

Thiophin (Triflorfenil) İzomerlerinin Yapısal Parametrelerinin, Elektronik ve Nonlineer Optik Özelliklerinin Kuramsal İncelenmesi

Güventürk UĞURLU*

Kafkas Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Kars

Yayın Kodu: 5-2A

Özet

Bu çalışmada, 3-feniltiyofen molekülünün fenil halkası üzerinde flor atomlarının konumları değiştirilerek oluşturulan 3-(triflorofenil) tiyofen izomerlerinden 3-(2, 3, 4-triflorofenil) tiyofen, 3-(2, 3, 5-triflorofenil) tiyofen, 3-(2, 3, 6-triflorofenil) tiyofen, 3-(2, 4, 5-triflorofenil) tiyofen, 3-(2, 4, 6-triflorofenil) tiyofen, 3-(3, 4, 5-triflorofenil) tiyofen moleküllerinin yapısal parametreleri, elektronik enerjileri, dipol momentleri, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO), en düşük boş moleküler orbital (LUMO) enerjileri, polarizebiliteleri ve hiperpolarizebilite değerleri DFT B3LYP/6-31++G(d,p) ve HF/6-31++G(d,p) modelleri ile GAUSSIAN 98W paket programında hesaplandı. Elektronik enerji, dipol moment, HOMO-LUMO enerji farkı, polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri dihedral açının fonksiyonu olarak elde edildi, dihedral açı 10° lik aralıklarla 0 dan 180° ye kadar değiştirildi. Her iki hesaplama modelinde, flor atomunun konumları 3-(triflorofenil) tiyofen izomerleri üzerindeki etkileri detaylı olarak tartışıldı. Moleküler orbital hesaplama sonuçları polarizebilite ile HOMO-LUMO enerji farklarının dihedral açığa bağlı olarak değişimleri arasında ters bir bağıntı olduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler: 3-(triflorofenil) tiyofen izomerleri, polarizebilite, hiperpolarizebilite ve HOMO-LUMO

Theoretical Investigation of Structural Parameters, Electronic and Nonlinear Optic Properties of 3- (Triflorophenyl) Thiophine Isomers

Abstract

In this study, the structure parameters, the electronic energies, the dipole moments, the highest occupied molecular orbital (HOMO) energies, the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energies, the polarizabilities and hyperpolarizabilities values of 3-(2, 3, 4-trifluorophenyl) thiophene, 3-(2,3,5-trifluorophenyl) thiophene, 3-(2,3,6-trifluorophenyl) thiophene, 3-(2,4,6-trifluorophenyl) thiophene, 3-(3,4,5-trifluorophenyl) thiophene molecules from 3-(trifluorophenyl) thiophene isomers formed by changing the positions of fluorine atoms on the phenyl ring of 3-phenylthiophene molecule were calculated with DFT B3LYP/6-31++G(d, p) and HF/6-31++G(d, p) methods and the GAUSSIAN 98W program package. The electronic energy, the dipole moment, the HOMO-LUMO energy difference, the polarizability and the hyperpolarizability values were obtained as a function of the dihedral angle which was varied from 0 to 180° intervals of 10°. In the both calculation methods, the effects of position of substituent fluorine atom over 3-(trifluorophenyl) thiophene isomers have been discussed in details. The results of molecular orbital calculations clearly show that there is the inverse relationship between the variation of polarizability and HOMO-LUMO energy differences by depending on dihedral angle.

Key Words: 3-(trifluorophenyl) thiophene isomers, polarizability, hyperpolarizability and HOMO-LUMO

*E-mail: gugurlu@kafkas.edu.tr

GİRİŞ

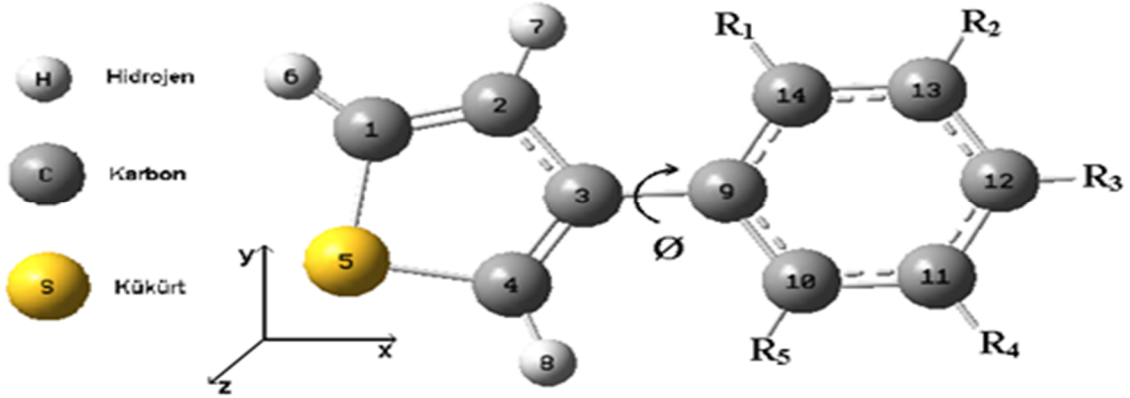
Polipirol, polianilin, polifuran ve politiyofen gibi polimerler iletkenlik özelliklerinden dolayı teknolojide transistor, foto diyot, ışık yayan diyot, batarya ve kondansatör gibi elektronik aygıtlarda temel malzeme olarak yaygın bir şekilde kullanıldığı için son yıllarda büyük ilgi toplamışlardır (Kaneto *et al.*, 1983; Kaneto *et al.*, 1984). Tiyofen ve tiyofen türevlerine dayalı organik polimerler teknolojide kolay işlenmelerinden ve yüksek kararlılıklarından dolayı bu polimerlere artan bir ilgi vardır ve yeni malzeme bilimine çalışmalara konu olmuştur (Burroughes *et al.*, 1988; Dodabalapur ve Katz, 1995; Halss *et al.*, 1995). Araştırmacılar malzeme bilimine yeni malzeme üretimi için polimerleri oluşturan dimer ve moleküller üzerinde yaptıkları substitüent etkileri veya doplama işlemleri ile bu moleküllerin elektriksel ve optiksel özelliklerinin

