fonksiyonellerinden olacak şekilde harmanlayan alternatif bir yöntem sunmaktadır. Bu doğrultuda, 1993 yılında Becke tarafından önerilen ve üç ampirik parametre içeren B3LYP fonksiyonu, HF değişim enerjisinin belirli bir oranını GGA tipi değişim-korelasyon terimleriyle birleştiren hibrit bir fonksiyonel olarak geliştirilmiştir. LDA ve GGA fonksiyonellerinin bileşimini içeren B3LYP, günümüzde en yaygın kullanılan hibrit yoğunluk fonksiyonellerinden biri olarak kabul edilmektedir.

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-\alpha) E_X^{LSDA} + \alpha E_X^{HF} + b\Delta E_X^B + (1-c) E_C^{LSDA} + cE_C^{LYP} \quad (3.25)$$

Burada a, b ve c parametreleri sırasıyla; atomizasyon enerjileri, iyonizasyon potansiyelleri (LSDA ve HF katkılı), proton afiniteleri (Becke fonksiyoneli) ve toplam atom enerjileri (Lee-Yang-Parr fonksiyoneli) dikkate alınarak belirlenmiş ampirik katsayılardır [30]-[34].

3.3.3. Meta-GGA Fonksiyoneller

Meta-genelleştirilmiş gradyan yaklaşımları (Meta-GGA), DFT'nin gelişmiş bir uzantısı olup elektron yoğunluğunun yanı sıra, yoğunluğun gradyanı ve kinetik enerji yoğunluğu gibi türevsel nicelikleri de göz önünde bulundurur. Bu fonksiyoneller, yalnızca yoğunluk veya yoğunluk gradyanına dayanan LDA ve GGA fonksiyonellerine kıyasla çok daha iyi enerji tahminleri ve yapısal öngörüler sunabilir. Meta-GGA fonksiyoneller, özellikle bağ enerjisi, reaksiyon bariyeri ve hidrojen bağları gibi özelliklerin daha hassas hesaplanmasında tercih edilmektedir. Bu fonksiyoneller, daha karmaşık elektronik korelasyonları daha iyi modelleyebilmeleriyle [14].

M06-L, TPSS ve MN12-L gibi meta-GGA fonksiyonelleri, genellikle geçiş metali kompleksleri ve reaksiyon mekanizmaları gibi zor sistemlerde kullanılmaktadır. Bu fonksiyonellerin temel avantajı, yüksek doğrulukta sonuçlar verirken hibrit fonksiyoneller kadar hesaplama maliyeti oluşturmamalarıdır. Ayrıca meta-GGA fonksiyonelleri, moleküller arası zayıf etkileşimleri ve metal-organik sistemleri modelleme kapasitesinde ön plana çıkmaktadır [36].

3.3.4. Hibrit Fonksiyoneller

Hibrit fonksiyoneller, DFT'nin eksik kaldığı bazı noktalarda Hartree-Fock teorisinin değiş-tokuş enerjisini belirli bir oranda DFT fonksiyonellerine entegre ederek daha güvenilir sonuçlar sunmayı hedefleyen bir yaklaşımdır. Bu fonksiyonellerde genellikle %20–50 oranında Hartree-Fock değiş-tokuş terimi bulunur. Bu sayede, DFT'nin aşırı delokalizasyon hatası gibi problemleri azaltılarak bağ ayrışma enerjileri, iyonizasyon potansiyelleri ve elektron afiniteleri gibi özelliklerde daha doğru sonuçlar elde edilir. Hibrit fonksiyonellerin en yaygın örneklerinden biri B3LYP olup, bu fonksiyonel geniş bir moleküler yelpazede dengeli sonuçlar vermesiyle tanınmaktadır.

Bir diğer önemli hibrit fonksiyonel ise M06-2X'tir. Bu fonksiyonel, %54 Hartree-Fock değiş-tokuş katkısı içermekte olup özellikle π -konjugeli sistemlerde ve optoelektronik uygulamalarda etkili sonuçlar verir. M06-2X, yüksek doğrulukta optik bant aralığı (HOMO–LUMO farkı) ve absorpsiyon spektrumu tahmini ile dikkat çeker. Aynı zamanda dispersiyon kuvvetlerini göz önüne alması sayesinde zayıf moleküller arası etkileşimlerde de güvenilir veriler sağlar [14].

Hibrit fonksiyonellerin tercih edilme nedeni sadece enerji hesaplamalarında doğruluk sağlamak değil; aynı zamanda TDDFT (Zaman Bağımlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi) hesaplamalarıyla elektronik geçişlerin simülasyonunda da tutarlı sonuçlar vermesidir. Bu nedenle optoelektronik özelliklerin modellenmesinde hibrit fonksiyonellerin yeri büyüktür [37].

$$E_{XC}^{Hybrid} = aE_X^{HF} + (1-a) E_X^{DFT} + E_{XC}^{DFT} \quad (3.26)$$

3.4. Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (TDDFT)

TDDFT, DFT'nin uyarılmış hallerin hesaplanmasına olanak tanıyan zaman bağımlı versiyonudur. Elektronik soğurma spektrumları, geçiş enerjileri, osilatör kuvveti ve λ_{maks} değerleri bu yöntemle hesaplanabilir. TDDFT, temel hal yoğunluğundan yola çıkarak uyarılmış hallerin geçiş matrislerini oluşturur ve böylece optik özellikler detaylı olarak modellenenebilir. Düşük hesaplama maliyeti ve yeterli hassasiyeti ile çok sayıda molekül için uygundur [38].

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}, t) \right] \psi_i(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\vec{r}, t) \quad (3.27)$$

Burada $\hbar$ Planck sabitinin indirgenmiş halini, m elektronun kütlesini, ∇^2 Laplace operatörünü, $V_{eff}(\vec{r}, t)$ etkin potansiyeli, $\psi_i(\vec{r}, t)$ Kohn-Sham orbitalinin zamana bağlı dalga fonksiyonunu, $\vec{r}$ konum vektörü, t zamanı, $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ zamana bağlı değişim operatörünü temsil etmektedir.

3.5. Temel Setler

Temel set, moleküler orbitallerin (MO) oluşturulmasında kullanılan ve hesaplamalı kimyada büyük öneme sahip matematiksel fonksiyonlar kümesidir. Bu fonksiyonlar, atomik orbitallerin doğrusal kombinasyonu yaklaşımı (Linear Combination of Atomic Orbitals-Molecular Orbital, LCAO-MO) temelinde, atomik orbitallerin moleküler sistemlerde yeniden tanımlanmasını sağlar. Moleküler orbitaller, bu temel fonksiyonların doğrusal birleşimiyle elde edilen önceden tanımlı tek elektronlu atomik fonksiyonların bir kombinasyonu olarak modellenir. Burada M , temel fonksiyon sayısını, C_a ise genişleme katsayısını ifade etmektedir.

$$\Phi = \sum_{a=1}^M C_a \chi_a \quad (3.28)$$

Temel fonksiyonlar genel olarak iki ana sınıfa ayrılmaktadır: Slater Tipi Orbitaller (STO) ve Gauss Tipi Orbitaller (GTO). STO'lar teorik olarak gerçek atomik orbital şekillerine daha yakın olmalarına karşın, matematiksel olarak daha karmaşık integrallere sahip oldukları için hesaplamalarda zorluk yaratmaktadır. Buna karşılık GTO'lar, daha basit matematiksel formlara sahip olmaları sayesinde moleküler integrallerin daha verimli şekilde hesaplanmasına olanak tanır. Bu nedenle modern yoğunluk fonksiyonel teorisi (Density Functional Theory, DFT) uygulamalarında genellikle GTO tabanlı temel fonksiyonlar tercih edilmektedir.

Atomik orbitallerin tanımlanmasında farklı doğruluk seviyelerine ve sistem ihtiyaçlarına uygun birçok temel set geliştirilmiştir. Bunlar arasında minimal temel

setler, bölünmüş değerlik (split-valence) temel setler, polarizasyon fonksiyonları içeren setler ve difüzyon fonksiyonları barındıran genişletilmiş setler bulunmaktadır. Bu bağlamda en yaygın kullanılanlardan biri, Pople tarafından geliştirilen bölünmüş değerlik esaslı küme (split-valence) yaklaşımıdır. Bu yöntemde, çekirdek ve değerlik elektronları için farklı temel setler uygulanır. Kimyasal ortamdan daha az etkilenen çekirdek elektronları minimal temel setlerle temsil edilirken, daha reaktif olan değerlik elektronları daha esnek bir temel setle modellenir [39].

Split-valence temel setlere örnek olarak 3-21G ve 6-31G verilebilir. Bu gösterimlerde, çizginin solundaki sayı çekirdek orbitallerinde kullanılan Gauss fonksiyonlarının sayısını, sağındaki sayı ise değerlik orbitallerine uygulanan fonksiyonları belirtmektedir.

Temel setlerin boyutu, tam elektronik enerjiye daha yakın sonuçlar elde edebilmek amacıyla polarizasyon ve difüzyon fonksiyonları ile geliştirilebilir. Polarizasyon fonksiyonları, genellikle * veya (d) şeklinde gösterilir ve ağır atomlara daha yüksek açısal momentum bileşenleri ekleyerek temel setin esnekliğini artırır. Bu fonksiyonlar, bağlanma bölgelerinde elektron yoğunluğunun daha doğru temsil edilmesini sağlar. Eğer polarizasyon hem ağır atomlara hem de hidrojen atomlarına uygulanıyorsa, bu durum ** veya (d,p) şeklinde belirtilir. Bu sayede, özellikle hidrojen atomları etrafındaki elektron dağılımı daha hassas bir şekilde tanımlanabilir.

Difüzyon fonksiyonları ise moleküler orbitallerin daha geniş uzaylara yayılmasını sağlar. Bu fonksiyonlar düşük enerjili, geniş Gauss fonksiyonları içerdiğinden dolayı özellikle serbest elektron içeren sistemler, anyonlar veya uyarılmış durumlar için büyük önem taşır. Difüzyon fonksiyonları genellikle “+” ve “++” sembolleri ile ifade edilir. Tek “+”, sadece ağır atomlara difüzyon fonksiyonu eklendiğini; “++” ise hem ağır atomlara hem de hidrojen atomlarına bu tür fonksiyonların dahil edildiğini gösterir [26].

Sonuç olarak, temel set seçimi; moleküler sistemin büyüklüğü, kimyasal karmaşıklığı ve hedeflenen hesaplama doğruluğuna göre belirlenmelidir. Uygun bir temel setin tercih edilmesi, hesaplamalardan elde edilecek verilerin güvenilirliğini doğrudan etkilemektedir.

3.6. Çözücü Modeli

Kuantum kimyasal hesaplamalarda, çözelti fazındaki kimyasal reaksiyonlar incelenirken çözücü ortamının etkileri göz ardı edilemez. Bu nedenle, çözücünün reaksiyon üzerindeki etkilerini nicel olarak değerlendirebilecek doğru bir modele ihtiyaç duyulmaktadır. Genel olarak solvasyon modelleri iki grupta sınıflandırılır: açık (explicit) solvasyon modelleri, çözücü moleküllerinin doğrudan sistem içerisine dâhil edilmesini temel alırken; örtük (implicit) solvasyon modelleri, çözücünün etkisini dielektrik sabit gibi makroskopik özellikler aracılığıyla sistem üzerinde temsil eder.

Açık (explicit) solvasyon modelinde, her bir çözücü molekülünün moleküler düzeydeki ayrıntıları modele doğrudan dâhil edilir. Bu yaklaşımla çözünen-çözücü etkileşimleri ayrıntılı bir şekilde simüle edilerek sistemin serbest solvasyon enerjisi hesaplanabilir. Örtük (implicit) solvasyon modelinde ise çözücü ortam, yalnızca dielektrik sabit gibi makroskopik özelliklerle tanımlanır. Bu yöntemde çözünen molekül, polarize edilebilir sürekli bir dielektrik ortamla çevrili bir boşluk içerisine yerleştirilir.

Örtük (implicit) çözümlenme modeli, literatürde genellikle sürekli ortam (continuum) çözümlenme modeli olarak adlandırılmaktadır. Bu yöntemde toplam solvasyon serbest enerjisi, çözücü ortamın dielektrik özellikleri dikkate alınarak hesaplanır.

$$\Delta G_{sol} = \Delta G_{elec} + \Delta G_{cav} + \Delta G_{disp} \quad (3.29)$$

Bu bağlamda, ΔG_{elec} terimi, çözünen madde ile çözücü ortam arasındaki elektrostatik etkileşimlerden kaynaklanan enerji bileşenini ifade eder. ΔG_{cav} , çözünen molekülün çözücü ortam içerisinde bir boşluk oluşturularak yerleştirilmesinin enerjik maliyetini temsil ederken; ΔG_{disp} ise çözünen ve çözücü molekülleri arasındaki dağılım (dispersiyon) etkileşimlerine karşılık gelen enerji katkısını ifade eder.

Polarize edilebilir süreklilik modeli (PCM), polarize edilebilir sürekli solvasyon modelleri sınıfına aittir [40]. Bu modelde, çözünen madde atomlarının van der Waals yarıçaplarıyla önceden belirlenmiş bir faktörle çarpılarak, atomlar üzerinde ortalanan bir dizi küre (bazen yalnızca ağır atomlar üzerinde) ile tanımlanan bir boşluğa yerleştirilir. Ardından, boşluk yüzeyi, polarizasyon yüklerinin yerleştirileceği küçük bölgelere ayrılır. PCM hesaplamaları için üç farklı yöntem bulunmaktadır. Orijinal

yöntem, Dielektrik PCM (D-PCM) olarak adlandırılmaktadır; ikinci modelde, etrafındaki ortam bir dielektrik yerine iletken olarak modellenir ve bu model İletken Benzeri PCM (C-PCM) olarak bilinir [41]. Üçüncü yöntem ise PCM denklemlerinin integral denklem formalizminde yeniden düzenlendiği IEF-PCM (Integral Equation Formalism Polarized Continuum Model) modelidir [42]-[43]. IEF-PCM modeli içerisinde, çözünen molekülün kuantum mekanik yük yoğunluğuna dayanan yeni bir sürekli çözme modeli olan SMD (Solvent Model Density) de bulunmaktadır.

Model, gözlemlenebilir çözümsüz enerjiyi iki bileşene ayırmaktadır. İlk bileşen, elektrostatik katkıyı içeren ve homojen olmayan Poisson denkleminin IEF-PCM açısından çözümüne dayanan yığın elektrostatik katkıdır. Bu katkı için boşluklar, nükleer merkezli kürelerin üst üste binmesiyle tanımlanır. İkinci bileşen ise birinci çözme kabuğundaki çözünen ve çözücü molekülleri arasındaki kısa menzilli etkileşimlerden kaynaklanan katkıdır. Bu katkı, çözünen maddenin atomlarının çözücüyle etkileşebileceği yüzey alanlarına orantılı terimlerin toplamını ifade eder [44]. Bu model, 100'den fazla çözücü için parametrelendirme avantajına sahip olup, özellikle su çözücüsünde nötr molekülleri hesaplamak için iyi bir performans sergilemiştir [45].

4. BULGULARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

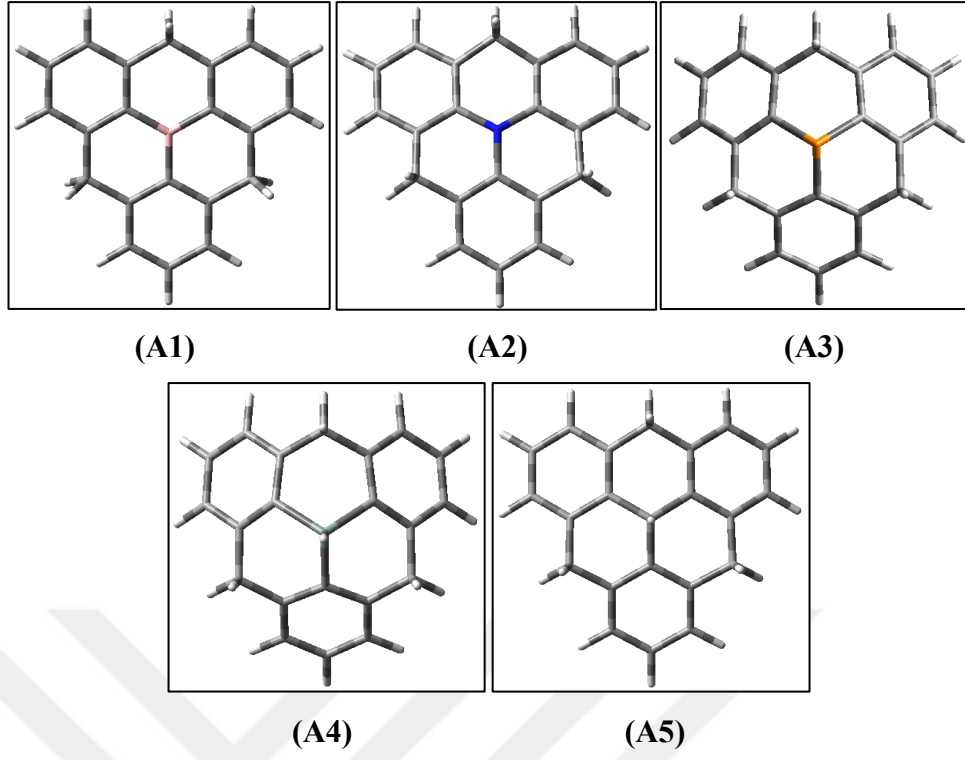
4.1. Polisiklik Aromatik Hidrokarbon Türevi Sistemler

Bu tez çalışması kapsamında, merkezinde heteroatom (B, N, P, SiH, CH) içeren A ve yine merkezinde heteroatom içeren kodopant katkılı (-O ve -NH) B grubu PAH türevi moleküllerin, CO₂ ve SO₂ gazları ile olan etkileşimleri teorik düzeyde incelenmiştir. Bu amaçla, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) temelinde geometri optimizasyonları gerçekleştirilmiş ve gaz moleküllerinin konak yapılarla oluşturduğu komplekslerin kararlılığı değerlendirilmiştir. Optimize edilen kompleksler üzerinden sınır orbital faz dağılımları, reaktivite tanımlayıcıları (η , μ , ω) ve etkileşim enerjileri elde edilerek sistemlerin moleküler düzeyde gaz tanıma potansiyelleri analiz edilmiştir.

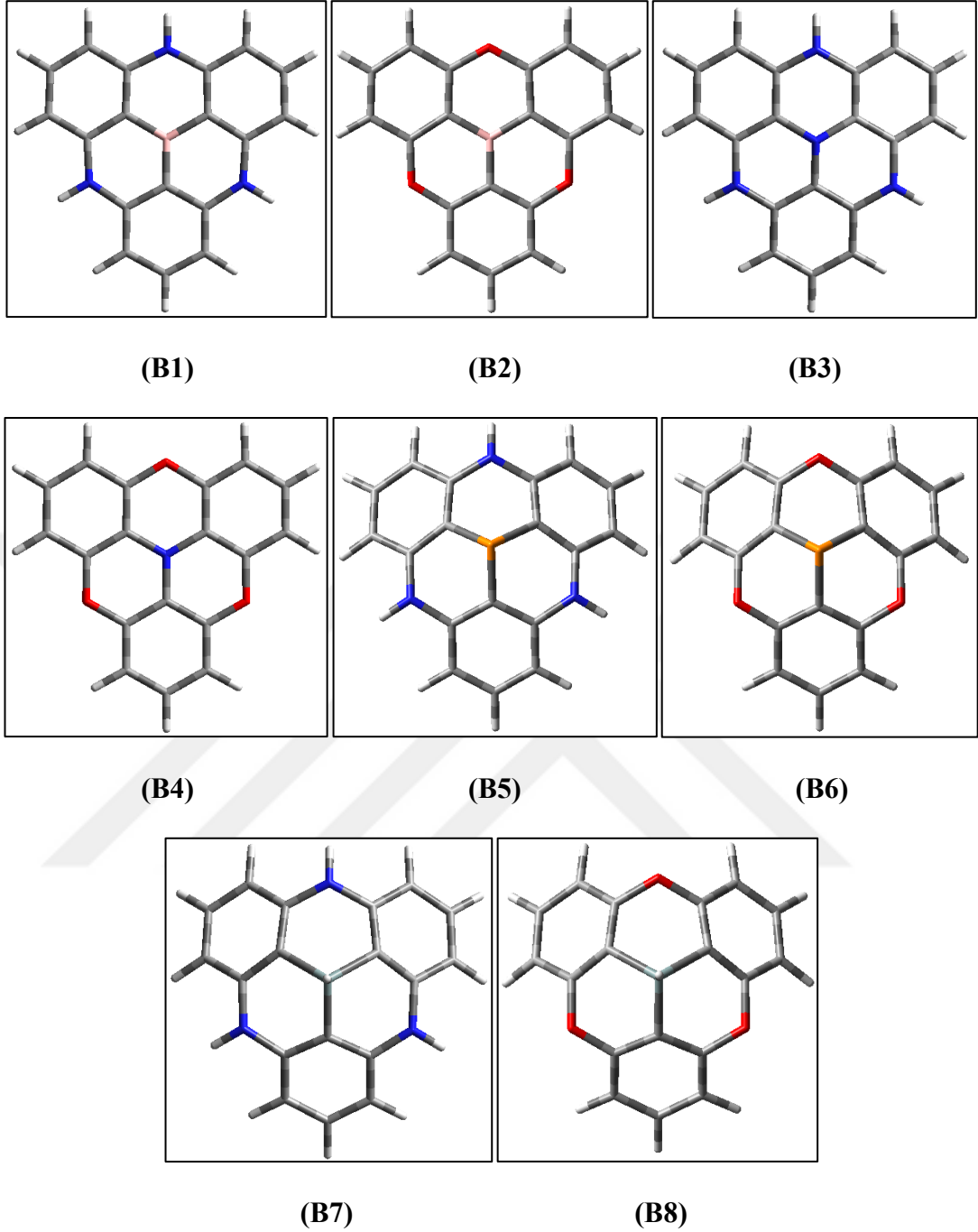
Bu bölümde sunulacak olan gaz optimizasyon çalışmaları, her bir yapı için önce ve sonra durumun karşılaştırılmasına olanak tanımakta ve özellikle SO₂ gazı ile olan etkileşimlerde gözlenen reaktivite artışı, PAH sistemlerinin çevresel gaz dedeksiyon uygulamalarında kullanılabilirliğine dair önemli bulgular sağlamıştır. Ayrıca, gaz-molekül komplekslerine ait ΔE enerji farkları, HOMO–LUMO dağılımı ve kimyasal tanımlayıcıların değişimi, moleküler düzeyde etkileşim doğasını detaylı biçimde ortaya koymuştur.