değişebileceğini göstermişlerdir (Roncali, 1992; Roncali, 1997; Pokhodenko *et al.*, 1999). A. Rudge ve arkadaşları tiyofenin 3-konumuna fluorofenil grubunun bağlayarak oluşturdukları tiyofen türevlerinin n-katkı yoğunluğunu artırdığını ve tiyofen halkasının 3-konumuna bağlanan fenil halkası ile oluşan 3-Feniltiyofen (FT), fenil halkasındaki π -bağlarından dolayı, politiyofene göre daha kararlı olduğu ve teknolojide iletken polimer olarak kullanılabileceği yapılan çalışmalarla tespit edilmiştir (Rudge *et al.*, 1994). J.P. Ferraris ve arkadaşları 3-feniltiyofen molekülünün fenil halkası üzerinde (F, SO₂Me, CN) gibi çeşitli substitüentler kullanarak elde edilen 3-feniltiyofen türevlerinin elektrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir (Ferraris *et al.*, 1998). 3-feniltiyofen ve onun türevlerinin elektro kimyasal özellikleri ile ilgili bir çok deneysel çalışmalar yapılmasına karşılık (Zhang ve Shi, 2004; Naudin *et al.*,

2002), bu moleküllerin yapısal özellikleri ile ilgili deneysel ve teorik olarak literatürde çok az sayıda çalışma bulunmaktadır (Ando ve Ueda, 2002; Galasso ve De Alti, 1971; Hilal ve Abu-Eittah, 1988; Di Bari et al., 1988; Chidichimo et al., 1983)

Bu çalışmada, 3-feniltiyofen molekülünün fenil halkasına bağlı flor atomlarının konumları sistematik olarak değiştirilerek oluşturulan florlu FT molekülünün 3-(triflorofenil) tiyofen izomerlerinden 3-(2,3,4-triflorofenil) tiyofen, 3-(2,3,5-triflorofenil) tiyofen, 3-(2,3,6-triflorofenil) tiyofen, 3-(2,4,5-triflorofenil) tiyofen, 3-(2,4,6-triflorofenil) tiyofen, 3-(3,4,5-triflorofenil) tiyofen moleküllerinin geometrik optimizasyonları, dipol

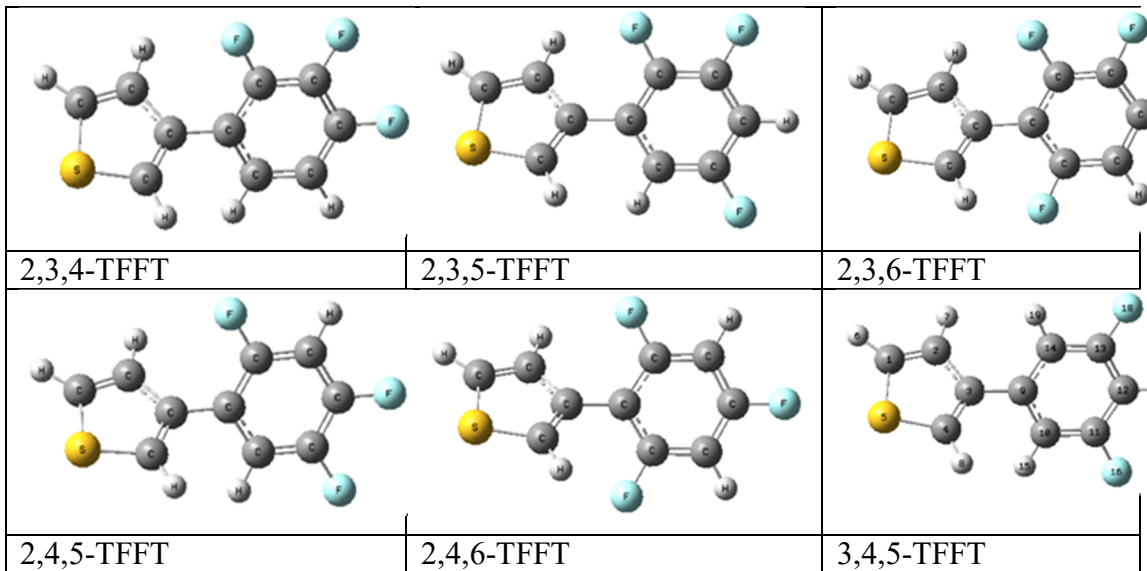
moment, elektronik enerji, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) enerjileri, polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri hem denge durumu geometrisinde hem de dihedral açının fonksiyonu olarak, Hartree-Fock (HF) ve yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) ile 6-31++G(d, p) temel seti kullanılarak hesaplatıldı. Hesaplamalar GAUSSIAN 98W (Frisch et al., 1998) paket programında yapılmıştır. Bu çalışmada flor-süstitüe türevleri yerine florlu türevleri isimlendirmesi kullanıldı ve incelenen moleküllerin adlandırılmasında kullanılan sistematik Şekil 1'de, kimyasal ve geometrik yapı konfigürasyonları Şekil 2'de ve adlandırılmaları Çizelge 1'de verildi.



Şekil 1: 3-(triflorofenil) tiyofen izomerlerinin adlandırılmasında kullanılan kimyasal ve geometrik yapı konfigürasyonu

Çizelge 1: 3-(triflorofenil) tiyofen izomerlerinin adlandırılması ve kısaltmalar

Molekül	Kısaltma	R				
		R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
3-(2,3,4-triflorofenil)tiyofen	2,3,4-TFFT	F	F	F	H	H
3-(2,3,5-triflorofenil)tiyofen	2,3,5-TFFT	F	F	H	F	H
3-(2,3,6-triflorofenil)tiyofen	2,3,6-TFFT	F	F	H	H	F
3-(2,4,5-triflorofenil)tiyofen	2,4,5-TFFT	F	H	F	F	H
3-(2,4,6-triflorofenil)tiyofen	2,4,6-TFFT	F	H	F	H	F
3-(3,4,5-triflorofenil)tiyofen	3,4,5-TFFT	H	F	F	F	H



Şekil 2: 3-(triflorofenil) tiyofen izomerlerinin konfigürasyonları

METOT

3-feniltiyofen molekülünün fenil halkasına bağlı flor atomlarının konumları sistematik olarak değiştirilerek oluşturulan florlu FT molekülünün 3-(triflorofenil) tiyofen izomerlerinden 3-(2, 3,4-triflorofenil) tiyofen, 3-(2,3,5-triflorofenil) tiyofen, 3-(2,3,6-triflorofenil) tiyofen, 3-(2, 4, 5-triflorofenil) tiyofen, 3-(2,4,6-triflorofenil) tiyofen, 3-(3,4,5-triflorofenil) tiyofen moleküllerinin geometrik optimizasyonları, Hartree-Fock (HF) ve yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) ile 6-31++G(d, p) temel seti kullanılarak yapısal parametreleri; denge durumu geometrisi, bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları hesaplandı. Daha sonra bu moleküllerin dipol moment, elektronik enerji, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) enerjileri, polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri hem denge durumu geometrisinde hem de

dihedral açının fonksiyonu olarak 10° lik adımlarla 0° den 180° 'ye kadar taranarak her iki modelde hesaplanmıştır. Hesaplamalar GAUSSIAN 98W (Frisch et al., 1998) paket programında yapılmıştır. Hesaplanmış potansiyel eğrileri Fourier serisine uyarlanarak kosinüs terimleri cinsinden ifade edilerek potansiyel eğrilerin Fourier katsayıları bulunmuştur. Yapılan optimizasyonlar sonucu moleküllerin denge durumu yapısal parametreleri, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları ($^\circ$), dihedral açıları ($^\circ$), elektronik enerjileri (a.u.) ve dipol momentleri (Debye) elde edildi.

SONUÇ**1. Yapısal Parametreler**

Bu çalışmada; Çizelge 1 'deki moleküllerin geometrik optimizasyonları HF/6-31++G(d, p) ve B3LYP/6-31++G(d, p) modelleri ile hiçbir sınırlama yapılmadan hesaplandı. Hesaplama sonuçlarında bütün

moleküllerin düzlemsel olmayan iki denge durumu olduğu belirlendi. Bunlardan birincisi 0-90° arasında (syn-form) ikincisi ise 90-180° arasında (anti-form) oldukları, syn- formundaki denge dihedral açısını θ_1 ile anti-form durumundaki denge dihedral açısı θ_2 ile gösterildi. Genellikle simetrik moleküllerde θ_1 ve θ_2 denge durum açılarının toplamı 180° 'ye eşit olmaktadır ($\theta_1 + \theta_2 = 180$) (Chidichimo *et al.*, 1983; Frisch *et al.*, 1998; Cramer, 2004; Veszpremi ve Feher, 1999; Specifying the geometry of molecules, 2005; Peng *et al.*, 1996; Introduction to Theoretical organic Chemistry, 2006; - Foresman ve Frisch, 1996; Computational Chemistry 3A1640, 2005; Koch ve Holthousen, 2001; Simons, 2003; Hehre *et al.*, 1972; Dill ve Pople, 1975; Francl *et al.*, 1982, Clark *et al.*, 1983; Krishnam *et*

al., 1980; Gill *et al.*, 1992; Frisch *et al.*, 1984; Aleman ve Julia, 1996; De Oliveira *et al.*, 2000). Fakat bu çalışmada 2,3,5-TFFT ve 2,4,5-TFFT molekülerinde iki denge durumu açısının toplamı 180° 'den yaklaşık 10° büyüktür ($\theta_1 + \theta_2 > 180$). Bu durum bahsi geçen moleküller için her iki modelde de görüldü (Çizelge 2.). Bu moleküller için elde edilen θ_2 denge durum açıları θ_1 'e göre düzlemselliğe daha yakındır. Denge durum açıları $\theta_1 + \theta_2 > 180$ şartını sağlayan moleküllerin syn-formu denge durumunda fenil halkası üzerinde orto-flor atomu bulunmaktadır. Her iki modelde de hesaplanmış moleküllerin denge durumu dihedral açıları ve elektronik enerjileri Çizelge 2 'de verildi