PAH türevi sistemler, optimizasyon öncesi geometri olarak literatürde yaygın kabul gören düzlemsel (planar) yapı temelinde oluşturulmuştur. Bu başlangıç yapılarında aromatik halkalar arasındaki π -konjugasyonun korunmasına ve molekül simetrisinin yüksek tutulmasına özen gösterilmiştir. Böylece optimize işlemine geçilmeden önce yapının elektronik olarak en uygun başlangıç konformasyonu elde edilmiştir.

Optimizasyon işlemleri sonrasında, PAH türevi yapılar (**Şekil 4.1** ve **Şekil 4.2**) genellikle başlangıçtaki düzlemsel konfigürasyonlarını büyük ölçüde korumakla birlikte özellikle heteroatom içeren bölgelerde bağ uzunluklarında ve bağ açlarına bağlı olarak lokal yapısal deformasyonlar gözlenmiştir. Gaz moleküllerinin kompleks oluşumu sırasında konak yapıya yakın konumlanması sonucunda, konak molekül yüzeyinde sınırlı düzeyde düzlemsellikten sapmalar meydana gelmiştir. Bu geometrik adaptasyon, etkileşim bölgesindeki elektron yoğunluğu değişimiyle doğrudan ilişkilidir ve gaz bağlanmasının fiziksel veya kimyasal karakterini destekleyen önemli bir yapısal göstergedir.



Şekil 4.1: Optimizasyon sonrası Grup A moleküllerine ait yapılar.



Şekil 4.2: Optimizasyon sonrası Grup B moleküllerine ait yapılar.

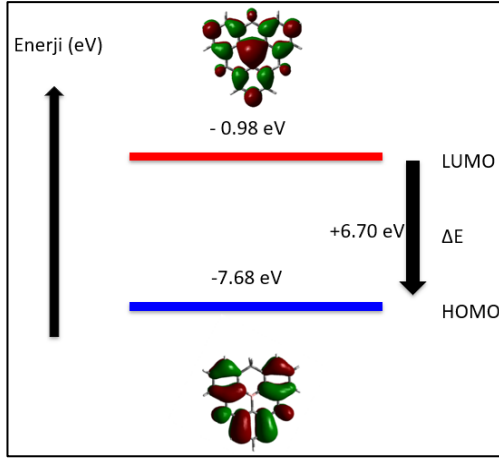
Moleküllerin elektronik özelliklerini ve kimyasal reaktivitesini anlamada HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) ve LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) enerji seviyeleri temel belirleyicilerdendir. Bu iki sınır orbital arasındaki enerji farkı (ΔE), bir molekülün kararlılığını, uyarılabilirliğini ve optoelektronik davranışlarını doğrudan etkileyen önemli bir parametredir. ΔE değeri düşük olan moleküller, uyarılmış hâllere geçiş için daha az enerji gerektirir; bu da onları reaktif

ve ışıqla uyarılabilir sistemler hâline getirir. Buna karşılık, yüksek ΔE değerleri, molekülün elektronik açıdan kararlı, ancak kimyasal etkileşimlere karşı daha pasif olduğunu gösterir.

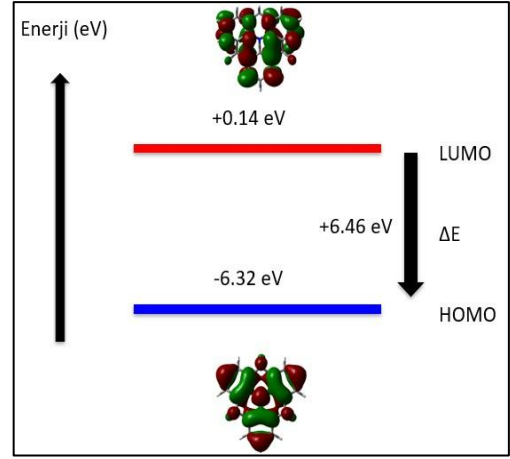
Bu bağlamda, düşük ΔE değerleri (genellikle 0–2.0 eV arası) molekülün fotokimyasal süreçlere daha yatkın olduğunu ve gaz sensör, OLED, güneş pili gibi optoelektronik uygulamalarda kullanılabilirliğini artırmaktadır. ΔE değeri 6.0 eV üzeri olan sistemler ise daha çok yalıtkan veya optik olarak pasif yapılar olarak değerlendirilir. Bu nedenle, ΔE değeri aynı zamanda bir molekülün uygun uygulama alanlarının seçilmesinde de belirleyici rol oynamaktadır [23].

HOMO seviyesi yüksek olan bir molekül, dış etkilere karşı daha duyarlıdır ve nükleofilik özellik gösterir. Benzer şekilde, düşük enerjili LUMO seviyeleri, molekülün elektrofilik doğasının bir işareti olup, elektron alma eğiliminin yüksek olduğunu belirtir. HOMO ve LUMO orbitallerinin enerji seviyeleri arasındaki farkın küçük olması, molekülün daha kolay uyarılabileceği ve daha yüksek reaktivite göstereceği anlamına gelir. Bu nedenle sınır orbital analizleri yalnızca temel elektronik yapı hakkında bilgi vermekle kalmaz aynı zamanda optoelektronik uygulamalar, gaz sensör tasarımları ve fotofiziksel süreçlerin yorumlanmasında da önemli bir role sahiptir [46].

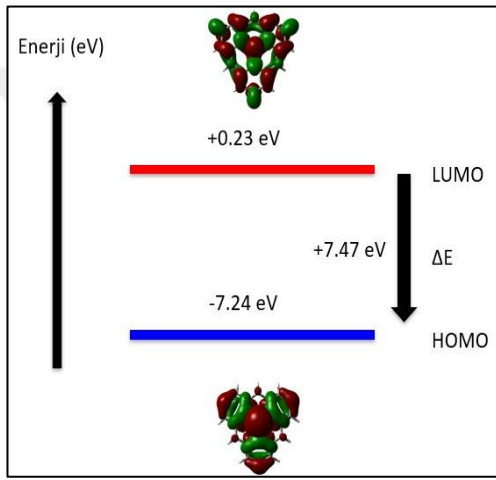
Bu çalışma kapsamında, merkez heteroatom varyasyonu ile oluşturulan A Grubu yapıları ile kodopant heteroatom katkıları içeren B Grubu sistemlerine ait gaz optimizasyonlarının sınır orbitalleri analizi gerçekleştirilmiştir. Her bir molekül için HOMO ve LUMO enerji seviyeleri belirlenmiş; bu değerler doğrultusunda HOMO–LUMO enerji farkları (ΔE) hesaplanarak elektronik bant aralıkları hesaplanmıştır (**Şekil 4.3** ve **Şekil 4.4**). Ayrıca yapılar üzerindeki elektronik yoğunluğun konumlarını ve geçiş karakterlerini görselleştirmek amacıyla her molekül için HOMO ve LUMO orbitallerine ait faz dağılımı diyagramları GaussView programı aracılığıyla elde edilmiştir (**Şekil 4.3** ve **Şekil 4.4**). Bu analizler, moleküllerin elektronik yapılarına ilişkin kapsamlı bir değerlendirme sunmakta ve optoelektronik ile gaz tutma uygulamalarındaki potansiyellerine ışık tutmaktadır.



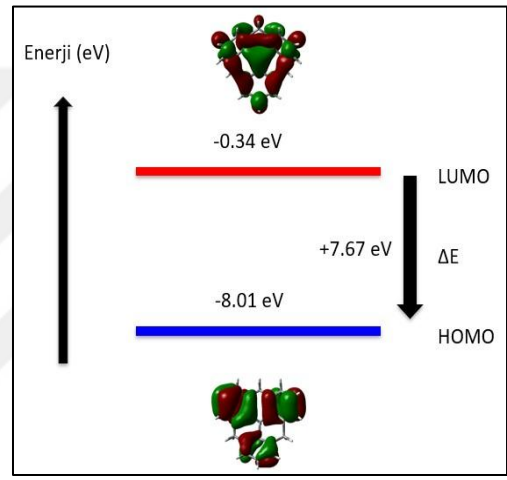
(A1)



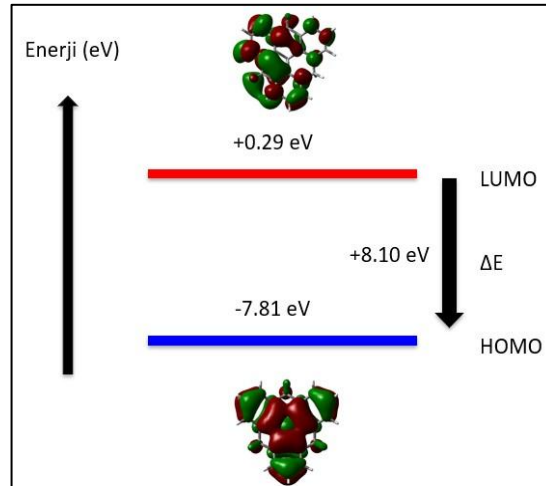
(A2)



(A3)

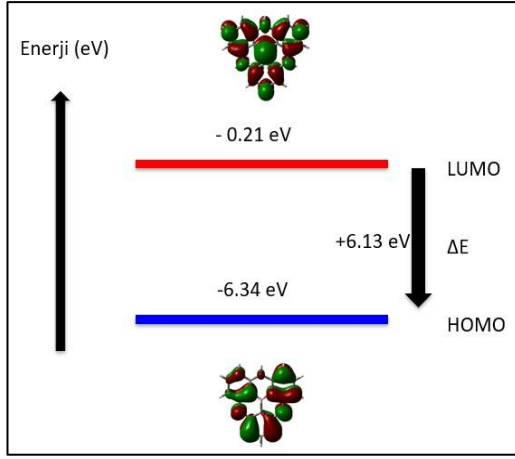


(A4)

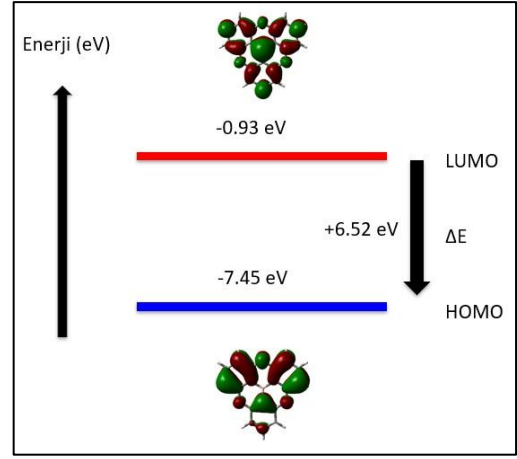


(A5)

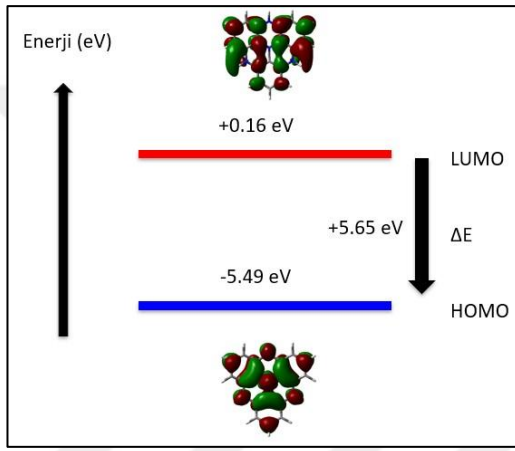
Şekil 4.3: A grubu moleküllerinin sınır orbitalleri ve bant aralıkları.



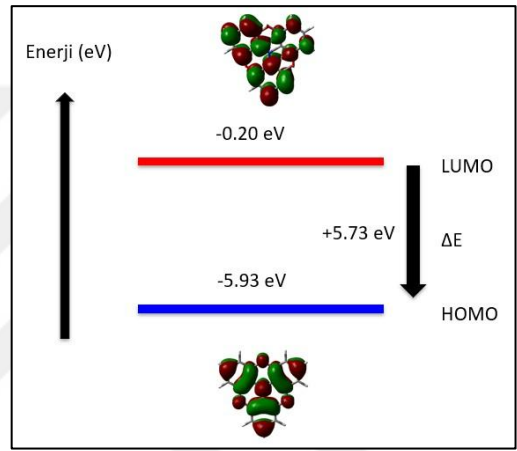
(B1)



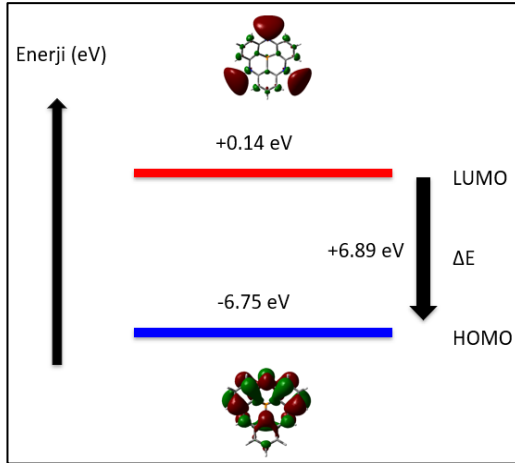
(B2)



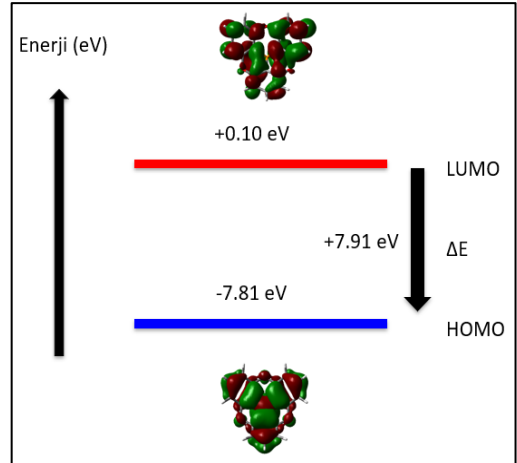
(B3)



(B4)

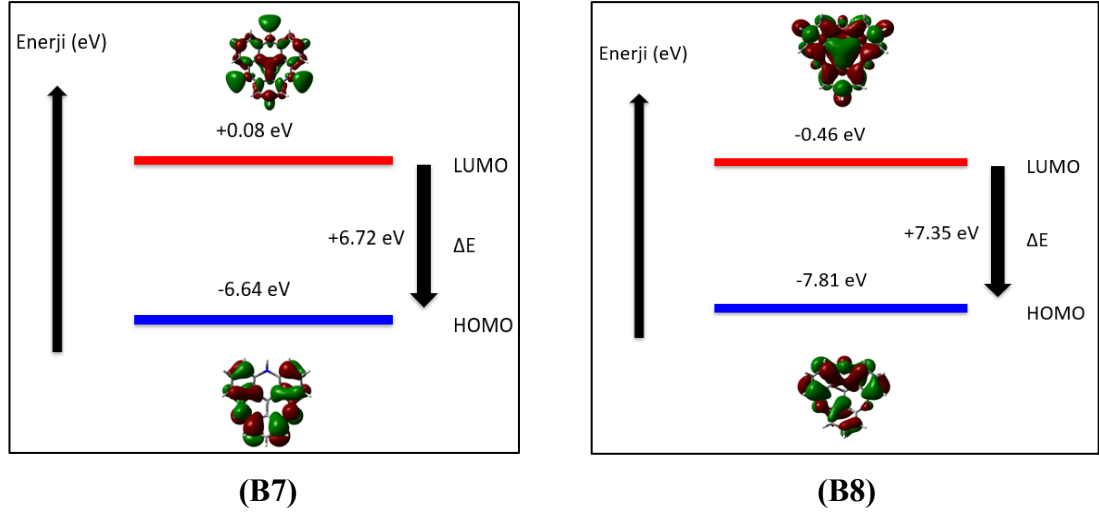


(B5)



(B6)

Şekil 4.4: B grubu moleküllerinin sınır orbitalleri ve bant aralıkları.



Şekil 4.4: Devam.

Grup A ve Grup B moleküllerinin HOMO ve LUMO enerji farkları (ΔE) 5.65 eV ile 8.10 eV aralığında çıkmıştır (**Şekil 4.3** ve **Şekil 4.4**). Bu enerji aralığı, çalışılan moleküllerin elektronik konfigürasyonlarının oldukça kararlı olduğunu ve temel hâl ile uyarılmış hâl arasında yüksek bir enerji bariyerinin bulunduğunu göstermektedir. Bu yüksek enerji farkları molekülün uyarılabilirliğini, optoelektronik performansını ve kimyasal reaktivitesini doğrudan etkileyen temel parametrelerden biridir. Literatürde, ΔE değerinin 2.0 eV' nin altına düşmesi sistemin yüksek reaktif karakter taşıdığını, 6.0 eV' nin üzerine çıkması ise kimyasal olarak inert ve kararlı yapı sergilediğini göstermektedir [23]-[47]. Bu nedenle gaz algılayıcı veya optoelektronik uygulamalar için seçilecek yapıların genellikle 2.0–5.0 eV aralığında ΔE değerine sahip olması tercih edilmektedir. Dolayısıyla, bu yapılar gaz sensör uygulamalarında sınırlı reaktivite sunarken, yüksek termal stabilite gerektiren optik uygulamalarda kullanılabilirliği açısından avantaj sağlayabileceği öngörülmektedir. Ayrıca burada B grubu yapıları için kodopant etkisi de görülmüştür. Aynı merkez atom için -NH grupları, -O gruplarına göre bant aralığını düşürdüğü görülmüştür.

Hesaplamalı kimyada moleküllerin kimyasal davranışlarının anlaşılması ve öngörülmesi amacıyla geliştirilen yöntemlerden biri de kavramsal yoğunluk fonksiyonel teorisi kapsamında tanımlanan reaktivite tanımlayıcılarıdır. Bu tanımlayıcılar, moleküllerin elektron alışverişi eğilimlerini, kimyasal stabilitelerini ve potansiyel reaksiyon kapasitelerini nicel olarak değerlendirmeyi mümkün kılar. Söz konusu büyüklükler, çoğunlukla molekülün HOMO ve LUMO enerji seviyeleri üzerinden türetilmektedir.

Kimyasal potansiyel (μ), bir sistemin elektron alma ya da verme eğilimini gösteren termodinamik bir parametredir. HOMO ve LUMO seviyelerinin ortalaması alınarak hesaplanır:

$$\mu = \frac{E_{HOMO} + E_{LUMO}}{2} \quad (4.1)$$

Negatif kimyasal potansiyel değeri, molekülün kararlılığını ve dış ortamdan elektron alma konusundaki eğilimini temsil eder. Düşük (daha negatif) μ değerleri genellikle daha stabil yapıların göstergesidir.

Kimyasal sertlik (η), bir molekülün elektron yoğunluğundaki değişimlere karşı gösterdiği direncin nicel bir ölçüsüdür. Sertlik değeri HOMO–LUMO enerji farkının yarısı olarak ifade edilir:

$$\eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \quad (4.2)$$

Yüksek kimyasal sertlik, sistemin kararlı ve reaktivitesinin düşük olduğunu; düşük sertlik ise sistemin daha yumuşak ve kimyasal etkileşimlere daha açık olduğunu gösterir. Sertlik kavramı, Pearson'un "Hard and Soft Acids and Bases (HSAB)" teorisi ile doğrudan ilişkilidir.