Çizelge 2: Denge durumları dihedral açıları ve elektronik enerji değerleri

Molekülün adı	Dihedral açı (°)		Elektronik enerji (a.u)	
	\varnothing_1	\varnothing_2	\varnothing_1	\varnothing_2
HF/6-31++G(d, p)				
2,3,4-TFFT	47.1	142.2	-1077.41173996	-1077.41146490
2,3,5-TFFT	42.3	144.8	-1077.41739405	-1077.41724348
2,3,6-TFFT	44.1	135.4	-1077.41509252	-1077.41513039
2,4,5-TFFT	46.2	143.4	-1077.41690914	-1077.41659758
2,4,6-TFFT	47.9	131.8	-1077.42242363	-1077.42242077
3,4,5-TFFT	40.6	139.6	-1077.41349659	-1077.41349612
B3LYP/6-31++G(d, p)				
2,3,4-TFFT	38.4	151.3	-1081.793375710	-1081.793497570
2,3,5-TFFT	34.1	153.7	-1081.799118880	-1081.799416950
2,3,6-TFFT	34.4	144.5	-1081.797245190	-1081.797255340
2,4,5-TFFT	37.4	153.6	-1081.798772170	-1081.799000250
2,4,6-TFFT	36.4	143.4	-1081.803433160	-1081.803437760
3,4,5-TFFT	32.8	147.3	-1081.795060030	-1081.795057040

Denge durumu dipol moment değerleri, polarizebilite ve hiperpolarizebilite HOMO-LUMO enerji farkları, değerleri Çizelge 3 'te verildi.

Çizelge 3: Denge dipol moment, HOMO-LUMO enerji farkı polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri

Molekülün adı	Dihedral açı (°)		$\mu(D)$		$\Delta E_g (eV)$		$\alpha (a.u)$	$\beta (a.u)$
	\varnothing_1	\varnothing_2	\varnothing_1	\varnothing_2	\varnothing_1	\varnothing_2	\varnothing_1	\varnothing_1
HF/6-31++G(d, p)								
2,3,4-TFFT	47.1	142.2	2.99	3.54	9.90	9.73	122.35	385.00
2,3,5-TFFT	42.3	144.8	1.35	1.87	10.11	9.95	122.72	153.85
2,3,6-TFFT	44.1	135.4	1.56	2.01	9.93	9.93	122.69	225.26
2,4,5-TFFT	46.2	143.4	1.63	1.61	9.96	9.81	122.26	244.53
2,4,6-TFFT	47.9	131.8	0.45	0.45	9.91	9.91	121.89	109.07
3,4,5-TFFT	40.6	139.6	3.33	3.33	9.94	9.94	122.71	384.60
B3LYP/ 6-31++G(d, p)								
2,3,4-TFFT	38.4	151.3	3.01	3.40	5.15	5.09	136.4	443.6
2,3,5-TFFT	34.1	153.7	1.58	1.92	5.04	5.00	136.7	349.1
2,3,6-TFFT	34.4	144.5	1.25	1.64	5.03	5.04	136.8	588.2
2,4,5-TFFT	37.4	153.6	1.88	1.89	5.03	4.99	136.3	177.7
2,4,6-TFFT	36.4	143.4	0.41	0.41	5.15	5.15	136.1	84.7
3,4,5-TFFT	32.8	147.3	3.43	3.43	5.08	5.08	136.9	389.3

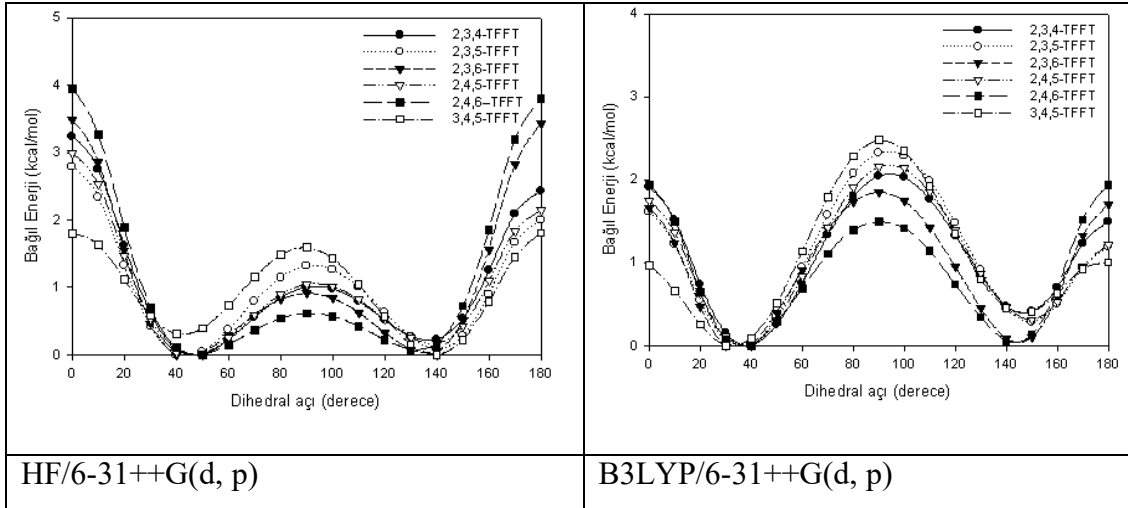
Dihedral açının değişmesi ile anti form denge durumuna geçen orto-flor fenil halkası üzerinde bulunan kükürt atomu ile aynı tarafta bulunmaktadır. İki denge durumu açısının toplamının 180° 'den büyük çıkmasının nedeni, flor atomunun hidrojen atomundan ve kükürt atomunun da karbon atomundan daha elektronegatif olmasından dolayı, anti-formdaki sterik etkinin syn-formdaki sterik etkiden küçük olması, olarak yorumlanabilir.

2. Kanformasyon Analizi

Moleküler sistemlerde, σ -bağı etrafında grupların dönmesinden meydana gelen geçici molekül şekline, molekülün konformasyonları, grupların σ -bağı etrafında dönmeleri sonucu molekülün

uğradığı enerji değişiminin analizine de konformasyon analizi denir.

Bu çalışmada, Çizelge 1 'de verilen bütün moleküllerin elektronik enerjileri dihedral açının fonksiyonu olarak HF/6-31++G(d, p) ve B3LYP/6-31++G(d, p) modelleri ile hesaplandı. Dihedral açısı ($C2-C3-C9-C14$) 0° den 180° 'ye kadar 10° 'lik aralıklarla değiştirildi. Her bir molekül için elde edilen en küçük enerjiye sahip durumunun (denge durumu) enerjisi sıfır kabul edilerek moleküllerin bağıl enerjilerinin dihedral açığa göre değişimleri, her iki modeli için Şekil 3 'te, verildi



Şekil 3: 2,3,4-TFFT, 2,3,5-TFFT, 2,3,6-TFFT, 2,4,5-TFFT, 2,4,6-TFFT, 3,4,5-TFFT

moleküllerin bağıl enerjilerinin dihedral açığa bağlı olarak değişimi

Bu moleküllerin syn-form (0°) daki (ΔE_{90}) ve anti-form durumundaki (180°) bariyer yüksekliği (ΔE_0), ortogonal bariyer yüksekliği (ΔE_{180}) Çizelge 4 'te durumdaki (90°) bariyer yüksekliği verildi.

Çizelge 4: 8. Moleküllerin hesaplanan torsiyon bariyer yükseklikleri

Molekül	B3LYP/6-31++G(d, p)			HF/6-31++G(d, p)		
	ΔE_0	ΔE_{90}	ΔE_{180}	ΔE_0	ΔE_{90}	ΔE_{180}
2,3,4-TFFT	1.91	2.05	1.50	3.24	1.01	2.44
2,3,5-TFFT	1.61	2.33	1.19	2.79	1.32	2.00
2,3,6-TFFT	1.66	1.85	1.71	3.49	0.91	3.43
2,4,5-TFFT	1.75	2.15	1.21	2.99	1.05	2.14
2,4,6-TFFT	1.94	1.49	1.94	3.95	0.61	3.80
3,4,5-TFFT	0.97	2.48	1.00	1.80	1.59	1.81

Moleküllerin potansiyel enerji moleküllerin ortogonal durumdaki (90°) yüzeylerinin iki minimuma ve üç geçiş bariyer yüksekliği (ΔE_{90}) için bulunan durumuna sahip oldukları görüldü. Bu değer B3LYP'de HF ye göre daha yüksek durum moleküller için benzer bir çıkmıştır, bunun tersine syn-formdaki (0°) davranıştır. Fakat potansiyel enerji bariyer yüksekliği (ΔE_0) ve anti-formdaki yüzeyleri için yapılan hesaplamalarda, (180°) bariyer yüksekliği (ΔE_{180}) ise

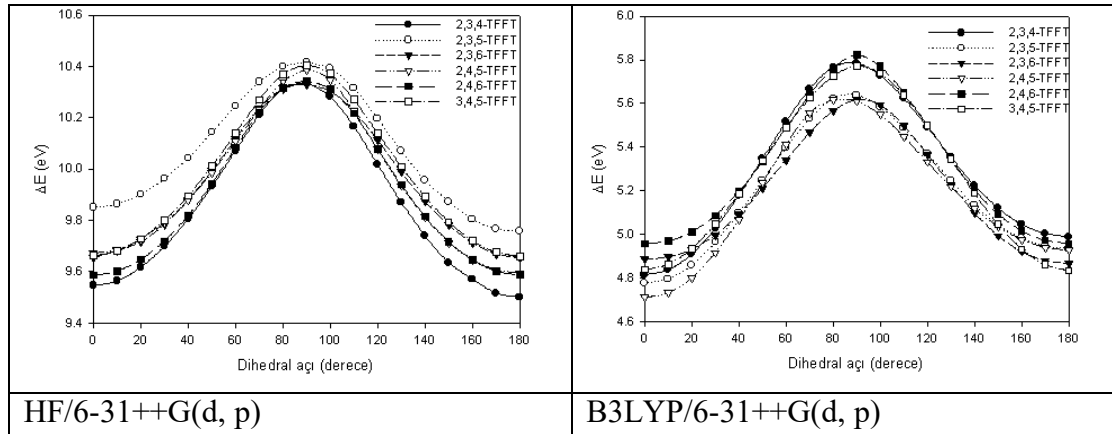
daha düşük çıkmıştır. B3LYP modeli, ortogonal durumunda π -elektron konjuge bağlar kırıldığından relatif enerjii daha yüksek hesaplar, düzlemsel durumlarda ise bağ kırılması oluşmadığından enerjileri daha düşük hesaplar (Hinchliffe ve Soscun, 1994).