Elektrofil indeksi (ω), bir sistemin dış ortamdan elektron alarak ne kadar enerji kazanabileceğini belirtir:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (4.3)$$

Yüksek ω değerleri, molekülün güçlü bir elektrofil karakter taşıdığını ve nükleofilik türlerle yüksek etkileşim potansiyeline sahip olduğunu gösterir. Elektrofil indeksi, özellikle gaz molekülleri ile etkileşim mekanizmalarının açıklanmasında oldukça işlevseldir [48].

DFT tabanlı reaktivite tanımlayıcıları, özellikle gaz tutma çalışmaları, optoelektronik uygulamalar, reaksiyon mekanizmalarının modellenmesi ve biyolojik moleküllerin etkileşim analizleri gibi alanlarda geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu tanımlayıcılar sayesinde moleküller, sadece yapısal düzeyde değil, aynı zamanda potansiyel enerji yüzeylerindeki davranışlarına göre de sınıflandırılabilir ve karşılaştırılabilir hâle gelir [47]. A ve B grubu molekülleri, HOMO–LUMO enerji seviyeleri ile bu değerlere dayalı olarak hesaplanan kimyasal potansiyel (μ), kimyasal sertlik (η) ve elektrofilite indeksi (ω) gibi reaktivite tanımlayıcıları açısından detaylı bir şekilde incelenmiştir. (Tablo 4.1 ve Tablo 4.2)

Tablo 4.1: Grup A'nın HOMO–LUMO enerji seviyeleri ve türetilmiş reaktivite tanımlayıcıları (μ , η , ω).

GRUP A	HOMO (eV)	LUMO (eV)	ΔE (eV)	Kimyasal Sertlik (η)	Kimyasal Potansiyel (μ)	Elektrofilite İndeksi (ω)
A1	-7,68	-0,98	6,70	3,35	-4,33	2,80
A2	-6,32	0,14	6,46	3,23	-3,09	1,48
A3	-7,24	0,23	7,47	3,74	-3,51	1,64
A4	-8,01	-0,34	7,67	3,84	-4,18	2,27
A5	-7,81	0,29	8,10	4,05	-3,76	1,75

Tablo 4.2: Grup B'nin HOMO–LUMO enerji seviyeleri ve türetilmiş reaktivite tanımlayıcıları (μ , η , ω).

GRUP B	HOMO (eV)	LUMO (eV)	ΔE (eV)	Kimyasal Sertlik (η)	Kimyasal Potansiyel (μ)	Elektrofilite İndeksi (ω)
B1	-6,34	-0,21	6,13	3,07	-3,28	1,75
B2	-7,45	-0,93	6,52	3,26	-4,19	2,69
B3	-5,49	0,16	5,65	2,83	-2,67	1,26
B4	-5,93	-0,20	5,73	2,87	-3,07	1,64
B5	-6,75	0,14	6,89	3,45	-3,31	1,59
B6	-7,81	0,10	7,91	3,96	-3,86	1,88
B7	-6,64	0,08	6,72	3,36	-3,28	1,60
B8	-7,81	-0,46	7,35	3,68	-4,14	2,33

Elektrofilite indeksi (ω) değeri 3 eV'nin üzerinde olan sistemler, özellikle nükleofilik gazlarla etkileşimde bulunma potansiyeli yüksek olan güçlü elektrofilik yapıdadır. Yüksek kimyasal potansiyel (μ) değerleri, moleküllerin özellikle nükleofilik gaz türleri ile güçlü elektron alışverişine girebileceğini göstermektedir [23]. Reaktif sistemler

genellikle düşük kimyasal sertlik (η) değerlerine sahip olup, bu durum molekülün dış uyaranlara karşı daha esnek yanıt verebildiğini göstermektedir [47].

Bu çalışmada, A ve B grubu PAH türevlerine ait kimyasal sertlik (η) değerleri, moleküllerin reaktivite potansiyellerini değerlendirmek amacıyla hesaplanmıştır. Kimyasal sertlik, elektron alışverişine karşı gösterilen direnç olarak tanımlanmakta olup, düşük η değerleri molekülün kimyasal etkileşimlere daha açık olduğunu, yüksek η değerleri ise sistemin daha inert ve kararlı bir elektronik yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

Her iki grupta da kimyasal sertlik değerleri 2,83 eV ile 4,05 eV aralığında değiştiği görülmüştür. Grup A yapılarında en yüksek sertlik değeri A5 (4,05 eV) iken, Grup B’de en yüksek değer B6 (3,96 eV) olarak belirlenmiştir. Bu durum, her iki gruptaki en sert yapıların elektron alışverişine karşı en dirençli sistemler olabileceğini göstermiştir. Buna karşın Grup B’de B3 yapısı (2,83 eV) en düşük sertlik değeriyle, nispeten daha yumuşak ve reaktiviteye açık bir profil sunacağı düşünülmektedir. Genel olarak her iki gruptaki yapıların sertlik değerleri, PAH türevlerinin elektronik kararlılığını doğrulamakta ve gaz molekülleriyle olan etkileşimde sınırlı fakat seçici reaktivite potansiyeline sahip olabileceklerini ortaya koymuştur.

Bu bağlamda hem A hem de B grubundaki moleküller, elektron alışverişi gerektiren kimyasal süreçlere karşı tam anlamıyla reaktif sayılmasa da moleküler yüzeylerinde belirli bölgelerdeki lokalize elektron yoğunluğu ile seçici gaz etkileşimlerine olanak sağlayabilecek düzeyde kimyasal esneklik gösterebileceği düşünülmektedir. Özellikle 3.2 eV civarında sertlik gösteren yapılar, sensör uygulamaları için uygun adaylar arasında olabileceği belirlenmiştir [49].

Bu çalışmada, A ve B grubu PAH türevleri kimyasal potansiyel açısından incelendiğinde, A1, A4, B2 ve B8 yapılarının kimyasal potansiyel değerlerinin -4.0 eV’in altında olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, bu dört yapının özellikle nükleofilik gaz türleriyle yüksek oranda etkileşim kurma potansiyeline sahip olduğunu ortaya koyduğu öngörülmüştür. Yüksek (negatif) kimyasal potansiyel, molekülün çevresinden elektron çekme eğilimini arttırarak elektronik etkileşimlere açıklığını temsil eder.

Ancak A ve B gruplarının geri kalan yapılarının çoğunluğunda μ değerleri -3.0 ile -4.0 eV aralığında kalmakta ve bu durum, moleküllerin elektron alma eğilimlerinin sınırlı

olduğunu, dolayısıyla gaz etkileşimi açısından orta düzeyde reaktiflik sergileyebileceğini göstermiştir. Bu bulgu, sistemlerin yüksek kararlılıkla birlikte kontrollü etkileşim sağlayabileceği anlamına gelmektedir. Bu tür davranışlar, seçici gaz algılama özellikleri açısından önemli avantajlar sunabilir.

A ve B grubu yapılar kimyasal potansiyel değerleri açısından tam anlamıyla yüksek reaktifliğe sahip olmasalar da özellikle A1, A4, B2 ve B8 yapıları gibi istisnai moleküller, yüksek elektrofilik karakterleri nedeniyle sensör uygulamaları için ön plana çıkan yapılar olarak değerlendirilebilir.

Bu kapsamda yapılan hesaplamalarda Grup A'da ω değerleri 1,48–2,80 eV arasında değişirken Grup B'de bu değerler 1,26–2,69 eV arasında ölçülmüştür. A1 (2,80 eV) ve B2 (2,69 eV) molekülleri, grupları içindeki en güçlü elektrofilik merkezler olarak öne çıkmakta, dolayısıyla nükleofilik karakterdeki gaz türleri ile etkileşime girme potansiyelini artıracakı düşünülmektedir. Özellikle B3 molekülünün 1,26 eV değeri, düşük elektrofilik kapasiteyi işaret ederek gaz tutma uygulamalarında sınırlı etkileşime sahip olabileceğini göstermektedir.

Her iki grup da yüksek sertlik değerleriyle dikkat çekerek PAH türevlerinin termodinamik olarak kararlı sistemler olduğu öngörülmüştür. Kimyasal potansiyel değerleri, A1 ve B2 yapılarının elektron alma eğiliminin belirgin olduğunu ortaya koyarken, diğer moleküller orta düzey bir eğilim göstermiştir. Elektrofilite indeksi incelendiğinde her iki grupta da ω değerlerinin 3 eV altında kalması moleküllerin güçlü elektrofilik ajanlar olmadığını ancak belirli gaz türleriyle seçici etkileşim gösterebileceğini işaret etmiştir. Özellikle nükleofilik karaktere sahip gaz türleriyle etkileşimlerde bu yapılar sensör uygulamaları için potansiyel aday olma özelliği taşımaktadır.

4.2. Polisiklik Aromatik Hidrokarbon Türevi - Gaz Kompleks Sistemleri

PAH türevi moleküllerin hedef gaz molekülleriyle oluşturduğu kompleks yapılar üzerinde gerçekleştirilen geometri optimizasyonu, sistemin gerçek bağlanma davranışını modellemek ve termodinamik olarak en kararlı moleküler konfigürasyonu belirlemek açısından temel bir adımdır. Hesapsal kimyada, optimizasyon işlemi moleküller arası bağların oluştuğu, kırıldığı veya yeniden düzenlendiği enerjice uygun konumların belirlenmesini sağlar.

Bu tez kapsamında yapılan PAH türevi-gaz kompleks optimizasyonlarının temel amacı gaz molekülünün PAH yüzeyine hangi bölgelerden ve ne kadar güçlü bağlandığını ortaya koymak; bu bağlanmanın molekülün elektronik yapısı üzerindeki etkilerini doğrudan gözlemlemek ve PAH'ların gaz sensörü olarak kullanılıp kullanılmayacağını belirlemektir. Başka bir deyişle, geometri optimizasyonu sayesinde gaz molekülüyle en düşük enerji düzeyinde stabilize olan kompleks yapılar elde edilerek sistemin fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon karakteri hakkında doğrudan bilgi elde edilir.

Moleküllerin gaz molekülleriyle olan etkileşimlerinde hangi atomik merkezlerin kimyasal reaksiyona daha yatkın olduğunu belirlemek, özellikle gaz adsorpsiyonuna dayalı sensör malzemesi tasarımlarında kritik bir öneme sahiptir. Bu bağlamda, Fukui fonksiyonu, bir molekülün farklı bölgelerindeki lokal reaktivite eğilimlerini tanımlamak amacıyla kullanılan etkili bir kuantum kimyasal araçtır [46].

Bu çalışmada, A ve B grubu PAH türevi moleküller için nükleofilik ve elektrofilik duyarlılığı belirlemek amacıyla Fukui indeksleri hesaplanmıştır. Analiz, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanılarak gerçekleştirilen nötr (N), anyonik (N+1) ve katyonik (N-1) sistemlerin atomik yük dağılımlarına dayandırılmıştır. Her sistem için optimize edilen geometriler üzerinden elde edilen yükler esas alınarak ilgili atomlar için aşağıdaki formüller kullanılmıştır:

$$f_k^+ = q_k(N) - q_k(N + 1) \quad (4.4)$$

$$f_k^- = q_k(N - 1) - q_k(N) \quad (4.5)$$

Bu parametreler sayesinde her bir PAH molekülünde gaz etkileşimi açısından reaktif merkezlerin lokalizasyonu belirlenmiş; gaz moleküllerinin (CO₂ ve SO₂) hangi atomik bölgelere yönelme eğiliminde olduğu öngörülmüştür. Elde edilen veriler doğrultusunda, yüksek f_k^+ değerine sahip atomların nükleofilik gaz türlerine karşı elektrofilik merkezler, yüksek f_k^- değerine sahip atomların ise elektrofilik gazlarla etkileşime girebilecek nükleofilik merkezler olduğu tespit edilmiştir [50]-[51].

Fukui indeksleriyle yapılan bu lokal reaktivite analizi, sadece atomik düzeyde bağlanma eğilimlerinin tanımlanmasına değil, aynı zamanda gaz moleküllerinin hangi

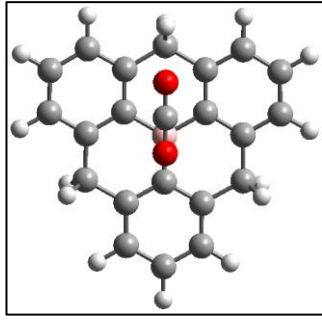
yapılarda daha kararlı kompleksler oluşturabileceğinin öngörülmesine de olanak sağlamıştır. Bu bağlamda, elde edilen sonuçlar gaz-molekül komplekslerinin adsorpsiyon enerjileri ve optoelektronik değişimlerle desteklenerek genel bir reaktivite profili ortaya koymuştur.

Bu çalışma kapsamında, heteroatom katkılı PAH türevlerinin çeşitli gaz molekülleri (CO₂, SO₂) ile oluşturduğu kompleks yapılar (**Şekil 4.5-4.8**) DFT yaklaşımıyla kapsamlı şekilde analiz edilmiştir. Moleküller ile gaz türleri arasında gerçekleşen etkileşimlerin ardından optimize edilen komplekslerin optoelektronik yapılarına ait veriler, sınır orbitalleri ve etkileşim enerjileri aracılığıyla değerlendirilmiştir. Bu bağlamda, her bir kompleks için HOMO–LUMO enerji seviyeleri belirlenmiş ve bu seviyeler arasındaki enerji farkı (ΔE) hesaplanmış ayrıca etkileşim enerjileri belirlenerek moleküllerin uyarılabilirlik, kararlılık ve kimyasal reaktivite özellikleri ortaya konmuştur.

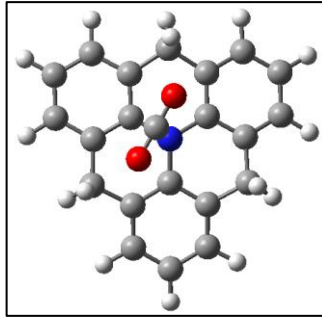
Gaz etkileşim enerjileri, özellikle adsorpsiyon, kompleksleşme, gaz sensör tasarımı ve konuk-konak (host–guest) kimyası gibi alanlarda moleküllerin birbirleriyle termodinamik açıdan ne kadar güçlü bağ kurduğunu ortaya koymak açısından son derece önemli bir ölçüttür.

Bu çalışmada PAH türevlerinin gaz molekülleri (CO₂, SO₂) ile adsorpsiyonu sonucunda elde edilen her kompleks için etkileşim enerjileri hesaplanmış ve bu değerler aracılığıyla PAH–gaz bağlanma eğilimleri karşılaştırılmıştır (**Şekil 4.5-4.8**). Etkileşim enerjisinin düşük olması, kompleksin termodinamik açıdan daha kararlı olduğunu ve gaz molekülünün yüzeyle güçlü şekilde bağlandığını göstermektedir. Etkileşim enerjilerindeki farklılıkların sistemdeki kodopant atomun türüne ve molekül üzerindeki yük yoğunluğu dağılımına bağlı olduğu belirlenmiştir. Etkileşim enerjileri, kompleksin toplam enerjisinden gaz ve PAH yapılarına ait optimize edilmiş saf hal enerjilerin toplamı çıkarılarak elde edilmiştir. Tüm hesaplamalar M06-2X/6-31+G(d,p) düzeyinde gerçekleştirilmiş olup sonuçlar kkal/mol olarak verilmiştir. Etkileşim enerjisi hesaplama formülü:

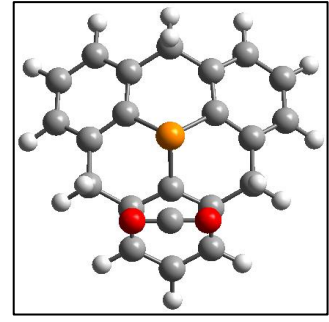
$$\Delta E_{\text{int}} = E_{\text{kompleks}} - (E_{\text{PAH}} + E_{\text{gaz}}) \quad (4.6)$$



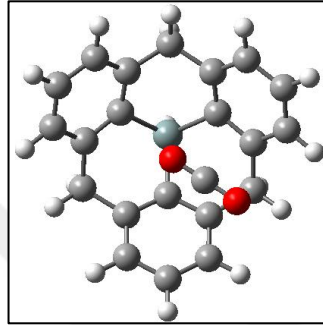
(A1-CO₂: 3.51 kkal/mol)



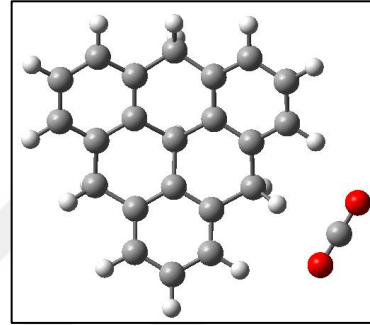
(A2-CO₂: 3.84 kkal/mol)



(A3-CO₂: 3.63 kkal/mol)

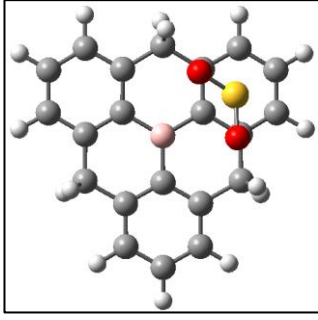


(A4-CO₂: 2.83 kkal/mol)

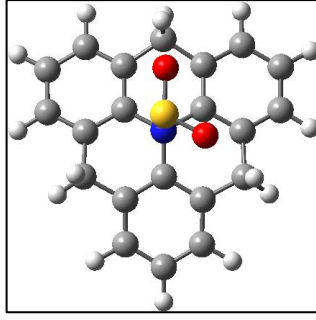


(A5-CO₂: 5.39 kkal/mol)

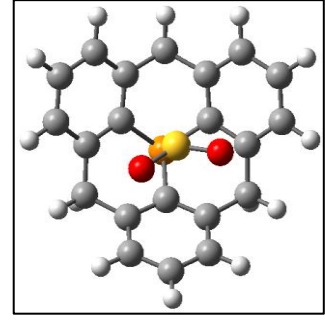
Şekil 4.5: A grubu moleküllerinin CO₂ gazı ile oluşturduğu kompleksler ve etkileşim enerjileri (kkal/mol).



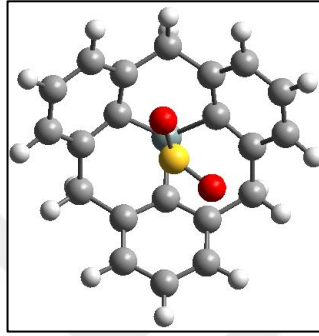
(A1-SO₂: 1.79 kkal/mol)



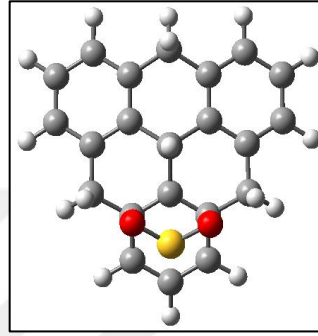
(A2-SO₂: -0.55 kkal/mol)



(A3-SO₂: -1.07 kkal/mol)

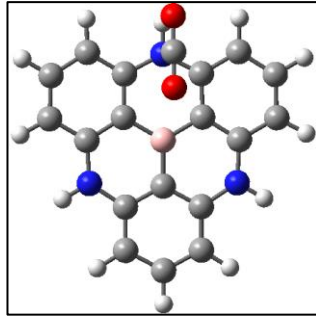


(A4-SO₂: -1.45 kkal/mol)

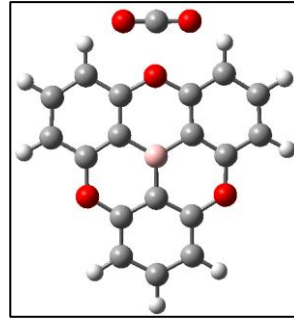


(A5-SO₂: 0.80 kkal/mol)

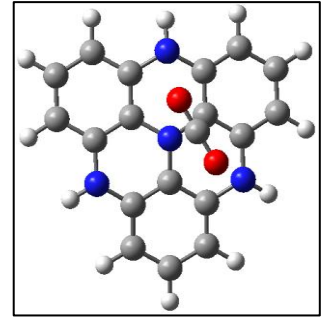
Şekil 4.6: A grubu moleküllerinin SO₂ gazı ile oluşturduğu kompleksler ve etkileşim enerjileri (kkal/mol).



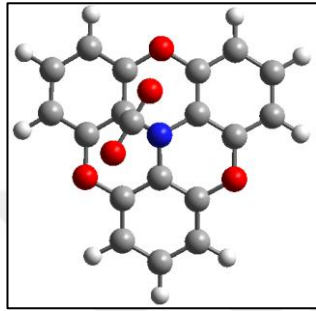
(B1-CO₂: 3.46 kkal/mol)



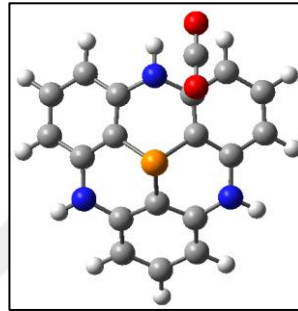
(B2-CO₂: 4.62 kkal/mol)



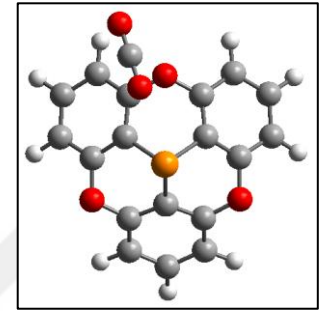
(B3-CO₂: 3.76 kkal/mol)



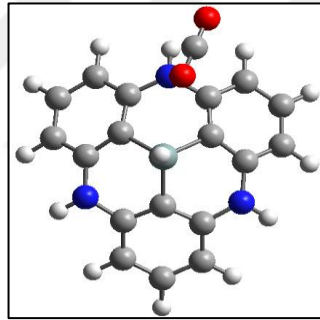
(B4-CO₂: 3.49 kkal/mol)



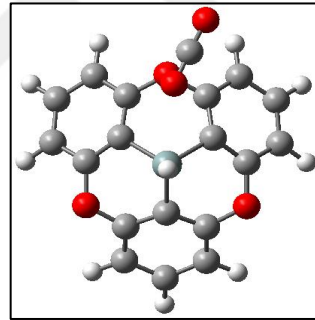
(B5-CO₂: 4.09 kkal/mol)



(B6-CO₂: 4.08 kkal/mol)

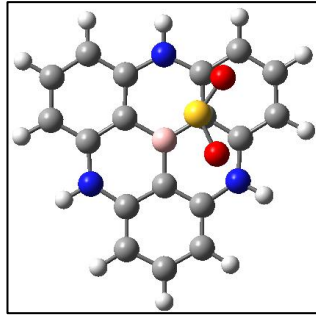


(B7-CO₂: 3.82 kkal/mol)

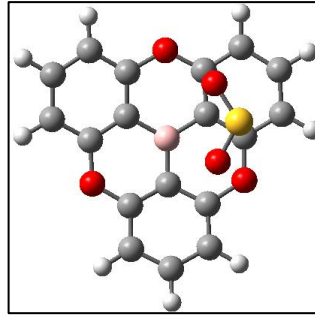


(B8-CO₂: 3.95 kkal/mol)

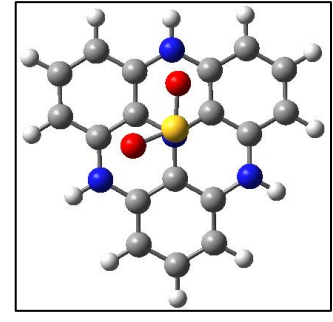
Şekil 4.7: B grubu moleküllerinin CO₂ gazı ile oluşturduğu kompleksler ve etkileşim enerjileri (kkal/mol).



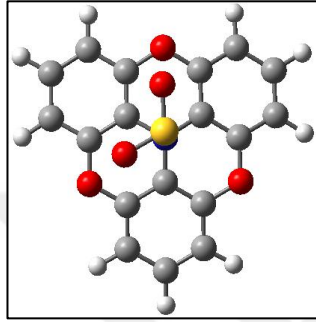
(B1-SO₂: 2.13 kkal/mol)



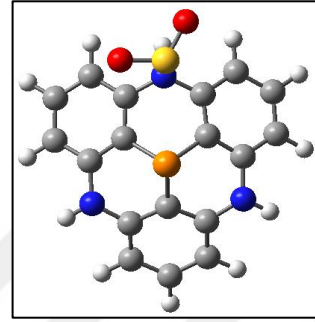
(B2-SO₂: 4.19 kkal/mol)



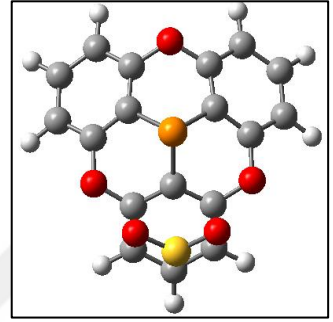
(B3-SO₂: -2.35 kkal/mol)



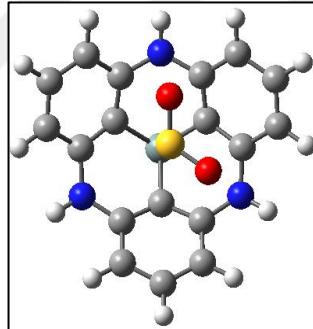
(B4-SO₂: -0.30 kkal/mol)



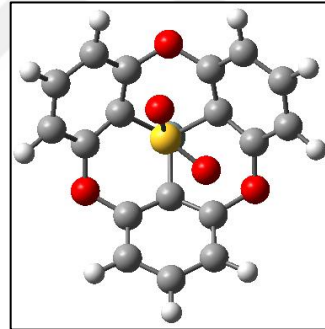
(B5-SO₂: 1.81 kkal/mol)



(B6-SO₂: 3.55 kkal/mol)



(B7-SO₂: -2.46 kkal/mol)



(B8-SO₂: -0.31 kkal/mol)

Şekil 4.8: B grubu moleküllerinin SO₂ gazı ile oluşturduğu kompleksler ve etkileşim enerjileri (kkal/mol).

Negatif değerlere sahip etkileşim enerjileri, sistemin toplam enerjisinde bir azalmayı, yani kompleksleşmenin termodinamik olarak uygun olduğunu gösterir. Bu bağlamda, -5 kkal/mol'un altındaki değerler genellikle kuvvetli etkileşimleri ve kemisorpsiyon eğilimini temsil ederken, -5 ila -1 kkal/mol arası değerler spesifik adsorpsiyon (orta düzey etkileşim) olarak kabul edilir. Öte yandan, -1 kkal/mol'un üzerindeki negatif değerler zayıf fiziksel adsorpsiyonu, pozitif etkileşim enerjileri ise termodinamik olarak zayıf, kararsız ya da itici etkileşimleri ifade eder. Bu doğrultuda, çalışmada elde edilen etkileşim enerjilerinin sınıflandırması **Tablo 4.3'**de özetlenmiştir. Bu

sınıflandırma, PAH tabanlı yapıların gaz algılama uygulamaları için ne ölçüde uygun olduğuna dair önemli bir öngörü sunmaktadır.

Tablo 4.3: Etkileşim enerjisi (kkal/mol) değerlerine göre yorumlama.

Etkileşim Enerjisi (kkal/mol)	Yorum
< -5 kkal/mol	Kuvvetli etkileşim (kemisorpsiyon olasılığı)
-5 ile -1 kkal/mol	Orta düzeyde etkileşim (spesifik adsorpsiyon)
> -1 kkal/mol	Zayıf etkileşim (fiziksel adsorpsiyon)
Pozitif değer	Termodinamik olarak kararsız (itici etki olabilir)

A grubu moleküllerin CO₂ ile etkileşim enerjileri (**Şekil 4.5**) tüm yapılar için pozitif bulunmuş olup, değerler 2.83 ila 5.39 kkal/mol aralığında değişmektedir. Bu durum, tüm yapıların CO₂ ile yalnızca termodinamik olarak kararsız düzeyinde etkileşim kurabildiğini ve bağlanmanın zayıf olabileceğini göstermektedir. Özellikle A5 yapısı, 5.39 kkal/mol ile A grubu içinde CO₂'ye karşı en yüksek etkileşim enerjisine sahip olup, gaz molekülüyle bağlanma potansiyeli en düşük sistem olabileceği görülmüştür. Ancak tüm etkileşimlerin pozitif olması, bu yapıların CO₂'ye karşı spontane bağlanma göstermeyeceği anlamına gelmektedir.

A grubu yapılarının SO₂ ile oluşturduğu komplekslerdeki etkileşim enerjileri (**Şekil 4.6**) -1.45 ile $+1.79$ kkal/mol arasında değişmektedir. Bu değerler, çoğunlukla -1 kkal/mol'un üzerinde olup, zayıf fiziksel adsorpsiyon karakterini gösterebileceği öngörülmüştür. Yalnızca A4 (-1.45 kkal/mol) yapısı anlamlı bir spesifik etkileşim sergilemekte olup, bu yapı SO₂ ile daha kararlı bir kompleks oluşturma eğilimi göstermektedir. Öte yandan A1 ve A5 yapılarına ait pozitif etkileşim enerjileri (sırasıyla $+1.79$ ve $+0.80$ kkal/mol), SO₂ gazı ile yapılan bağlanmanın termodinamik olarak kararsız bir etkileşim eğilimi bulundurabileceğini göstermektedir.

B grubu moleküller ile CO₂ gazı arasında gözlemlenen etkileşim enerjileri (**Şekil 4.7**) 3.46 ila 4.62 kkal/mol arasında pozitif değerlerdedir. Bu durum, tıpkı A grubu CO₂ komplekslerinde olduğu gibi, termodinamik olarak kararsız hatta itici etki karakterinin hâkim olabileceğini göstermektedir. Ancak etkileşim enerjilerinin A grubuna kıyasla daha dar bir aralıkta ve daha tutarlı olması, B grubu moleküllerinin CO₂ ile daha homojen etkileşim davranışı sergilediğini göstermektedir. En yüksek değer olan 4.62

kkal/mol, B2 yapısına aittir ve bu yapı CO₂ bağlanması açısından grubun en pasif adayı olduğunu göstermiştir.

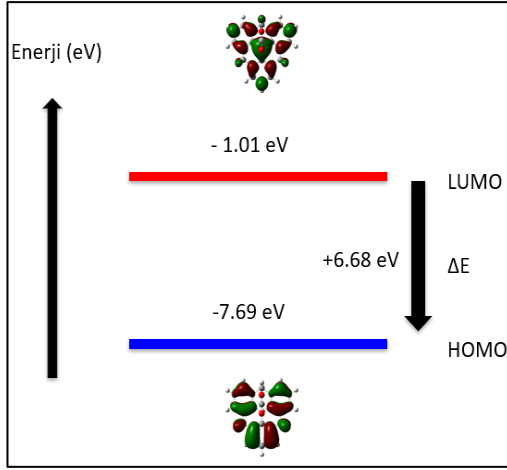
B grubu yapılarının SO₂ ile oluşturduğu komplekslerdeki etkileşim enerjileri (**Şekil 4.8**) -2.46 ile +4.19 kkal/mol arasında geniş bir dağılım göstermektedir. Bu değerler, bazı yapılar için belirgin kararlı bağlanmalar, bazı yapılar için ise kararsız kompleks oluşumu olabileceğini göstermektedir. Özellikle B3 (-2.35 kkal/mol) ve B7 (-2.46 kkal/mol) yapıları, SO₂ ile yapılan etkileşimlerde en kararlı kompleksleri oluşturmuştur ve bu bağlamda spesifik adsorpsiyon düzeyinde bağlanma potansiyeline sahiptir. Buna karşın B8, B4 gibi yapılar pozitif değerlere yakın sınırdan olup etkileşimi zayıf etkileşim olarak değerlendirilebilir. Kodopant grubuna göre incelendiğinde, genellikle -O katkılı yapılar (B2, B4, B6, B8) daha yüksek etkileşim enerjileri (daha yüksek değerler) göstermiştir. Örneğin, -O katkılı B2 (4,19 kkal/mol) ve B6 (3,55 kkal/mol) yapıları, aynı merkez atoma sahip -NH katkılı B1 (2,13 kkal/mol) ve B5 (1,81 kkal/mol) yapılarından daha yüksek etkileşim enerjisine sahiptir. Bu durum, oksijen kodopantının daha yüksek elektronegatifliğe sahip olması sebebiyle bu yapılar dahilinde gaz molekülü ile daha yüksek etkileşim enerjisi sergilediğini göstermiştir.

Bununla birlikte, -NH katkılı yapıların (B1, B2, B5, B7) negatif etkileşim enerjileri (örneğin B3: -2,35 kkal/mol, B7: -2,46 kkal/mol), termodinamik olarak daha kararlı komplekslerin oluştuğunu ve fiziksel adsorpsiyondan öteye geçen, zayıf kemisorpsiyon eğilimlerinin ortaya çıkabileceğini göstermektedir. Bu değerler özellikle -NH katkılı sistemlerde gözlemlenmiş olup, bazı NH katkılı sistemlerin -O katkılı sistemlere kıyasla daha güçlü bağlanma eğilimi gösterebileceğini ortaya koymaktadır.

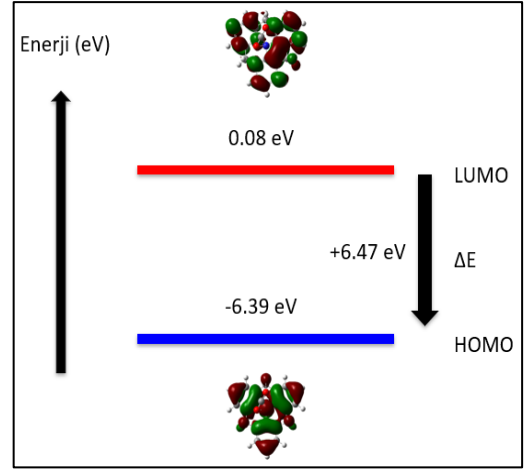
Bu bağlamda, CO₂ gazı hem A hem de B grubu molekülleri ile genellikle zayıf etkileşim hatta itici etki gösterebileceği görülmektedir. Etkileşim enerjilerinin pozitif olması termodinamik olarak kararsız kompleks oluşumuna işaret etmesi anlamına gelmektedir. SO₂ gazı bazı moleküllerle (özellikle A4, B3, B7) negatif etkileşim enerjileri ile daha kararlı bağlanmalar gerçekleştirmiştir. Bu durum, SO₂'nin konak yapılarla daha güçlü etkileşim potansiyeline sahip olduğunu ve seçici gaz algılama sistemleri için daha uygun bir hedef gaz olabileceğini göstermektedir. B grubu yapıları, genel olarak SO₂ ile daha güçlü etkileşim kurarken, CO₂ karşısında A grubu yapılarla benzer veya daha kararlı davranış sergileyebileceği görülmüştür.

Bu çalışma kapsamında her bir kompleks yapı için hesaplanan HOMO ve LUMO faz diyagramları ve orbitallerinin enerji farkları (ΔE) hesaplanarak görselleştirilmiştir (Şekil 4.9-4.12).

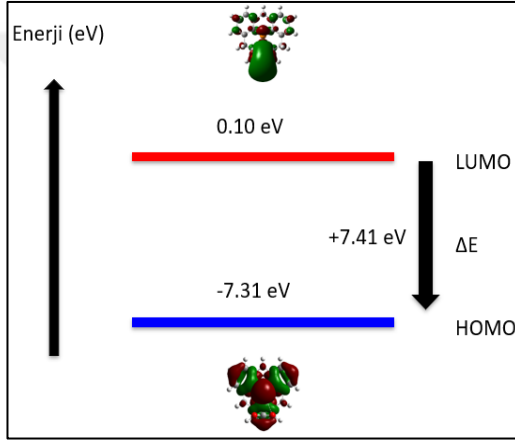




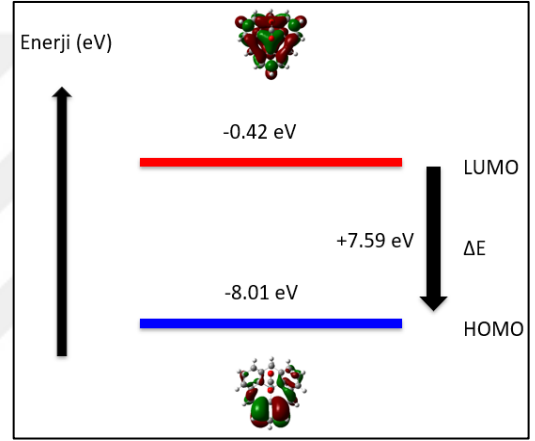
(A1-CO₂)



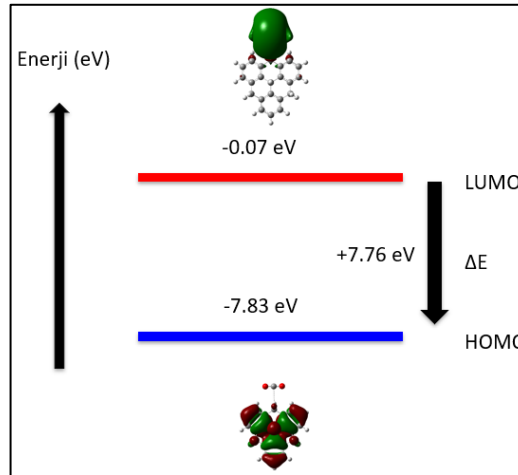
(A2-CO₂)



(A3-CO₂)

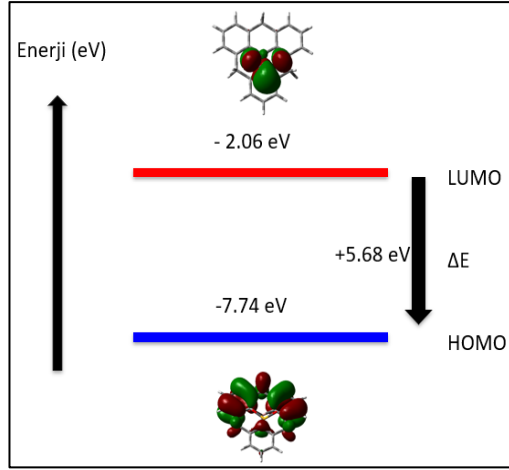


(A4-CO₂)

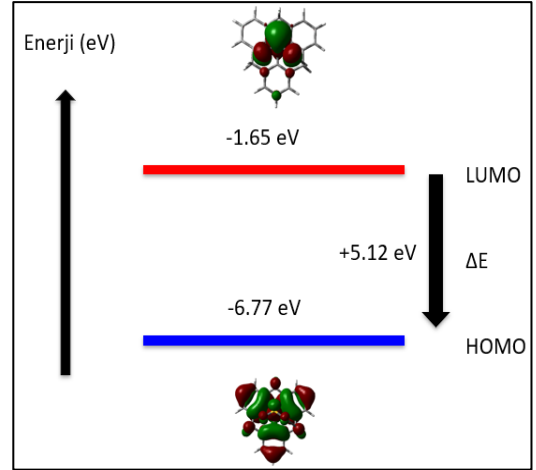


(A5-CO₂)

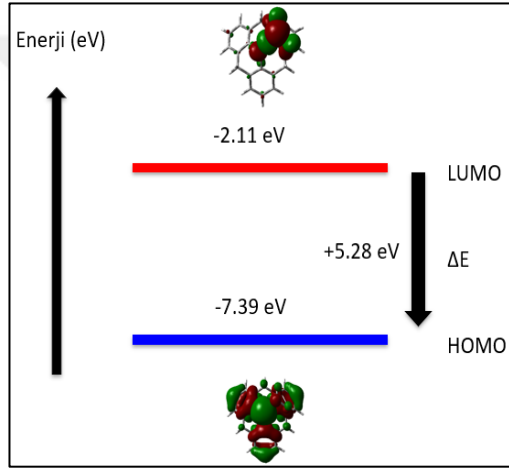
Şekil 4.9: Grup A Heteroatom merkezli PAH türevi moleküllerin CO₂ gazı molekülü ile etkileşimi sonucu oluşan kompleks yapıların bant aralığı şematik görselleri.