2. Elektronik Özellikler

Çalışmanın bu kısmında, HF/6-31++G(d, p) modeli ve B3LYP/6-31++G(d, p)

modelleri ile moleküllerin en yüksek dolu moleküler orbital, en düşük boş moleküler orbital enerjileri dipol moment ve polarizebilite değerleri dihedral açının fonksiyonu olarak hesaplandı.

HF/6-31++G(d, p) ve B3LYP/6-31++G(d, p) modellerinde hesaplanan HOMO-LUMO enerji farkları Şekil 4 'te, dipol moment Şekil 5 'te ve polarizebilite değerleri Şekil 6 'da verilmiştir.

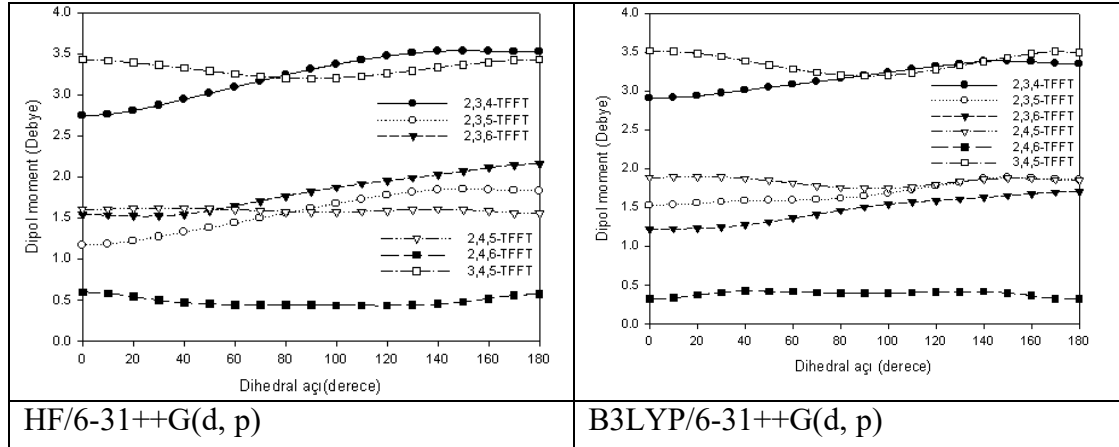


Şekil 4: 2,3,4-TFFT, 2,3,5-TFFT, 2,3,6-TFFT, 2,4,5-TFFT, 2,4,6-TFFT, 3,4,5-TFFT

moleküllerin HOMO-LUMO enerji farkları

HOMO-LUMO enerji farkları Şeklinde görüldüğü gibi her iki modelde de moleküllerin dihedral açığa bağlı davranışları aynı eğilimde olup 0° 'den 90° 'ye kadar enerji farkları

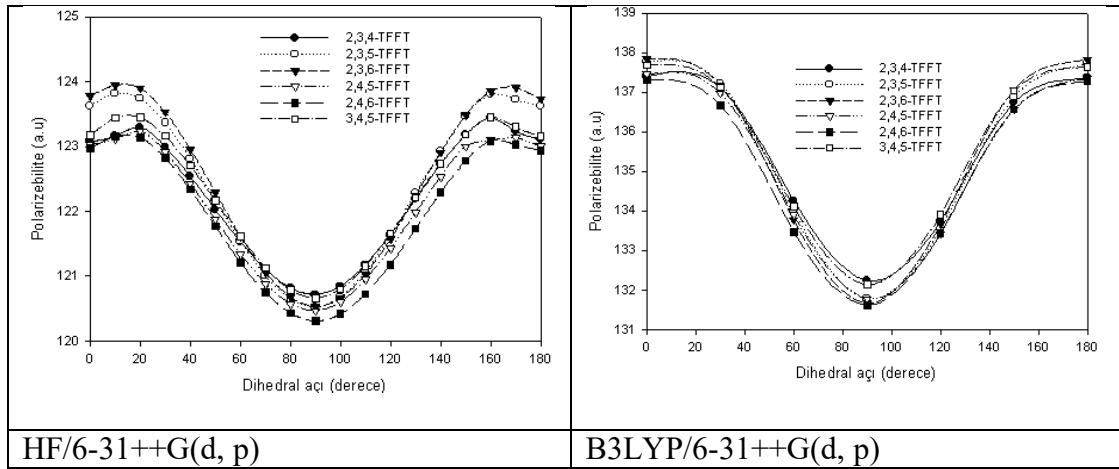
artmakta 90° 'den 180° 'ye kadar ise azalmaktadır.