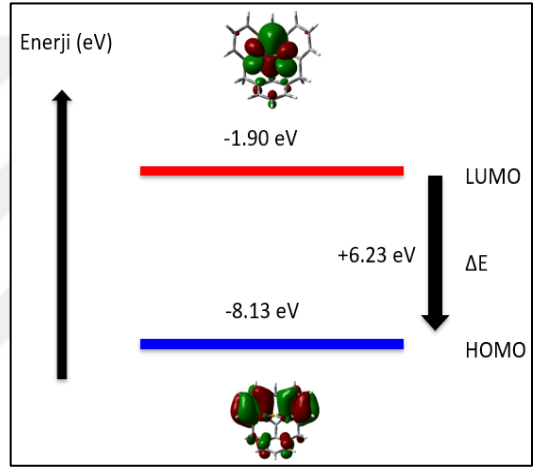
(A1-SO₂)



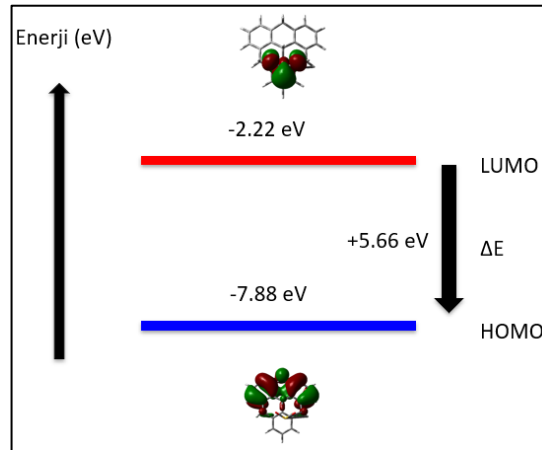
(A2-SO₂)



(A3-SO₂)

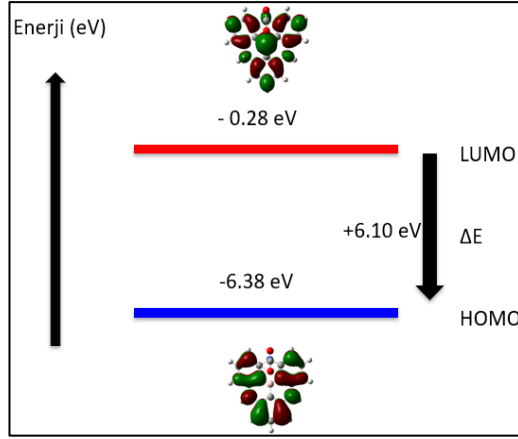


(A4-SO₂)

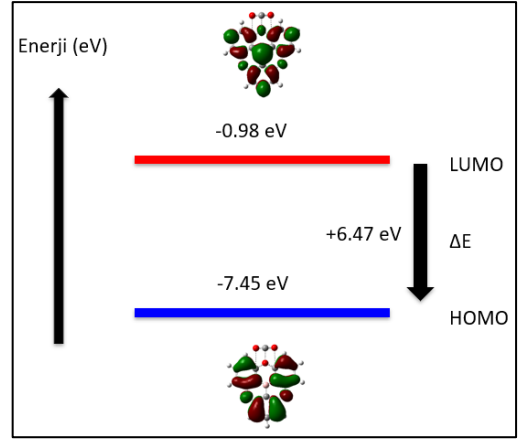


(A5-SO₂)

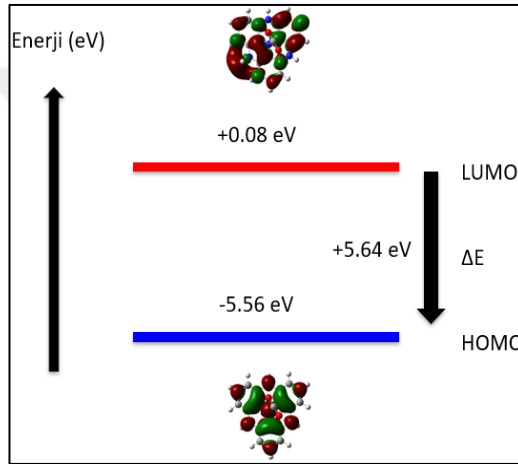
Şekil 4.10: Grup A Heteroatom merkezli PAH türevi moleküllerin SO₂ gazı molekülü ile etkileşimi sonucu oluşan kompleks yapıların bant aralığı şematik görselleri.



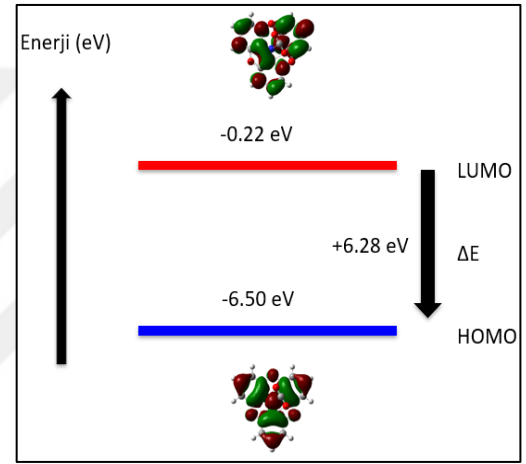
(B1-CO₂)



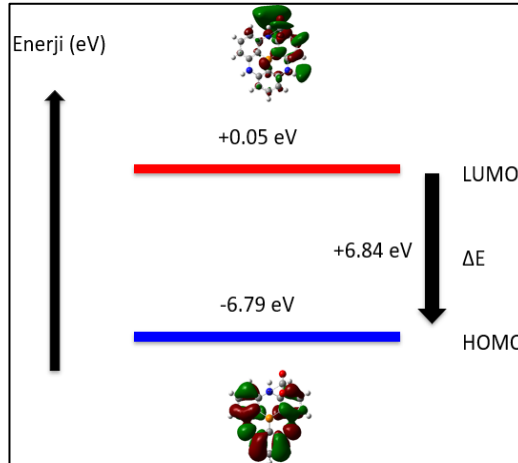
(B2-CO₂)



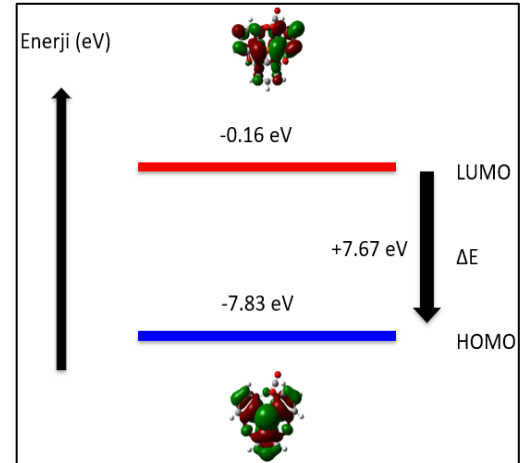
(B3-CO₂)



(B4-CO₂)

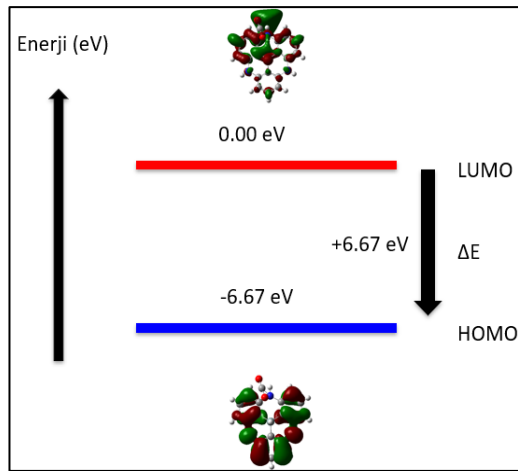


(B5-CO₂)

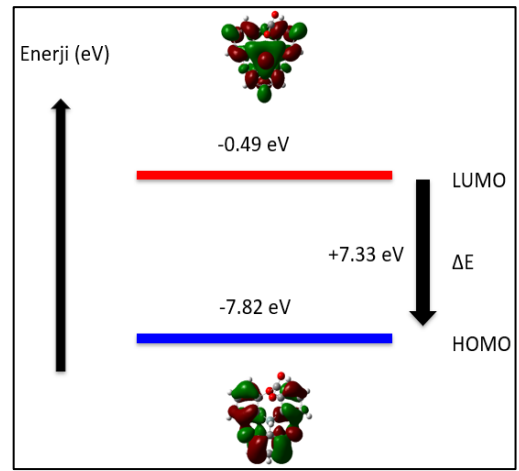


(B6-CO₂)

Şekil 4.11: Grup B Heteroatom merkezli ve kodopant atomlu (-O ve -NH) moleküllerin CO₂ gazı molekülü ile etkileşimi sonucu oluşan kompleks yapıların bant aralığı şematik görselleri.

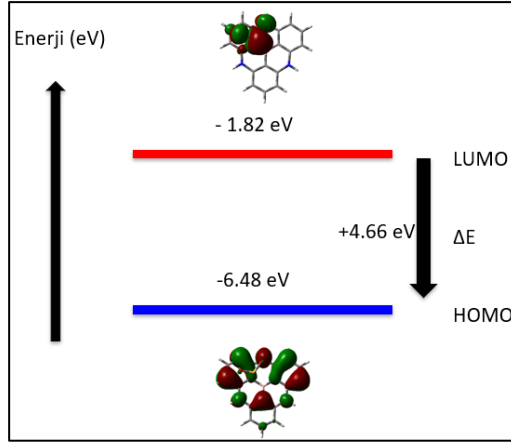


(B7-CO₂)

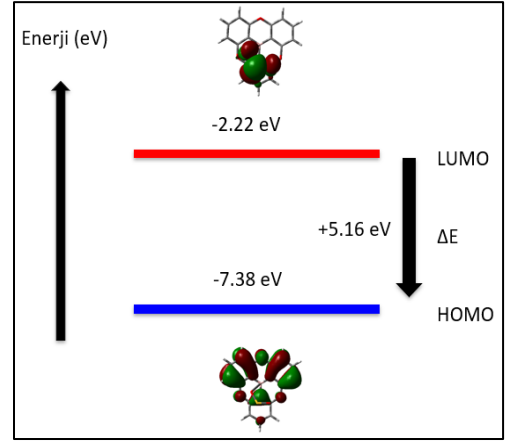


(B8-CO₂)

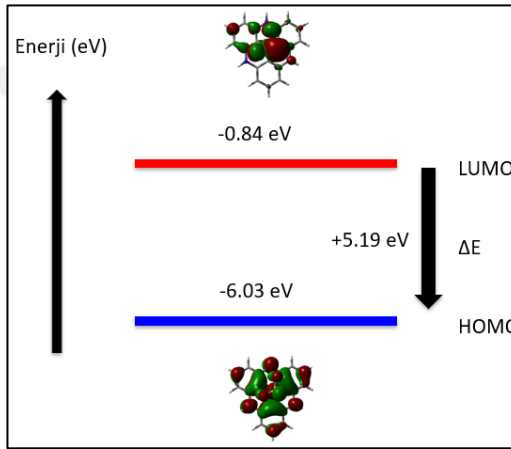
Şekil 4.11: Devam.



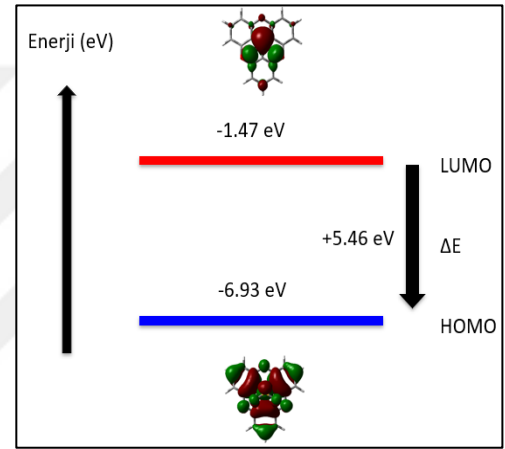
(B1-SO₂)



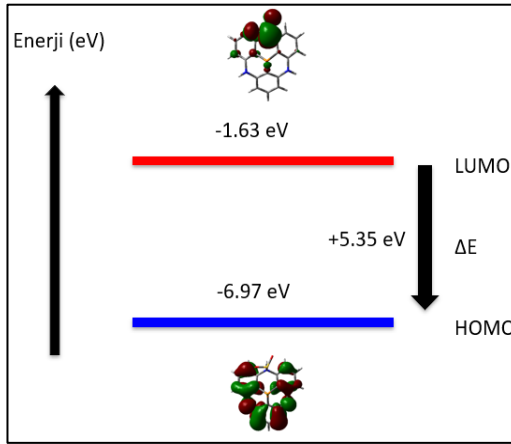
(B2-SO₂)



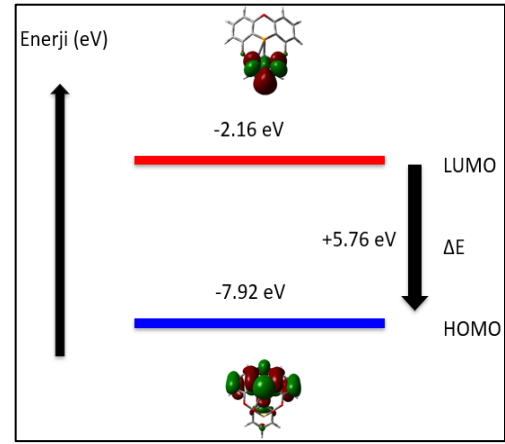
(B3-SO₂)



(B4-SO₂)

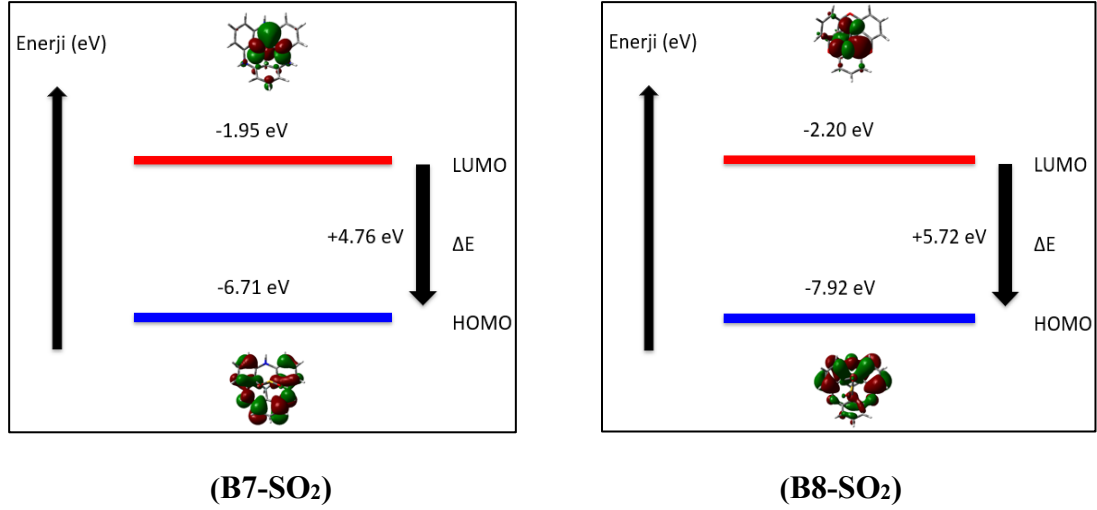


(B5-SO₂)



(B6-SO₂)

Şekil 4.12: Grup B Heteroatom merkezli ve kodopant atomlu (-O ve -NH) moleküllerin SO₂ gazı molekülü ile etkileşimi sonucu oluşan kompleks yapıların bant aralığı şematik görselleri.



Şekil 4.12: Devam.

Grup A ve Grup B yapılarının CO₂ ile oluşturdukları kompleksler üzerinden yapılan sınır orbitalleri analizinde (**Şekil 4.9 ve Şekil 4.11**) HOMO-LUMO enerji farklarında önemli bir ölçüde değişim gözlenmemiştir. Bu durumda elektronik uyarılabilirliklerinde değişim olmayacağı öngörülmüştür. Grup A ve Grup B yapılarının SO₂ gazı ile oluşturdukları kompleksler üzerinden yapılan sınır orbitalleri analizinde ise (**Şekil 4.10 ve Şekil 4.12**) HOMO–LUMO enerji farklarının (ΔE) 4.66 eV ile 6.23 eV aralığında değiştiği belirlenmiştir. Bu değerler, kompleks oluşumu öncesinde elde edilen 5.65–8.10 eV aralığındaki ΔE değerlerine kıyasla anlamlı bir azalmaya işaret etmektedir. Özellikle, enerji farkının azalması, moleküllerin uyarılmış duruma geçişi için gerekli olan enerji miktarının düştüğünü ve bu bağlamda elektronik uyarılabilirliklerinin arttığını göstermektedir. Bu durum, SO₂ gazı ile etkileşim sonrası yapıların daha reaktif hâle geldiğini ve gaz algılama uygulamaları açısından daha uygun adaylar oluşturabileceğini ortaya koymuştur. Ayrıca bu azalma sınır orbital fazlarının yeniden dağılımına ve yük geçiş yollarının değişmesine de işaret etmektedir. Kararlılığın kısmen azaldığı bu sistemlerde, gaz molekülü ile kurulan etkileşimin moleküler elektron dağılımına doğrudan etki ettiği öngörülmüştür. Dolayısıyla SO₂ adsorpsiyonu sonrası Grup A ve B yapılarının reaktivite profili belirgin biçimde değişmiş; daha önce yalnızca yüksek termal stabiliteye sahip pasif sistemler olarak değerlendirilen bu yapıların, sensör materyali olarak kullanılabilirliğinin artacağı düşünülmektedir.

HOMO–LUMO enerji farkının, kompleks oluşumu sonrası bazı sistemlerde anlamlı ölçüde azaldığı gözlemlenmiş; bu durum, molekül–gaz etkileşiminin optoelektronik

yapıyı etkilediğini ve molekülün uyarılabilirliğinde artış meydana getirdiğini göstermektedir. ΔE değerinin azalması, aynı zamanda molekülün yeni kimyasal ortamlarla etkileşime girme eğiliminin de artabileceğine işaret etmektedir. A ve B grubu moleküllerinin ΔE değerleri ve bu moleküllerin CO₂ ve SO₂ ile oluşturduğu kompleksler sonrasında hesaplanan ΔE değerlerine ait karşılaştırmalı özet tablolar aşağıda belirtilmiştir (**Tablo 4.4 -Tablo 4.7**).

Tablo 4.4: Grup A molekülleri ve bu moleküllerin CO₂ gazı ile oluşturduğu kompleks yapıların HOMO–LUMO enerji farkları (ΔE).

A GRUBU	HOMO (eV) PAH	HOMO(eV) KOMPLEKS	LUMO (eV) PAH	LUMO (eV) KOMPLEKS	ΔE (eV) PAH	ΔE (eV) KOMPLEKS
A1	-7,68	-7,69	-0,98	-1,01	6,70	6,68
A2	-6,32	-6,39	0,14	0,08	6,46	6,47
A3	-7,24	-7,31	0,23	0,10	7,47	7,41
A4	-8,01	-8,01	-0,34	-0,42	7,67	7,59
A5	-7,81	-7,83	0,29	-0,07	8,10	7,76

Tablo 4.5: Grup A molekülleri ve bu moleküllerin SO₂ gazı ile oluşturduğu kompleks yapıların HOMO–LUMO enerji farkları (ΔE).

A GRUBU	HOMO (eV) PAH	HOMO(eV) KOMPLEKS	LUMO (eV) PAH	LUMO (eV) KOMPLEKS	ΔE (eV) PAH	ΔE (eV) KOMPLEKS
A1	-7,68	-7,74	-0,98	-2,06	6,70	5,68
A2	-6,32	-6,77	0,14	-1,65	6,46	5,12
A3	-7,24	-7,39	0,23	-2,11	7,47	5,28
A4	-8,01	-8,13	-0,34	-1,90	7,67	6,23
A5	-7,81	-7,88	0,29	-2,22	8,10	5,66

Tablo 4.6: Grup B molekülleri ve bu moleküllerin CO₂ gazı ile oluşturduğu kompleks yapıların HOMO–LUMO enerji farkları (ΔE).

B GRUBU	HOMO (eV) PAH	HOMO(eV) KOMPLEKS	LUMO (eV) PAH	LUMO (eV) KOMPLEKS	ΔE (eV) PAH	ΔE (eV) KOMPLEKS
B1	-6,34	-6,38	-0,21	-0,28	6,13	6,10
B2	-7,45	-7,45	-0,93	-0,98	6,52	6,47
B3	-5,49	-5,56	0,16	0,08	5,65	5,64
B4	-5,93	-6,50	-0,20	-0,22	5,73	6,28

Tablo 4.6: Devam.

B5	-6,75	-6,79	0,14	0,05	6,89	6,84
B6	-7,81	-7,83	0,10	-0,16	7,91	7,67
B7	-6,64	-6,67	0,08	0,00	6,72	6,67
B8	-7,81	-7,82	-0,46	-0,49	7,35	7,33

Tablo 4.7: Grup B molekülleri ve bu moleküllerin SO₂ gazı ile oluşturduğu kompleks yapıların HOMO–LUMO enerji farkları (ΔE).

B GRUBU	HOMO (eV) PAH	HOMO(eV) KOMPLEKS	LUMO (eV) PAH	LUMO (eV) KOMPLEKS	ΔE (eV) PAH	ΔE (eV) KOMPLEKS
B1	-6,34	-6,48	-0,21	-1,82	6,13	4,66
B2	-7,45	-7,38	-0,93	-2,22	6,52	5,16
B3	-5,49	-6,03	0,16	-0,84	5,65	5,19
B4	-5,93	-6,93	-0,20	-1,47	5,73	5,46
B5	-6,75	-6,97	0,14	-1,63	6,89	5,35
B6	-7,81	-7,92	0,10	-2,16	7,91	5,76
B7	-6,64	-6,71	0,08	-1,95	6,72	4,76
B8	-7,81	-7,92	-0,46	-2,20	7,35	5,72

4.3. TDDFT Yaklaşımıyla PAH ve Komplekslerinin Optoelektronik Özelliklerinin Karşılaştırmalı İncelenmesi

Zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi (TDDFT, Time-Dependent Density Functional Theory), moleküllerin uyarılmış hâllerinin hesaplanmasında yaygın olarak kullanılan ve özellikle elektronik soğurma spektrumları gibi optoelektronik özelliklerin tahmini için yüksek doğruluk sunan bir kuantum kimya yöntemidir. Temel hâl yoğunluk dağılımı üzerinden yola çıkılarak sistemin zamana bağlı dış alanlara (örneğin elektromanyetik ışınım) nasıl yanıt vereceği modellenir. Bu sayede, moleküler sistemlerin maksimum absorpsiyon dalga boyu ($\lambda_{\max}$), osilatör kuvveti (f) ve geçiş karakteri ($\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ vb.) gibi optik parametreleri elde edilebilir [52].