Şekil 5: 3,4,6-TFFT, 2,4,6-TFFT 3,4,5-TFFT, 4,5,6-TFFT, 3,5,6-TFFT, 2,5,6-TFFT moleküllerin dipol momentlerinin dihedral açığa bağlı olarak değişimi

Çalışmamızda moleküllerin her iki model ile hesaplanan indüklenmiş dipol

momentlerinin dihedral açının fonksiyonu olarak davranışları aynı eğilimdedir



Şekil 6: 2,3,4-TFFT, 2,3,5-TFFT, 2,3,6-TFFT, 2,4,5-TFFT, 2,4,6-TFFT, 3,4,5-TFFT moleküllerin polarizebilite değerlerinin dihedral açığa bağlı olarak değişimi

Bir molekülün polarizebilitesi, molekülün dipol momentinin uygulanan elektrik alana gösterdiği doğrusal tepki olarak tanımlanır. Bu moleküllerin polarizebilite değerlerinin dihedral açığa bağlı olarak

değişimleri HF/6-31++G(d, p) ve B3LYP/6-31++G(d, p) modelleri ile hesaplandı. Hesaplamalarda bütün moleküllerin polarizebilite değerlerinin dihedral açığa göre değişimi aynı

eğilimde olup, moleküllerin bu değerleri ortogonal durumlarında (90°) benzerdir. Çalışmamızda polarizebilite değerlerinin dihedral açığa göre değişimi ile HOMO-LUMO enerji farklarının dihedral açığa göre değişimi arasında ters bir orantı olduğu görüldü. Bu ters orantı literatürdeki çalışmalarla uyum içindedir (Hinchliffe ve Soscun, 1994).

Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada, 3-feniltiyofen molekülünün fenil halkasına bağlı flor atomlarının konumları sistematik olarak değiştirilerek oluşturulan 3-(florofenil)tiyofen türevlerinin yapısal ve elektronik özellikleri HF/6-31++G(d,p) ve B3LYP/6-31++G(d,p) modelleri ile hesaplandı. Bu moleküllerin denge durumları yapısal parametreleri hesaplandıktan sonra moleküllerin elektronik enerjileri, indüklenmiş dipol momentleri, HOMO-LUMO enerji farkları, ve polarizebilite değerleri dihedral açının fonksiyonu olarak

incelendi. Dihedral açının değişimi fenil halkası üzerindeki atomların, tiyofen halkası üzerindeki atomlara göre relatif konumlarını belirler. Flor atomlarının fenil halkası üzerinde konum değişikliği moleküllerin denge durumu dihedral açılarını etkiledikleri görüldü. Moleküllerin her birinin her iki hesaplama modelinde de torsiyon potansiyellerinin iki minimumu olduğu görüldü. Hesaplamalar sonucunda, moleküllerin HOMO-LUMO enerji farklarının dihedral açının fonksiyonu olarak değişimleri, her iki hesaplama modelinde de moleküllerin ortogonal durumda maksimum değere sahip olduklarını gösterdi. Moleküller ortogonal durumda buldukları zaman, düzlemsel konformasyonlarına göre π -elektronlarının delokalizasyonları azaldığı için HOMO-LUMO enerji farkı daha büyük değere sahip olur. Bu durum Jing-Fang ve arkadaşlarının tiyofen-fenil-tiyofen molekülü ile ilgili yapmış

oldukları teorik çalışma ile de uyum içerisindedir (Pan et al., 2002).

KAYNAKLAR

Aleman C, Julia L 1996

Characterization of the Quinoid Structure for the 2,2'-Bithiophene and 2,2',5',2"-Terthiophene Dications. *J Phys Chem*, 100 (35): 14661-14664.

Ando S, Ueda U 2002. Density functional theory calculations of the local spin densities of 3-substituted thiophenes and the oligomerization mechanism of 3-methylsulfanyl thiophene. *Synthetic Metals*, 129: 207–213.

Burroughes JH, Jones CA, Friend RH

1988. New semiconductor device physics in polymer diodes and transistors. *Nature*, 335: 137-141.

Chidichimo G, Liguori A, Longeri M,

Veracini C A 1983. Structure and Internal Rotation in 3-Phentylthiophene Using NMR Spectra of Liquid-Crystalline Solution. *J Magn Reson*, 51: 438-445.

Clark T, Chandrasekhar J, Schleyer

PVR 1983. Efficient diffuse function-augmented basis sets for anion calculations. III. The 3-21+G basis set for first-row elements, Li-F. *J Comp Chem*, 4: 294-301.

Computational Chemistry 3A1640

2005. <http://www.theochem.kth.se/courses/comp-chem/lecture-4.pdf>.

Cramer J C 2004. Essential of

Computational Chemistry, Theories and Models. *John Wiley&Sons*, USA, 100-101.

De Oliveira MA, Dos Santos F, De

Almeida WB 2000. Structure and torsional potential of p-phenylthiophene : a theoretical comparative study. *Phys Chem Chem Phys*, 2: 3373-3380.

Di Bari L, Forte C, Veracini CA,

Zannoni C 1988. An internal order approach to the investigation of intramolecular rotations in liquid crystals by NMR: 3-Phenyl-thiophene in PCH and phase IV. *Chem Phys Lett*, 143(3): 263-

- 269.
- Dill JD, Pople JA 1975.** Self-consistent molecular orbital methods. XV. Extended Gaussian-type basis sets for lithium, beryllium, and boron. *J Chem Phys*, 62: 2921-2923.
- Dodabalapur A, Katz HE 1995.** Organic heterostructure field-effect transistors. *Science*, 269: 1560-1562.
- Ferraris JP, Eissa MM, Brotherston ID, Loveday DC, Moxey AA 1998.** Preparation and electrochemical evaluation of poly (3-phenylthiophene) derivatives: potential materials for electrochemical capacitors. *J Electroanal Chem*, 459: 57-69.
- Foresman JB, Frisch A 1996.** Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Second Edition. Gaussian Inc., Pittsburgh, 276.
- Francel MM, Petro WJ, Hehre WJ, Binkley JS, Gordon MS, DeFrees DJ, Pople JA 1982.** Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements. *J Chem Phys*, 77: 3654-3665.
- Frisch MJ et. al. 1998.** Gaussian 98w Revision A.9 ed. and GaussWiev 2.1; *Gaussian Inc*: Pittsburgh, PA.
- Frisch MJ, Pople JA, Binkley JS 1984.** Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets. *J Chem Phys*, 80: 3265-3269.
- Galasso V, De Alti G 1971.** MO Calculations on the Preferred Conformation and Electronic Structure of Phenyl-Derivatives of Pyrrole, Furan and Thiophene. *Tetrahedron*, 27: 4947-4951.
- Gill PMW, Johnson BG, Pople JA, Frisch MJ 1992.** The performance of the Becke-Lee-Yang-Parr (B-LYP) density functional theory with various basis sets. *Chem Phys Lett*, 197: 499-505.
- Halls JJM, Walsh CA, Greenham NC, Marseglia EA, Friend RH, Moratti SC, Holmes AB 1995.** Efficient photodiodes from interpenetrating polymer Network. *Nature*, 376: 498-500.

- Pan JF, Chua SJ, Huang W 2002.** Conformational analysis (ab initio HF/3-21G*) and optical properties of poly(thiophene-phenylene-thiophene) (PTPT)”, *Chem Phys Lett*, 363: 18–24.
- Hehre WJ, Ditchfield R, Pople JA 1972.** Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. *J Chem Phys*, 56: 2257-2261.
- Hilal R, Abu-Eittah R 1977.** Molecular orbital treatment of the conformations of composite molecules: Phenylthiophenes. *Tetrahedron*, 34(6): 785-789.
- Hinchliffe A, Soscun MHJ 1994.** Ab initio studies of the dipole polarizabilities of conjugated molekules. Part 2. Monocyclic azines. *J Mol Struct*, 304: 109-120.
- Introduction to Theoretical Organic Chemistry 2006.** <http://www.chem.elte.hu/departments/szerves/szerves/oktatas/ea/Perczel/Fund.Theor.Org.Chem.1.5.pdf>
- Kaneto K, Yoshino K, Inuishi, Y 1983.** **Characteristics of Polythiophene Battery.** *Jpn J Appl Phys*, 22(9): 567-568.
- Kaneto K, Ura S, Yoshino K, Inuishi Y 1984.** **Optical and Electrical Properties of Electrochemically Doped n- and p-Type Polythiophenes.** *J Appl Phys* 23(3): 189-191.
- Koch W, Holthousen MC 2001.** A Chemist Guide to Density Functional Theory. *Wiley-VCH*, 176-177
- Krishnam R, Binkley JS, Seeger R, Pople JA 1980.** Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *J Chem Phys*, 72: 650-654.
- Naudin E, Dabo P, Guay D, Bélanger D 2002.** X-ray photoelectron spectroscopy studies of the electrochemically n-doped state of a conducting polymer. *Synth Metals*, 132: 71–79.

- Peng C, Ayala PY, Schlegel HB, Frisch MJ 1996.** Using Redundant Internal Coordinates to Optimize Equilibrium Geometries and Transition States. *J Comp Chem*, 17: 49-56.
- Pokhodenko VD, Krylov VA, Konoshchuk NV 1999.** Effect of the electrolyte nature on the electrochemical doping of poly-3-phenylthiophene. *Synthetic Metals*, 99: 91–95.
- Roncali J 1992.** Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications. *Chem Rev*, 92(4): 711-738.
- Roncali J 1997.** Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear-Conjugated Systems. *Chem Rev*, 97(1): 173-206.
- Rudge A, Raistrick I, Gottesfeld S, Ferraris JP 1994.** Conducting Polymers as Active Materials in Electrochemical Capacitors. *J Power Sources*, 47: 89-107.
- Simons J 2003.** An Introduction to Theoretical Chemistry. Cambridge, Utah, 188-191.
- Specifying the geometry of molecules 2005.** http://chemweb.ucc.ie/courses/RPB/CM3109/09_06_L2.doc.
- Veszpremi T, Feher M 1999.** Quantum Chemistry: Fundamentals to Applications. Kluwer Academic, New York, 76-195.
- Zhang Z, Shi G 2004. Electrochemical polymerization of 3-phenyl thiophene. *J Electroanal Chem*, 569: 197–202.