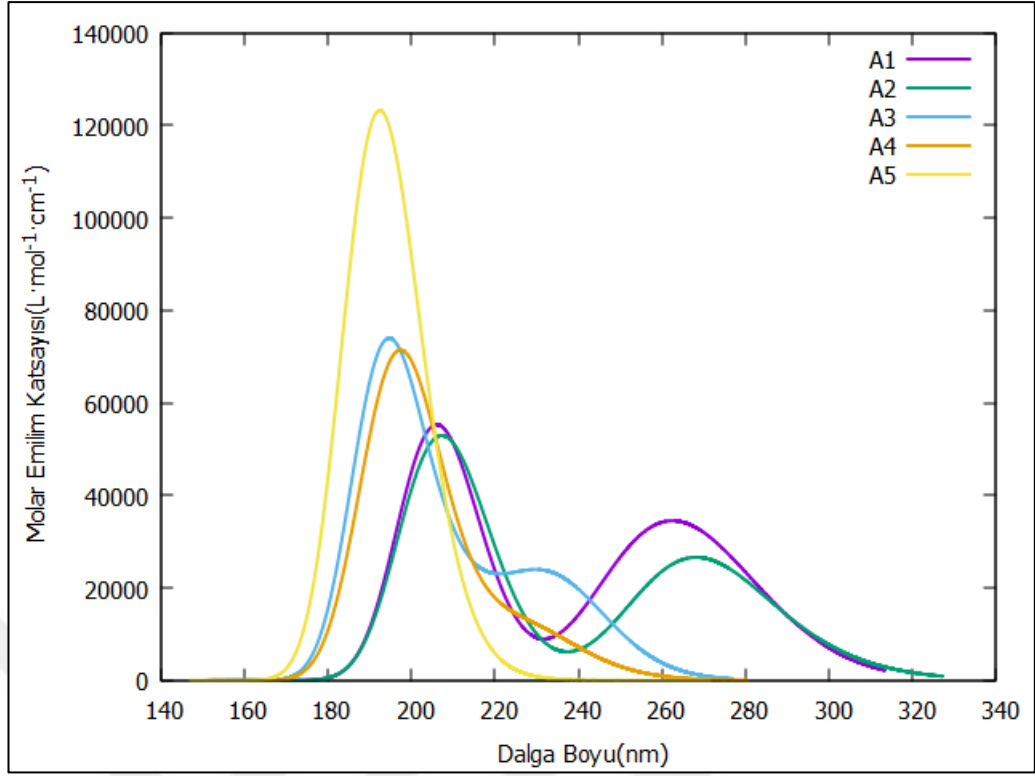
TDDFT ile hesaplanan spektrumlar, moleküllerin ışıkla etkileşim yeteneği, uyarılabilirlik düzeyi, konjugasyon uzunluğu, elektronik ve optik yapıdaki değişikliklere duyarlılığı hakkında nitelikli bilgiler sunar. Bu veriler, özellikle organik fotovoltaiik malzemeler, ışığa duyarlı sensör sistemleri ve organik yarıiletken cihazlar

gibi çok çeşitli optoelektronik uygulamalarda kullanılacak moleküllerin tasarımı açısından kritik rol oynar [21].

Bir molekülün TDDFT spektrumunda gözlemlenen kırmızıya kayma (daha uzun dalga boyunda absorpsiyon), genellikle HOMO–LUMO enerji farkının azaldığına, dolayısıyla molekülün uyarılmış hâle daha düşük enerjiyle geçebileceğine işaret eder. Bu durum, yüksek optik duyarlılık ve düşük bant aralığı gerektiren cihaz uygulamalarında tercih edilir bir özelliktir. Benzer şekilde, spektrumda yeni bantların ortaya çıkması veya osilatör kuvvetindeki artış da molekülün ışıkla etkileşim kapasitesinde yükselmeye işaret eder [53].

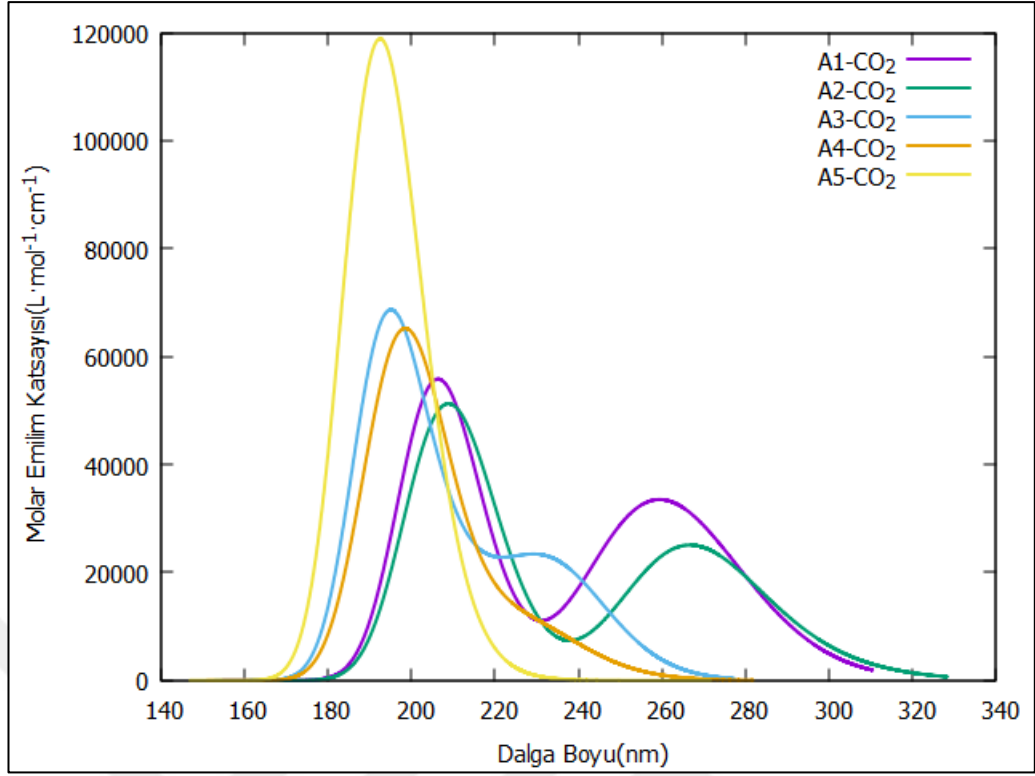
Bu bağlamda, PAH temelli moleküller gibi konjuge π -sistemleri içeren yapılar, TDDFT aracılığıyla karakterize edilerek hangi gazlarla daha etkin optoelektronik değişimlere girdiği analiz edilebilir. Bu sayede hem moleküler tasarım süreci yönlendirilir hem de çevresel gazların seçici algılanmasına yönelik yüksek performanslı sensör sistemleri geliştirilebilir. TDDFT spektrumlarının yorumlanması, yalnızca spektral verinin ötesinde, moleküler düzeyde reaktivite ve fonksiyonellik hakkında derinlemesine bilgi sağlayarak hesaplamalı kimyanın optoelektronik malzeme mühendisliğine katkısını pekiştirir.

Bu çalışma kapsamında, A ve B grubu PAH türevi moleküller (**Şekil 4.13 ve Şekil 4.18**) ve bu moleküllerin CO₂ ve SO₂ gazları ile oluşturduğu komplekslerin (**Şekil 4.14 - Şekil 4.16 -Şekil 4.19, Şekil 4.21**) optoelektronik davranışları, Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (TDDFT) ile hesaplanan elektronik soğurma spektrumları üzerinden değerlendirilmiştir. Ayrıca PAH türevi molekülleri, PAH türevi–gaz kompleks yapıları ve gaz moleküllerine ait spektrumlar ayrı ayrı hesaplanarak görselleştirilmiştir. (**Şekil 4.15, Şekil 4.17, Şekil 4.20, Şekil 4.22**) Spektrumlar, moleküllerin maksimum absorpsiyon dalga boyları ($\lambda_{\max}$, nm), molar absorpsiyon katsayısı (ϵ : L.mol⁻¹.cm⁻¹) ve pik dağılımları açısından analiz edilmiştir. Değerlendirme, üç farklı durum için yapılmıştır: moleküllerin saf hâli, CO₂ etkileşimli hâli ve SO₂ etkileşimli hâli.



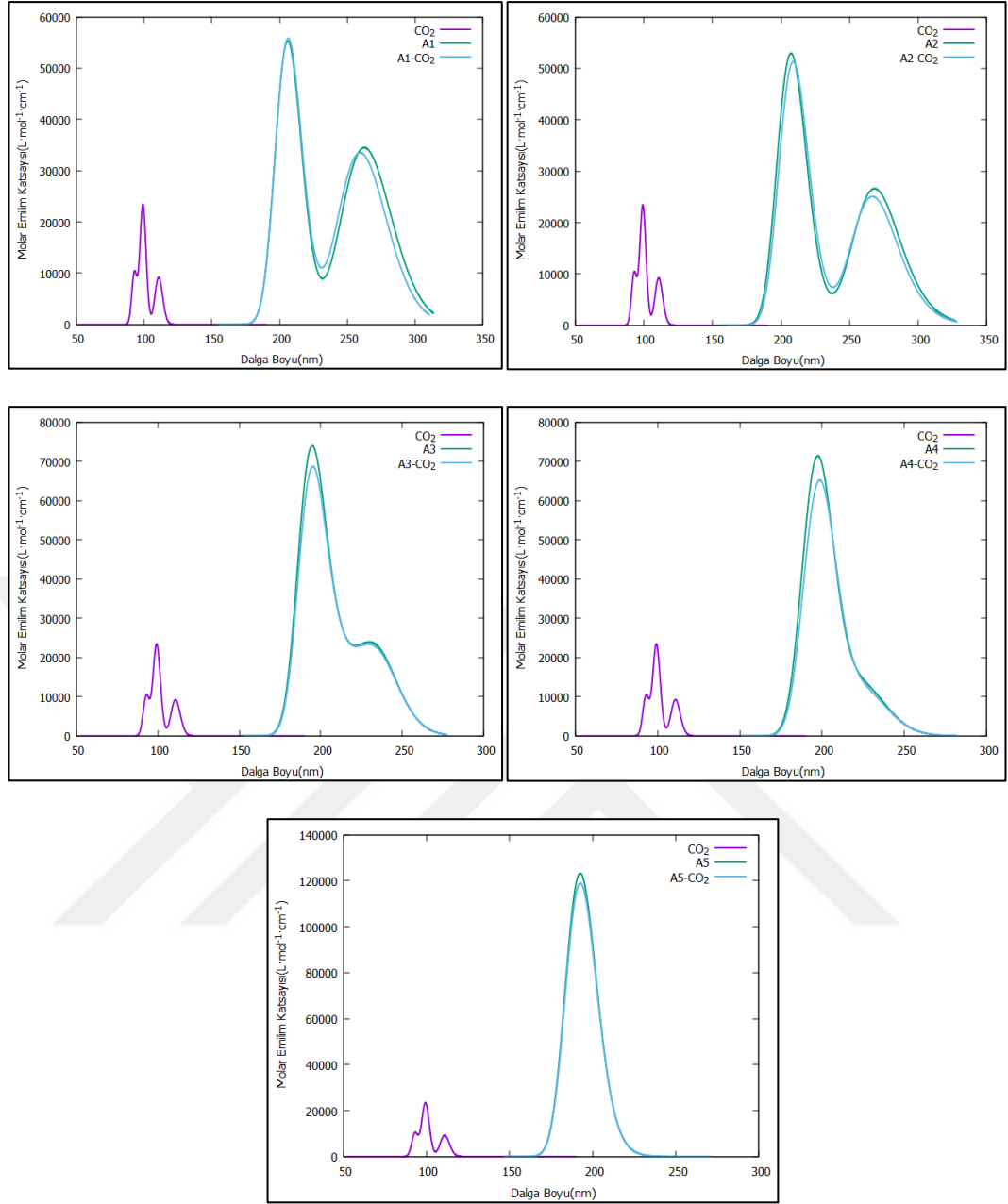
Şekil 4.13: A grubu PAH türevli yapıların teorik absorpsiyon spektrumları.

A Grubu PAH türevi moleküller için gerçekleştirilen zamana bağlı yoğunluk fonksiyoneli teorisi (TDDFT) hesaplamaları sonucunda elde edilen absorpsiyon spektrumları yapıların elektronik geçiş özelliklerini ve fotonla etkileşim kapasitelerini ortaya koymaktadır (**Şekil 4.13**). Görselde, A1–A5 yapılarının 140–340 nm aralığında gösterdiği absorpsiyon davranışları kıyaslanmış ve maksimum absorpsiyon dalga boyları ($\lambda_{\max}$) ile molar soğurma katsayıları (ϵ) incelenmiştir. Elde edilen spektrumlarda, tüm A grubu yapılarının UV bölgesinde güçlü absorpsiyon verdiği gözlenmiştir. Özellikle A5 molekülü, yaklaşık 190 nm civarında çok belirgin bir maksimum pik göstermekte ve bu dalga boyunda en yüksek molar absorpsiyon katsayısına ($\sim 125.000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) sahip olduğu görülmüştür. Bu durum, A5 yapısının konjuge π -sisteminde daha etkin bir elektron delokalizasyonu içerdiğini ve foton soğurma kapasitesinin diğer yapılara göre daha yüksek olabileceğini göstermektedir. Benzer şekilde, A1 ve A2 yapılarında da 200–280 nm aralığında çift $\lambda_{\max}$ değerleri gözlenmekte olup, bu yapıların da oldukça etkin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş karakteri sergilediği düşünülmektedir. A3 ve A4 yapıları ise geniş bant yapısı ve ikincil zayıf geçişler sergileyerek moleküller arası farklılıkların spektral düzlemde belirgin olabileceği görülmüştür.

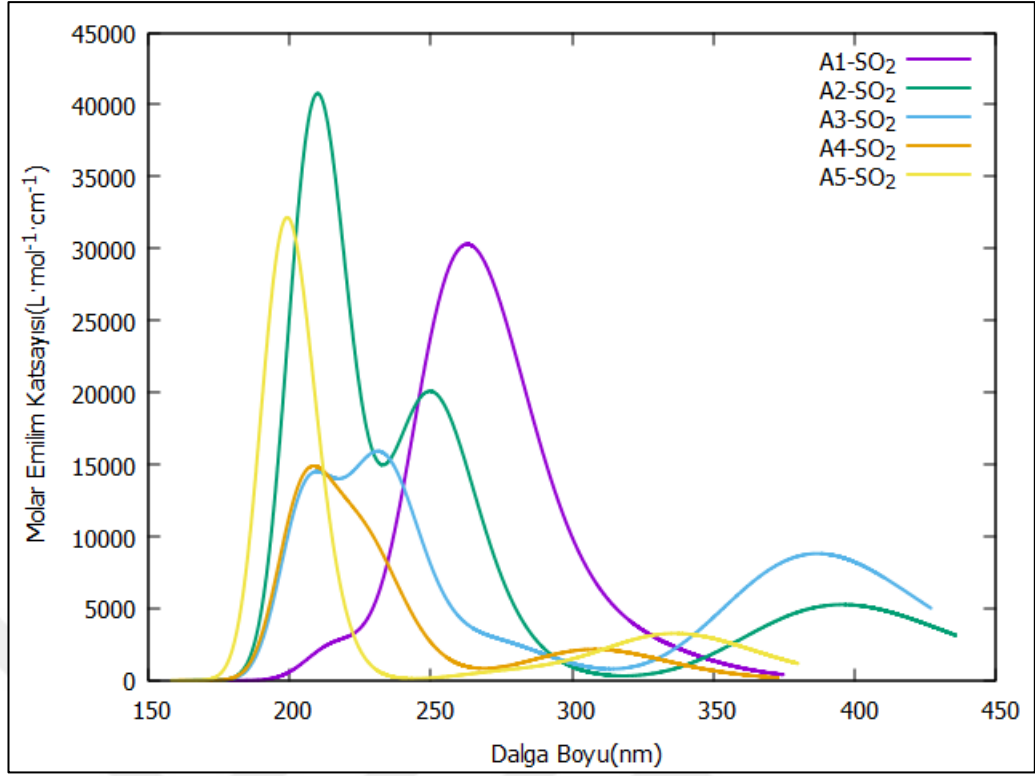


Şekil 4.14: A grubu PAH türevli yapıların CO₂ gazı etkileşimli teorik absorpsiyon spektrumları.

A Grubu PAH türevlerinin CO₂ gazı ile oluşturduğu kompleks yapılara ait TDDFT absorpsiyon spektrumları **Şekil 4.14'** te sunulmuştur. Genel olarak, CO₂ gazı ile kompleksleşme sonrası A grubu yapılarının spektral profillerinde düşük enerjili geçişlerde hafif dalga boyu kaymaları ve osilatör kuvvetlerinde sınırlı değişimler meydana geldiği gözlenmiştir. Özellikle A1–CO₂ ve A2–CO₂ komplekslerinde, 180–300 nm aralığında gözlemlenen yoğun absorpsiyon bantları, saf hallerine kıyasla az da olsa maviye kayma (blue shift) göstermekte ve CO₂ molekülüyle etkileşimin sonrası ışık absorplama kapasitesinin azalacağına işaret etmektedir.

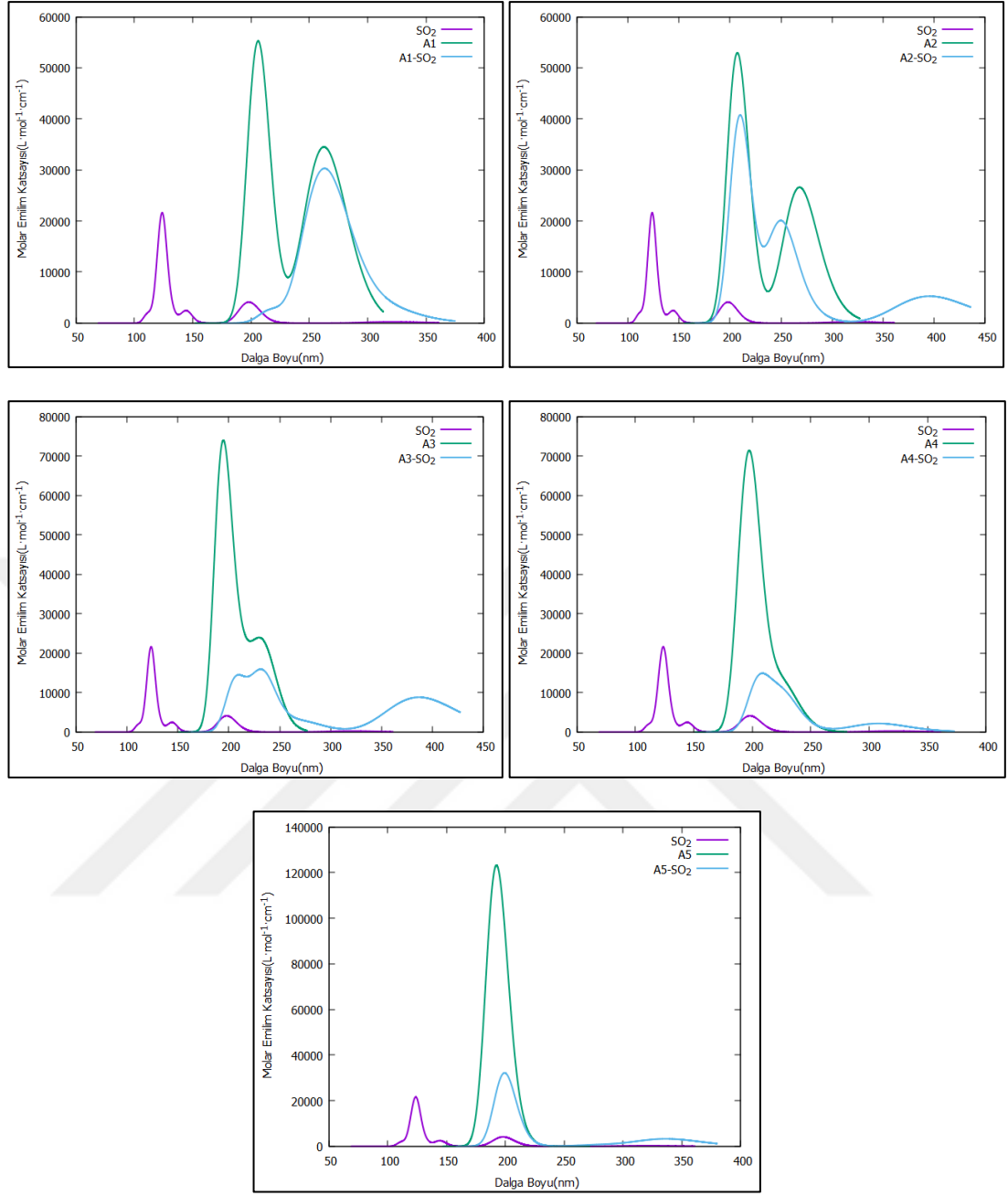


Şekil 4.15: A grubu PAH türevli molekül – PAH türevi&CO₂ gazı etkileşimi - CO₂ moleküllerine ait teorik absorpsiyon spektrumları.

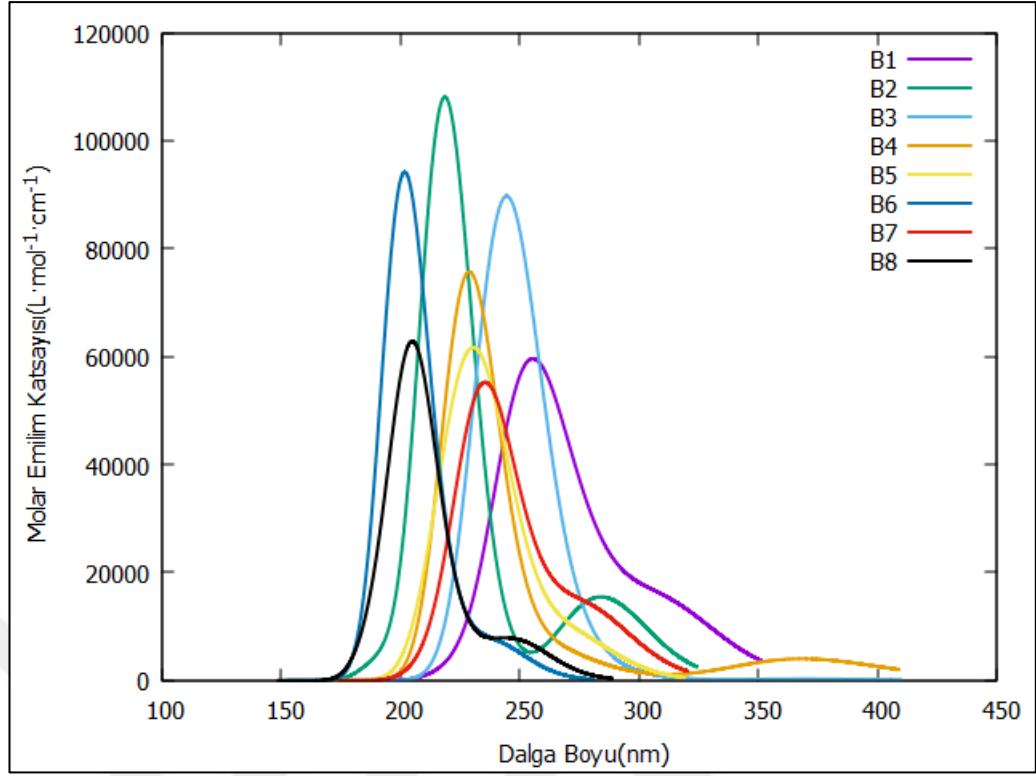


Şekil 4.16: A grubu PAH türevli yapıların SO₂ gazı etkileşimli teorik absorpsiyon spektrumları.

A Grubu PAH yapılarının SO₂ gazı ile oluşturduğu komplekslere ait TDDFT absorpsiyon spektrumları **Şekil 4.16**'da sunulmuştur. A Grubu yapılarında gözlemlenen absorpsiyon maksimum dalga boyları genellikle 140–340 nm aralığında konumlanmışken, SO₂ ile kompleksleşme sonrasında bu değerlerin daha uzun dalga boylarına (red-shift) kaydığı gözlemlenmiştir. Özellikle A1–SO₂, A2–SO₂ ve A3–SO₂ komplekslerinde 150–450 nm aralığında yeni bantların ortaya çıkması, SO₂ gazı ile etkileşim sonucu elektronik yapının önemli ölçüde değiştiğini ve sistemin daha düşük enerjiyle uyarılabilir hale geldiğini göstermektedir. Bu kırmızıya kayma, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin yanı sıra $n \rightarrow \pi^*$ karakterli geçişlerin de kompleksleşme sonrası spektruma dahil olabileceğini ortaya koymuştur[6]. SO₂ gazı ile yapılan kompleksleşmenin PAH türevi yapıların optoelektronik özelliklerini iyileştirdiğini ve bu komplekslerin fotodetektör ve ışığa duyarlı sensör cihaz uygulamalarında daha uygun adaylar olabileceğini göstermiştir.



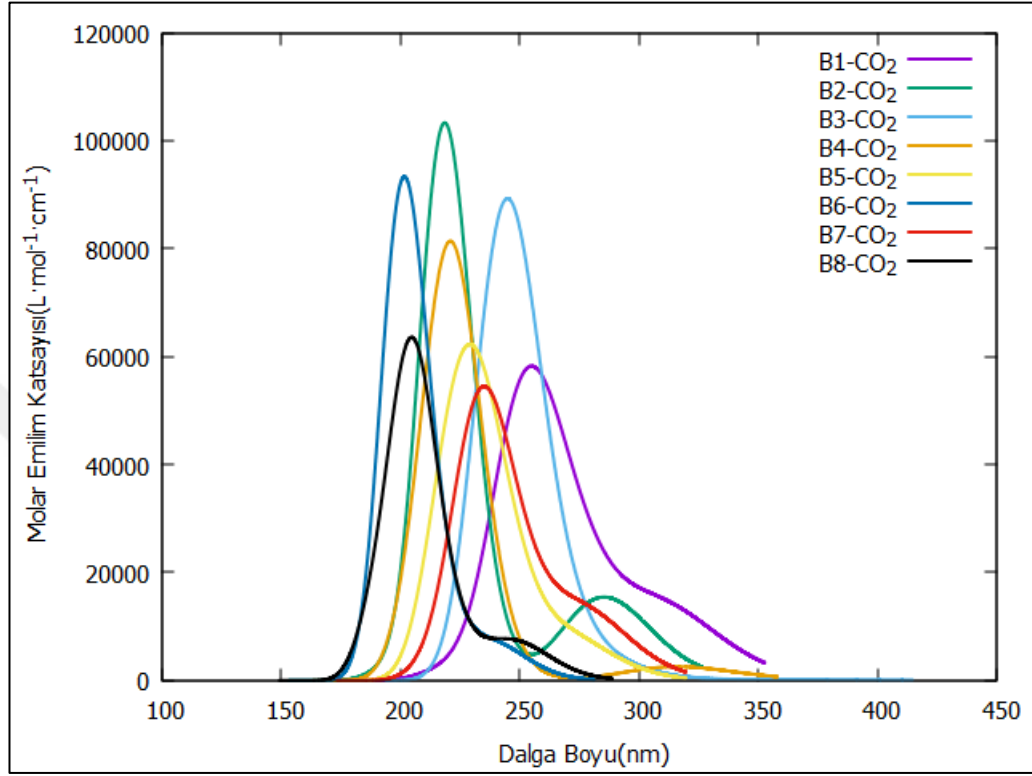
Şekil 4.17: A grubu PAH türevli molekül – PAH türevi&SO₂ gazı etkileşimi - SO₂ moleküllerine ait teorik absorpsiyon spektrumları.



Şekil 4.18: B grubu PAH türevli yapıların teorik absorpsiyon spektrumları.

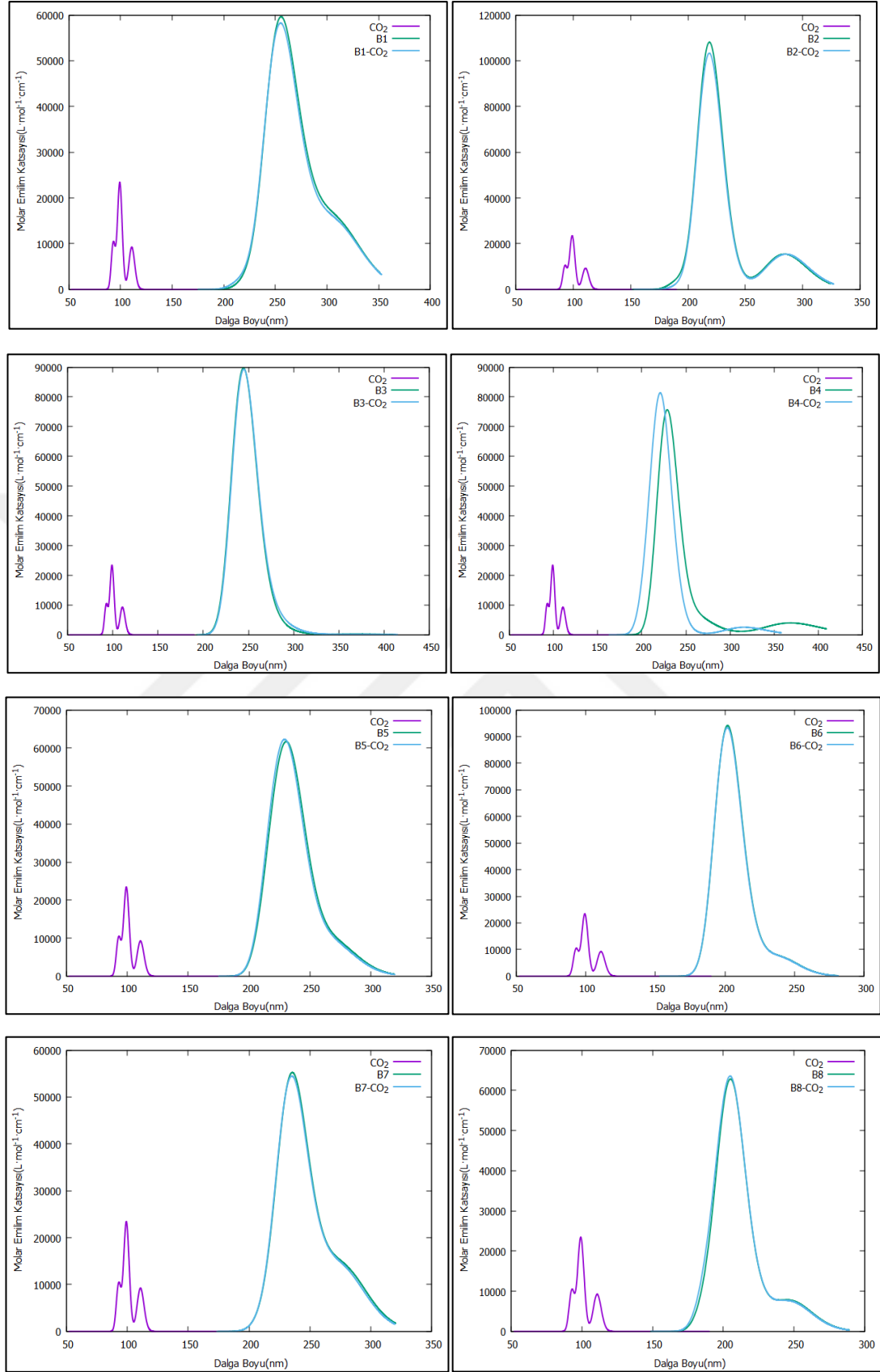
B grubu PAH yapılarına ait saf hâl spektrumları (**Şekil 4.18**) incelendiğinde, maksimum absorpsiyonun 180–400 nm aralığında gerçekleştiğini görülmektedir. Bu bantlar, genellikle $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmekte olup, yoğun konjugasyon içeren PAH yapılarında yaygındır. B2 ve B6 gibi yapıların daha kısa dalga boylarında ve daha yüksek molar absorpsiyon katsayısı ile absorpsiyon yaptığı görülürken; B1, B3 ve B7 yapıları daha geniş spektrum aralığında soğurma göstermiştir. Bu durum, konjugasyonun boyutu, kodopant heteroatomun tipi ve moleküler simetri gibi faktörlerle ilişkilidir. Spektrumda, aynı merkez atomuna sahip çiftler karşılaştırıldığında, –O grubunu içeren yapılar (B2, B4, B6, B8) –NH grubunu içeren yapılara (B1, B3, B5, B7) kıyasla genellikle daha kısa dalga boylarında absorpsiyon göstermektedir. Oksijen içeren yapılar, yüksek elektronegatiflikleri nedeniyle π -elektron yoğunluğunu daha fazla çekmekte ve sistemin elektronik kararlılığını artırmaktadır. Bu durum, uyarılma enerjisinin artmasına ve absorpsiyon bandının daha kısa dalga boylarına (maviye kayma) yönelmesine neden olmaktadır. Bu durum, yapının elektronik uyarılabilirliğinin azaldığını, yani HOMO–LUMO enerji farkının arttığını göstermiştir. Buna karşılık, –NH grubu içeren yapılar, daha düşük elektronegatiflikleri sayesinde elektron yoğunluğunu daha etkin şekilde dağıtmakta;

bu da daha düşük uyarılma enerjileri ve daha uzun dalga boylarında absorpsiyon (kırmızıya kayma) ile sonuçlanmaktadır. Bu bağlamda, NH katkılı sistemlerin ışığa daha duyarlı ve optoelektronik olarak daha aktif olabileceği değerlendirilmiştir.

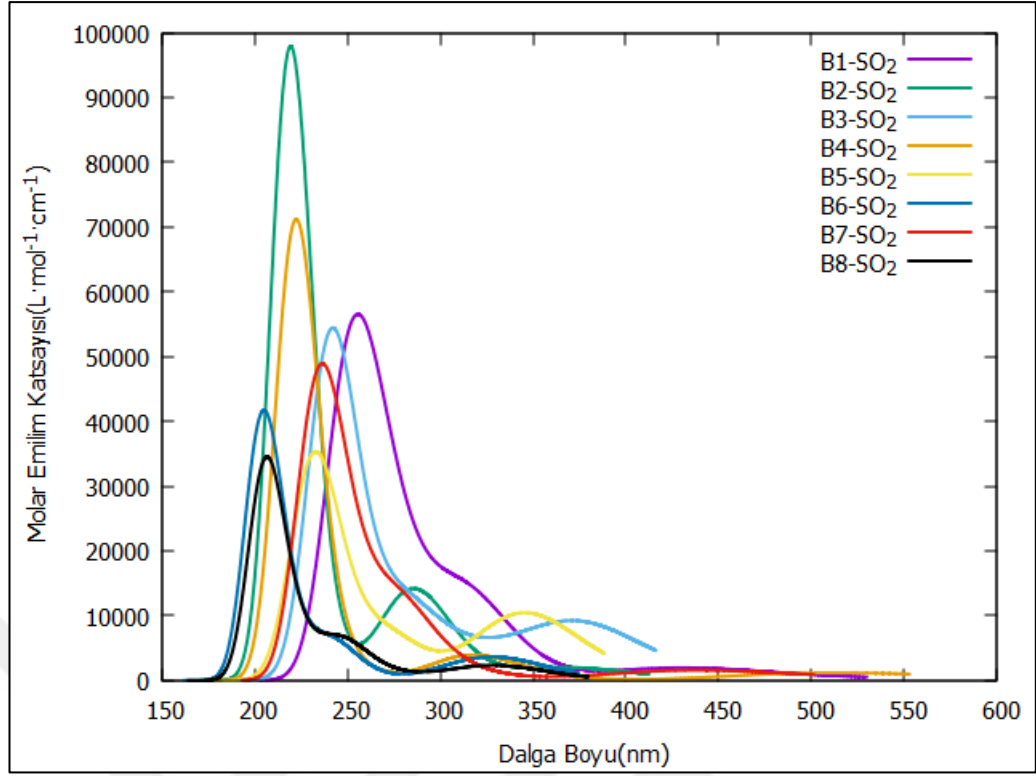


Şekil 4.19: B grubu PAH türevli yapıların CO₂ gazı etkileşimli teorik absorpsiyon spektrumları.

B Grubu PAH yapılarının CO₂ gazı ile oluşturduğu komplekslere ait TDDFT absorpsiyon spektrumları **Şekil 4.19**'da sunulmuştur. CO₂ gazı ile etkileşim sonrası oluşan komplekslerde, spektral bantların konumları çoğunlukla değişmemekle birlikte sınırlı bir maviye kayma (blue-shift) göstermiştir. Ancak genel spektral form, saf moleküllerle benzer şekilde kalmıştır. Bu durum, CO₂ gazının PAH iskeleti üzerinde sınırlı bir elektronik dağılıma neden olduğunu göstermektedir. Ayrıca osilatör kuvvetlerinde belirgin bir artış gözlenmemiş, bu da CO₂'nin elektronik soğurma özelliklerine etkisinin zayıf kaldığını düşündürmektedir. Bir diğer yandan sadece B4-CO₂ kompleks yapısı hafif maviye kayma (Blue Shift) göstermiştir. Bu durum, molekülün ışıkla etkileşim kapasitesinde sınırlı bir azalmaya, dolayısıyla uyarılabilirliğinde bir düşüşe işaret etmektedir. Bu sonuçlar, CO₂'nin zayıf absorpsiyon eğilimleriyle uyumludur.

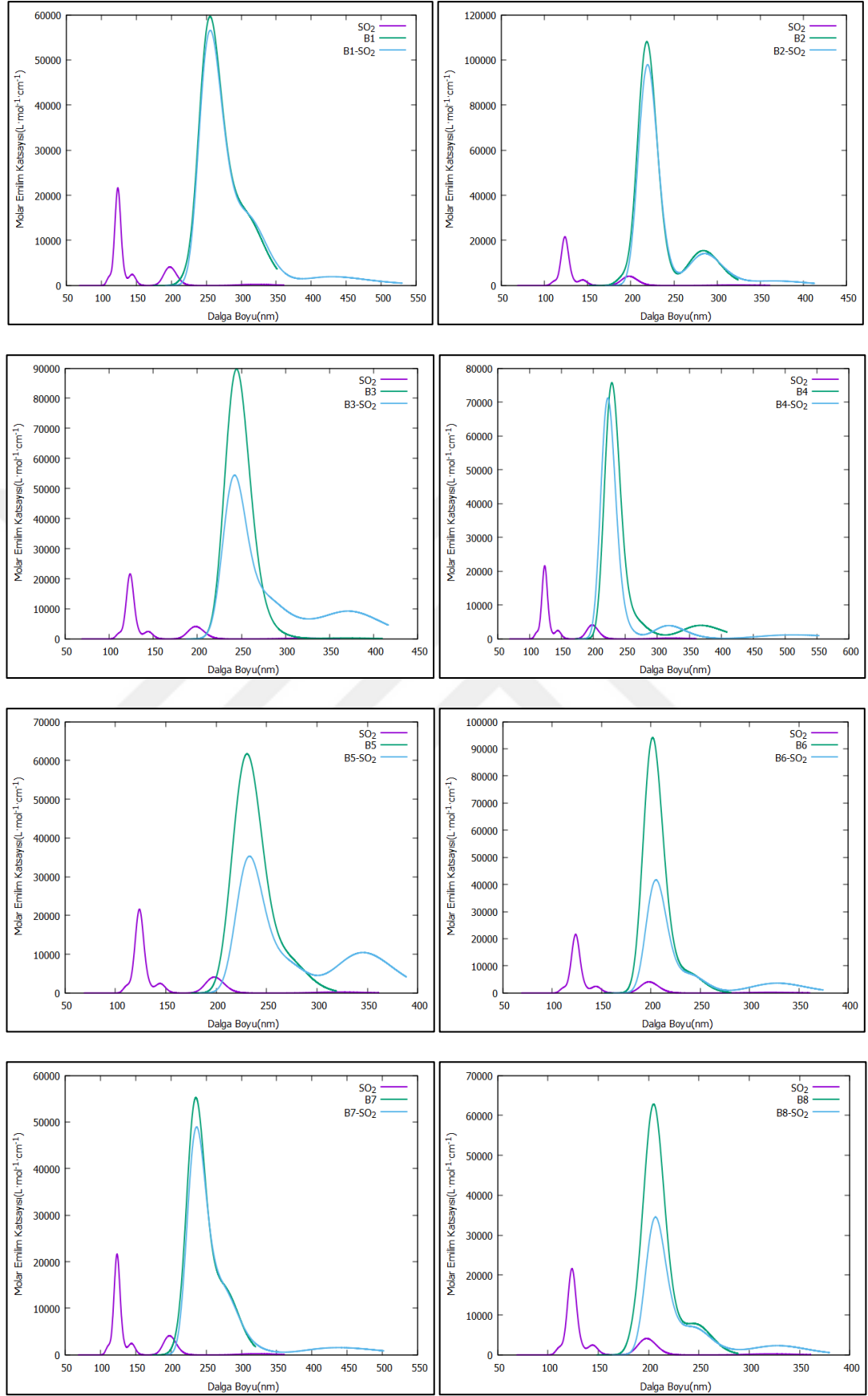


Şekil 4.20: B grubu PAH türevli molekül – PAH türevi&CO₂ gazı etkileşimi - CO₂ moleküllerine ait teorik absorpsiyon spektrumları.



Şekil 4.21: B grubu PAH türevli yapıların SO₂ gazı etkileşimli teorik absorpsiyon spektrumları.

SO₂ gazı ile kompleksleşme sonrası elde edilen spektrumlar, (**Şekil 4.21**) CO₂ sistemlerine kıyasla daha belirgin değişiklikler göstermektedir. Bazı sistemlerde (örneğin B3–SO₂, B5–SO₂) λ_{max} değerlerinde belirgin kırmızıya kaymalar ve pik genişlemeleri gözlemlenmiştir. Bu bulgular SO₂ gazının moleküler orbital yapıyı bozarak daha düşük enerjili elektronik geçişlere neden olduğunu ve dolayısıyla uyarılabilirliği artırabileceğini göstermektedir. Ayrıca B3–SO₂ ve B5–SO₂ gibi bazı komplekslerde birden fazla absorpsiyon bandının oluşması, molekül-gaz etkileşimi sonucu yeni geçiş yollarının aktive olduğunu düşündürmektedir. Bu durum kompleksin ışığa verdiği tepki çeşitliliğini artırmakta ve potansiyel optoelektronik malzeme olasılığını güçlendirmektedir.



Şekil 4.22: B grubu PAH türevli molekül - PAH türevi&SO₂ gazı etkileşimi - SO₂ moleküllerine ait teorik absorpsiyon spektrumları.

CO₂ gazı ile oluşturulan komplekslerde, spektral değişimlerin sınırlı olduğu ve genellikle zayıf absorpsiyon karakteri taşıdığı gözlemlenmiştir. Buna karşın, SO₂ gazı ile kompleksleşme sonrası spektrumlarda maksimum absorpsiyon dalga boylarında (λ_{max}) kaymalar, bant genişlemeleri ve absorpsiyon yoğunluğunda artış gibi önemli değişiklikler meydana gelmiştir. Bu bulgular SO₂ gazının PAH yapıları üzerinde daha belirgin bir optoelektronik etki yarattığını ve daha güçlü biçimde modifiye ettiğini göstermektedir. Elde edilen bu sonuçlara dayanarak SO₂ ile kompleksleşen PAH sistemlerinin CO₂ komplekslerine kıyasla daha yüksek uyarılabilirlik ve ışıkla etkileşim gösterdiği, dolayısıyla gaz algılama ve ışığa duyarlı malzeme geliştirme açısından daha avantajlı yapılar sunabileceği sonucuna varılmıştır.



5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, PAH (polisiklik aromatik hidrokarbon) türevi yapıların merkez heteroatom ve kodopant katkısı ile türevlendirilerek optoelektronik ve gaz tutma özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) ile detaylı olarak incelenmiştir. Çalışmada A ve B grubu olarak sınıflandırılan moleküler yapılar, CO₂ ve SO₂ gazlarıyla optimize edilerek kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Yapıların elektronik özellikleri, reaktivite tanımlayıcıları, TDDFT spektral yanıtları ve gaz etkileşim enerjileri karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

HOMO–LUMO enerji farkı (ΔE), moleküllerin kararlılığı ve uyarılabilirliği açısından temel bir parametredir. A ve B grubu yapıların ΔE değerleri 5,65 eV ile 8,10 eV aralığında hesaplanmış olup, bu geniş bant aralıkları yapılar arası önemli farklılıklar bulunduğunu göstermektedir. Genel olarak, ΔE değeri ne kadar yüksekse molekül o kadar kararlı, ancak optik olarak o denli az uyarılabilir bir yapı sergilemektedir.

DFT temelli kimyasal sertlik (η), kimyasal potansiyel (μ) ve elektrofilite indeksi (ω) gibi reaktivite tanımlayıcıları da HOMO ve LUMO enerji düzeylerinden türetilerek hesaplanmıştır. Kimyasal sertlik değerleri genellikle 3,2–4,0 eV aralığında olup, bu moleküllerin düşük reaktiviteye sahip olabileceğini göstermiştir. Özellikle B3 ve B7 yapılarına ait daha düşük sertlik değerleri, bu A ve B grubu yapıların arasında daha yüksek oranda elektron alışverişine açık olduğunu ve dolayısıyla gazlarla etkileşime daha yatkın olduklarını söyleyebiliriz.

Kimyasal potansiyel (μ) değerleri, sistemin elektron alma eğilimini yansıtan önemli bir parametredir. Yapılar arasında μ değeri -4,0 eV üzerinde çıkan A1, A4, B2 ve B8 molekülleri, elektronca zengin gaz molekülleri ile daha yüksek etkileşim kapasitesine sahip olarak değerlendirilmiştir.

Elektrofilite indeksi (ω) bakımından incelendiğinde, her iki grupta da elde edilen değerlerin 3 eV'nin altında kalması, bu yapıların zayıf birer elektrofilite ajan olduğunu; buna karşılık, seçici gaz etkileşimlerine uygun olabileceğini göstermektedir.

Kodopant olarak yapı içerisine dahil edilen –NH ve –O gruplarının hem elektronik yapı hem de gazlarla olan etkileşimlerde belirleyici olduğu görülmüştür. Aynı merkez atoma sahip yapılar arasında yapılan karşılaştırmalarda, genellikle –O katkılı sistemler (B2, B4, B6, B8), –NH katkılı sistemlere (B1, B3, B5, B7) kıyasla daha yüksek

etkileşim enerjileri, daha geniş HOMO–LUMO enerji farkları ve daha kısa dalga boylarında absorpsiyon göstermiştir. Bu durum, oksijenin yüksek elektronegatifliğinden kaynaklı olarak sistemde daha belirgin elektron çekimi ve azotun elektron verici özelliği ile açıklanabilir.

Gaz tutma performansı açısından moleküllerin CO₂ ve SO₂ ile etkileşim enerjileri – 2,46 ile 5,39 kcal/mol arasında hesaplanmıştır. Bu değerler, literatürde belirtilen adsorpsiyon aralıklarına göre ağırlıklı olarak zayıf etkileşim hatta itici etki karakteri göstermektedir. CO₂ ile komplekslerde, tüm etkileşim enerjilerinin pozitif çıkması (örneğin A5–CO₂: 5,39 kcal/mol), gazın yüzeye yalnızca zayıf van der Waals kuvvetleriyle tutunabileceğini ve kimyasal yeniden yapılanma gerçekleşmediğini göstermektedir.

SO₂ ile olan komplekslerde ise bazı yapılar negatif etkileşim enerjisi göstermiştir. Özellikle B3–SO₂ (–2,35 kcal/mol) ve B7–SO₂ (–2,46 kcal/mol) sistemleri, daha güçlü adsorpsiyon eğilimi sergilemiş ve bu yapılar gaz algılamada daha reaktif adaylar olarak değerlendirilmiştir. Kodopant etkisi bu noktada da belirginleşmiş; –NH katkılı sistemlerin bazı durumlarda –O katkılı sistemlere kıyasla daha negatif etkileşim enerjisi verdiği görülmüştür.

A ve B grubu moleküllerin TDDFT analizleri sonucunda elde edilen absorpsiyon spektrumlarında, temel olarak 200–250 nm dalga boyu aralığında maksimum soğurma bantları gözlenmiştir. Bu absorpsiyon bantları genellikle $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerine karşılık gelmekte olup, PAH yapılarının yaygın konjuge π -sistemleri nedeniyle karakteristiktir.

SO₂ ve CO₂ ile kompleksleşen sistemlerdeki spektral kaymalar, gazla etkileşimin elektronik yapıya doğrudan etkisi olduğunu ortaya koymuştur. Özellikle SO₂ ile etkileşim sonrası bazı sistemlerde λ_{max} değerinde belirgin bir kırmızıya kayma gözlenmiştir. Bu kaymalar, geçiş enerjilerindeki değişimin yanı sıra osilatör kuvvetlerindeki farklılıklar ile de desteklenmiş, kompleksleşme sonrası oluşan faz diyagramları bu değişimlerin orbital düzeyde yeniden yapılanmadan kaynaklandığını göstermiştir.

Spektral kaymalar incelendiğinde, –NH katkılı sistemlerde daha fazla kırmızıya kayma (red shift) eğilimi gözlenmiş, bu da uyarılabilirliğin arttığına işaret etmiştir. –O katkılı yapılarda ise bazı maviye kaymalar (blue shift) gözlemlenmiş ve bu

sistemlerde daha kararlı fakat ışığa daha az duyarlı yapıların oluştuğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu bağlamda, kodopant seçimi hem optoelektronik hem de gaz algılama özelliklerini doğrudan etkileyen bir parametre olarak belirlenmiştir.

Genel olarak elde edilen bulgular doğrultusunda, PAH türevlerinin yüksek HOMO–LUMO enerji farklarına sahip olmaları, bu yapıların elektronik açıdan oldukça kararlı ve düşük reaktif sistemler olabileceğini göstermiştir. Kodopant katkılarının moleküler özellikler üzerindeki etkileri incelendiğinde, –O grubu katkısının yapının elektronik kararlılığını artırabildiğini; buna karşılık –NH grubunun uyarılabilirlik ve optik duyarlılığı artırarak daha aktif bir optoelektronik karakter kazandırabileceği belirlenmiştir. Zamana bağlı yoğunluk fonksiyoneli teorisi (TDDFT) ile elde edilen absorpsiyon spektrumları hem kodopant etkisi hem de gaz molekülleriyle oluşan kompleksleşmeler sonucunda belirgin spektral kaymalar göstermiş; bu durum yapıların optoelektronik özelliklerinin dışsal etkenlerle modifiye edilebileceğini ve çevresel gazların tayini açısından duyarlı bir optik yanıt üretebileceğini göstermiştir. Özellikle SO₂ ile oluşturulan komplekslerin, CO₂'ye kıyasla daha düşük etkileşim enerjileri ve bazı yapılarda negatif enerji değerleri sergilemesi, bu sistemlerin gaz algılama uygulamaları açısından daha yüksek potansiyele sahip olabileceğini göstermiştir. Bu bağlamda, konjuge yapıların yapısal optimizasyonu ve fonksiyonel gruplarla modifikasyonu sayesinde, yüksek hassasiyet ve seçicilik sunan yeni nesil optik gaz sensörlerinin geliştirilmesi mümkün olabileceği öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Facchetti A., (2011), “ π -Conjugated polymers for organic electronics and photovoltaic cell applications,” *Chemistry of Materials*, 23(3), 733–758.
- [2] Dreyer D. R., Park S., Bielawski C.W., and Ruoff R. S., (2010), “The chemistry of graphene oxide”, *Chemical Society Reviews*, 39, 228–240.
- [3] Schedin F., Geim A. K., Morozov S.V., Hill E. W., Blake P., Katsnelson M. I., Novoselov K. S., (2007), “Detection of Individual Gas Molecules Adsorbed on Graphene”, *Nature Materials*, 6(9), 652-655.
- [4] Wang C., Yin L., Zhang L., Xiang, D., Gao R., (2010), “Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors” *Sensors*, 10(3), 2088-2106.
- [5] Hodgkinson J., Tatam R. P., (2013), “Optical gas sensing: A review”, *Measurement Science and Technology*, 24(1), 012004.
- [6] Parac M., Grimme S., (2003), “A TDDFT study of the lowest excitation energies of polycyclic aromatic hydrocarbons”, *Chemical Physics*, 292(1), 11–21.
- [7] Mishra, S., Beyer, D., Eimre, K., Kezilebieke S., Berger, R., Gröning, O., Pignedoli, C. A., Müllen K., Liljeroth P., Ruffieux P., Feng X., Fasel, R., (2020), “Topological frustration induces unconventional magnetism in a nanographene”, *Nature Nanotechnology*, 15(1), 22–28.
- [8] Hellwinkel, D., & Melan, M. (1974), “Zur Stereochemie verbrückter Triarylamine” *Chemische Bericht*, 107(5), 1445–1454.
- [9] Stępień M., Gońka E., Żyła M., Sprutta N., (2017), “Heterocyclic Nanographenes and Other Polycyclic Heteroaromatic Compounds: Synthetic Routes, Properties, and Applications” *Chemical Reviews*, 117(4), 3479–3716.
- [10] Ji L., Griesbeck S., Marder T. B., (2017), “Recent developments in and perspectives on three-coordinate boron materials: a bright future” *Chemical Science*, 846–863.
- [11] Salih E., Ayeshe A. I., (2020), “CO, CO₂, and SO₂ detection based on functionalized graphene nanoribbons: First principles study” *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct*, 114220.
- [12] Kramer C. J., (2005), “Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models”, *Carbohydrate Polymers* 65, 218–219.
- [13] Hirai M., Tanaka N., Sakai M., Yamaguchi S., (2019), “Structurally Constrained Boron-, Nitrogen-, Silicon-, and Phosphorus-Centered Polycyclic π -Conjugated Systems”, *Chemical. Reviews.*, 119, 8291–8331.

- [14] Zhao Y., Truhlar D. G., (2008), "Density functionals with broad applicability in chemistry", *Accounts of Chemical Research*, 157–167.
- [15] Bandeira, G. C., Meneses, H. E. (Eds.). (2013), "Handbook of polycyclic aromatic hydrocarbons: Chemistry, occurrence and health issues", Nova Science Publishers, 1-44.
- [16] Moss, K. C., Bourdakos, K. N., Bhalla, V., Kamtekar, K. T., Bryce, M. R., Fox, M. A., Vaughan, H. L., Dias, F. B., Monkman, A. P., (2010), "Tuning the intramolecular charge transfer emission from deep blue to green in ambipolar systems based on dibenzothiophene S,S-dioxide by manipulation of conjugation and strength of the electron donor units", *Journal of Organic Chemistry*, 75(20), 6771–6781.
- [17] Zhang D., Duan L., (2019), "Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Derivatives toward Ideal Electron-Transporting Materials for Organic Light-Emitting Diodes", *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2528–2537.
- [18] Islam K., Narjinari H., Kumar A., (2021), "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Bearing Polyethynyl Bridges: Synthesis, Photophysical Properties, and their Applications", *Asian Journal of Organic Chemistry*, 2021, 10, 1544–1566.
- [19] Lado J. L., García-Martínez N., Fernández-Rossier J., (2015), "Edge states in graphene-like systems", *Synthetic Metals*, 210, 56–67.
- [20] Mallocci G., Cappellini G., Mulas G., Mattoni A., (2011), "Electronic and optical properties of families of polycyclic aromatic hydrocarbons: A systematic (time-dependent) density functional theory study", *Chemical Physics*, 384(1–3), 19–27.
- [21] 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.
- [22] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb, M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Petersson G. A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A. V., Bloino J., Janesko B. G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H. P., Ortiz J. V., Izmaylov A. F., Sonnenberg J. L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V. G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J. A., Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M. J., Heyd J. J., Brothers E. N., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T. A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A. P., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Millam J. M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J. W.; Martin R. L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J. B., Fox D. J., "Gaussian 16 Revision C.01", Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [23] Parr R. G., Yang W., (1989), "Density-Functional Theory of Atoms and Molecules", Oxford University Press, Oxford.

- [24] Del Bene J. E., Person W. B., Szczepaniak, K., (1995), "Properties of hydrogen-bonded complexes obtained from the B3LYP functional with 6-31G(d,p) and 6-31+G(d,p) basis sets: Comparison with MP2/6-31+G(d,p) results and experimental data", *Journal of Physical Chemistry*, 99(43), 15376–15385.
- [25] Ramachandran K. I., Deepa G., Namboori, K., (2008), "Computational chemistry and molecular modeling: Principles and applications", Springer Berlin Heidelberg.
- [26] Young D. C., (2001), "Computational chemistry: A practical guide for applying techniques to real world problems", Wiley.
- [27] Born M., Oppenheimer R., (1927), "Zur Quantentheorie der Molekeln", *Annalen der Physik*, 389, 457-484.
- [28] Hohenberg P., & Kohn W., (1964), "Inhomogeneous electron gas", *Physical Review*, 136(3B), B864–B871.
- [29] Lee C., Yang W., Parr R. G., (1988), "Development of the Colle–Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density", *Physical Review B*, 37(2), 785–789.
- [30] Becke, A. D., (1993), "A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories", *The Journal of Chemical Physics*, 98(2), 1372–1377.
- [31] Levine I.N., (2014), "Quantum Chemistry, Chem Infinity", City College of New York, seventh edition.
- [32] Parr R. G., Gadre S. R., Bartolotti, L. J., (1979), "Local density functional theory of atoms and molecules", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 76(6), 2522–2526.
- [33] Becke A. D., (1988), "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior", *Physical Review A*, 38(6), 3098–3100.
- [34] Atkins P., Friedman, R., (2005), "Molecular quantum mechanics (4th ed.)", Oxford University Press.
- [35] Becke A. D., (1993), "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange", *Journal of Chemical Physics*, 98(7), 5648–5652.
- [36] Perdew J. P., Ruzsinszky A., Csonka G. I., Vydrov O. A., Scuseria G. E., Constantin L. A., Zhou X., Burke, K., (2008), "Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces", *Physical Review Letters*, 100(13), 136406.
- [37] Chai J.-D., Head-Gordon, M., (2008), "Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(44), 6615–6620.

- [38] Marques M. A. L., Gross E. K. U., (2004), “Time-dependent density functional theory”, *Annual Review of Physical Chemistry*, 55, 427–455.
- [39] Nagy, B., Jensen, F., (2017), “Basis Sets in Quantum Chemistry, *Reviews in Computational Chemistry*”, John Wiley & Sons, Inc., 93-149.
- [40] Barone V., Cossi M., Tomasi J., (1998), “Geometry optimization of molecular structures in solution by the polarizable continuum model”, *Journal of Computational Chemistry*, 19(4), 404–417.
- [41] Barone V., Cossi M., (1998), “Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model”, *Journal of Physical Chemistry A*, 102(11), 1995–2001.
- [42] Mennucci B., Cancès E., Tomasi J., (1997), “Evaluation of solvent effects in isotropic and anisotropic dielectrics and in ionic solutions with a unified integral equation method: Theoretical bases, computational implementation, and numerical applications”, *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(26), 10506–10517.
- [43] Mennucci B., Tomasi J., (1997), “Continuum solvation models: A new approach to the problem of solute’s charge distribution and cavity boundaries”, *The Journal of Chemical Physics*, 106(12), 5151–5158.
- [44] Marenich A. V., Cramer C. J., Truhlar D. G., (2009), “Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions”, *Journal of Physical Chemistry B*, 113(18), 6378–6396.
- [45] Miguel E. L. M., Santos C. I. L., Silva C. M., Pliego, J. R., (2016), “How accurate is the SMD model for predicting free energy barriers for nucleophilic substitution reactions in polar protic and dipolar aprotic solvents?”, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 27(11), 2055–2061.
- [46] Fukui K., (1982), “Role of frontier orbitals in chemical reactions”, *Science*, 218(4574), 747–754.
- [47] Pearson R. G., (1988), “Absolute electronegativity and hardness: Application to inorganic chemistry”, *Inorganica Chimica Acta*, 14(7), 353–363.
- [48] Geerlings P., De Proft F., Langenaeker, W., (2003), “Conceptual density functional theory”, *Chemical Reviews*, 103(5), 1793–1873.
- [49] Padmanabhan J., Ramakrishnan V., Vaitheeswaran V., (2007), “Multiphilic descriptor for chemical reactivity and selectivity”, *Journal of Physical Chemistry A*, 111(37), 9130–9138.
- [50] Mohammadi M. D., Louis H., Chukwu U. G., Bhowmick S., Rasaki M. E., Biskos, G., (2023), “Gas-phase interaction of CO, CO₂, H₂S, NH₃, NO, NO₂, and SO₂ with Zn₁₂O₁₂ and Zn₂₄ atomic clusters”, *American Chemical Society Omega*, 8(23), 20621–20633.

- [51] Yang W., Mortier W. J., (1986), “The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines”, *Journal of the American Chemical Society*, 108(19), 5708–5711.
- [52] Runge E., Gross E. K. U., (1984), “Density-functional theory for time-dependent systems”, *Physical Review Letters*, 52(12), 997–1000.
- [53] Casida M. E., (2009), “Chapter 5: Time-dependent density functional response theory for molecules; Recent advances in density functional methods”, *World Scientific*, 155–192.



ÖZGEÇMİŞ

Ömer MEYDAN, ilk ve orta öğrenimini Gebze ilçesinde tamamlamıştır. 2009 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya bölümünde lisans eğitimine başlamış ve başarı ile mezun olmuştur. Mezuniyetten hemen sonra Türk Silahlı Kuvvetleri bünyesinde Gıda Kontrol Müfreze Komutanlığı kimya laboratuvarında yedek subay olarak askerlik görevini yapmıştır. Akabinde bir ambalaj firmasında proses kontrol sorumlusu olarak çalışmış, sonrasında ise Ar-Ge merkezi ve test laboratuvarı olan başka bir firmanın gıda kontrol departmanında birim sorumlusu olarak görev almıştır. 2021 yılında yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda başlamıştır. 2022 yılı itibari ile halen görev yapmakta olduğu kimya fabrikası kalite kontrol laboratuvarında kıdemli uzman pozisyonunda iş hayatına devam etmektedir.

